

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



Estudo morfológico e cinético de nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub> obtidos a partir da mistura no estado fundido ou por método sol-gel *in situ*

Rodrigo Pinheiro da Silva

TESE DE DOUTORADO

Porto Alegre, 2013

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



RODRIGO PINHEIRO DA SILVA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção  
do grau de Doutor em Ciência dos Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Porto Alegre, junho de 2013.

O trabalho descrito na presente tese foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio grande do Sul, no período compreendido entre maio/2009 e abril/2013, sob orientação do Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira.

#### Comissão Examinadora

Esta tese foi considerada adequada para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais pela seguinte comissão examinadora:

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto (UFSCar) Profa.

Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo (Braskem)

Profa. Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi (PPGCIMAT/UFRGS)

Profa. Dra. Naira Maria Balzaretta (PPGCIMAT/UFRGS)

Dedico minha tese a Deus, família e meu amado filho.

*“A vida se desenvolve onde há luz, e não na escuridão. Seja sempre alegre, mesmo nas dificuldades. Estudando e trabalhando com alegria, você progredirá cada vez mais. O progresso alcançado suscitará mais alegria e lhe possibilitará mais sucesso. Aquilo que você deseja e que realmente é necessário para você, já está em suas mãos no mundo espiritual. Justamente porque, por intuição, você sente vontade de concretizá-lo. Por isso, disse Jesus: Vosso Pai sabe o que vos é necessário, antes de vós pedirdes”.*

*Seicho Taniguchi*

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar a Deus, por me dar forças para eu conseguir chegar até aqui.

Meus pais e minha avó pela compreensão, apoio e paciência.

Ao meu lindo filho que veio ao mundo para alegrar ainda mais minha vida.

Ao Prof. Ricardo Oliveira pela orientação e amizade.

Aos colegas e amigos em especial Vinicius Pistor, Cesar Pedrini, Julio Vaghetti, Felipe e Heitor Ornaghi e Paulo Ricardo pela ajuda de seus grandes conhecimentos.

Aos colegas do K208A e K212 também pela ajuda de seus conhecimentos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão desse trabalho.

Um grande abraço e um sincero obrigado.

## **ARTIGOS SUBMETIDOS**

- Isothermal Crystallization and Morphology of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites – Polymer Testing
- Isothermal Crystallization Kinetics and Morphology of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites using titanium n-butoxide precursor – Polymer Composites

## **TRABALHOS EM CONGRESSO**

- PP/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites: *In situ* generation x conventional process. XI Encontro da SBPMAT, 2012, Florianopolis - SC.
- Nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>: Cinética de Degradação não Isotérmica. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013. Florianopolis – SC

## SUMÁRIO

ARTIGOS SUBMETIDOS .....	vi
RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	x
LISTA DE FIGURAS .....	xi
LISTA DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE EQUAÇÕES .....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	xv
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	4
2.1 Gerais .....	4
2.1 Específicos .....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Nanocompósitos de $TiO_2$ .....	5
3.2 Nanocompósitos de $PP/TiO_2$ .....	7
3.3 Geração do $TiO_2$ pelo processo sol-gel <i>in situ</i> .....	9
3.4 Cinética de cristalização .....	11
3.5 Cinética de Degradação .....	13
4 PARTE EXPERIMENTAL .....	17
4.1 Materiais .....	17
4.2 Obtenção dos nanocompósitos .....	17
4.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	20
4.4 Cinética de conversão do $Ti(OBu)_4$ .....	21
4.5 Difração de Raios X (DRX) .....	22
4.6 Análise termogravimétrica/Infravermelho (SDT/FTIR) .....	22
4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	22
4.8 Análise termogravimétrica (TGA) .....	23
4.9 Cinética de degradação não isotérmica .....	23
4.10 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	24
4.11 Cinética de cristalização isotérmica .....	25
4.12 Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP) .....	26
4.13 Calorimetria Diferencial Exploratória com fotocalorimetria (DSC-PCA) .....	26
4.14 Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	26

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
5.1 Cinética de Reação do $Ti(OBu)_4$ em $TiO_2$ .....	28
5.2 Avaliação Morfológica .....	34
5.3 Degradação Térmica .....	38
5.4 Cinética de degradação não isotérmica .....	44
5.5 Comportamento de Fusão e Cristalização .....	49
5.6 Cinética de cristalização isotérmica.....	52
5.7 Estrutura cristalina do PP e nanocompósitos .....	61
5.8 Cinética de cristalização por Microscopia óptica de Luz polarizada.....	65
5.9 Avaliação de absorção da radiação UV.....	71
5.10 Comportamento Viscoelástico .....	74
6 CONCLUSÃO.....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80

## RESUMO

Este trabalho investigou a influência do TiO<sub>2</sub> em diferentes concentrações pelo processo convencional e sol-gel *in situ*. Essa avaliação foi baseada no efeito do TiO<sub>2</sub> na cinéticas de formação do TiO<sub>2</sub> a partir do precursor tetrabutóxido de titânio Ti(OBu)<sub>4</sub>, análises térmicas de degradação e cristalização, microscopia óptica de luz polarizada, morfologias, grau de cristalinidade por difração de raios-X, fotocalorimetria, comportamento viscoelástico, visando novos métodos e aplicações na indústria.

Na cinética de conversão ficou evidenciado que para 10 min e 250°C o rendimento da reação foi maior. Na cinética de degradação o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 demonstrou ter a maior estabilidade térmica. O ajuste linear a partir do modelo de FWO permitiu calcular a energia de ativação para entender o mecanismo de degradação e o método foi satisfatório onde os valores de  $\alpha$  demonstraram um  $R^2$  de aproximadamente 0,998. A energia de ativação apresentou variações por causa da dispersão das nanopartículas e diferentes mecanismos de degradação. Para os dois sistemas estudados a adição das nanopartículas aumentaram a temperatura de cristalização e grau de cristalinidade pelo efeito nucleante. A nucleação e o crescimento dos cristais também foram afetados, como apontados no DSC e MOLP.

Pode ser demonstrado por TEM que o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 pode dispersar melhor a nanocarga quando comparado aos outros nanocompósitos. Na MOLP ficou evidenciado que a presença de TiO<sub>2</sub> provocou a formação de mais sítios de nucleação e um crescimento heterogêneo de cristais quando comparado ao PP puro. Tanto o PP puro quanto os nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas apresentaram os mesmos picos nos mesmos  $2\theta$  identificando então, os mesmos planos cristalinos, sem mudança no polimorfismo, mas heterogeneidade no tamanho dos cristais foi identificada. O aumento da rigidez nos nanocompósitos foi mais pronunciado acima de 100°C e na  $T_g$  houve uma queda para o sistema sol-gel *in situ* quando comparado ao PP puro. Com a adição de TiO<sub>2</sub> os nanocompósitos para os dois sistemas apresentaram maior fluxo de calor com incidência da radiação UV sendo mais significativo para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 pelo TiO<sub>2</sub> apresentar maior difusividade térmica em relação ao PP.

**Palavras chaves:** polipropileno, tetrabutóxido de titânio, morfologia, cristalização, cinética, Avrami.

## ABSTRACT

This work aimed to investigate the influence of TiO<sub>2</sub> in several concentrations by conventional and sol-gel *in situ* process. This evaluation was based on the formation kinetics of TiO<sub>2</sub> from titanium tetrabutoxide (Ti(OBu)<sub>4</sub>) precursor, degradation and crystallization thermal analysis, polarized optical light microscopy, transmission electronic morphology and degree of crystallinity by X-ray diffraction, photocalorimetry, viscoelastic behavior, looking for new methods and applications in industry.

In the conversion kinetics was shown that for 10 min and 250°C, the reaction yield was higher. In the degradation kinetics of the nanocomposite of PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 proved to have the highest thermal stability. The linear fit from FWO model allowed us to calculate the activation energy to understand the degradation mechanism and the method was satisfactory where the values of  $\alpha$  showed R<sup>2</sup> of approximately 0,998. The activation energy was varied because of the dispersion of nanoparticles and different degradation mechanisms. For the two systems studied the addition of nanoparticles increased the crystallization temperature and degree of crystallinity by nucleating effect. The nucleation and crystal growth were also affected, as indicated in the DSC and MOLP.

It can be shown by TEM that the nanocomposite of PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 could disperse better when compared to other nanocomposites. In MOLP evidenced that the presence of TiO<sub>2</sub> caused the formation of more nucleation sites and heterogeneous crystal growth when compared to pure PP. Both the pure PP and nanocomposite obtained by two systems showed the same peaks at 2 $\theta$  with the same crystal planes, without changing the polymorphism, but heterogeneity in size of the crystals was identified. The increased stiffness in the nanocomposites was more pronounced above 100°C and there was a decrease in the  $T_g$  for the sol-gel *in situ* system when compared to pure PP. With the addition of TiO<sub>2</sub> the nanocomposites for both systems had higher heat flux to UV radiation incidence being more significant for the nanocomposite of PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 by TiO<sub>2</sub> present at greater thermal diffusivity compared to PP.

**Keywords:** polypropylene, titanium tetrabutoxide, morphology, crystallization, kinetics, Avrami.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da evolução do crescimento do cristal. Adaptado de Yang <sup>62</sup> .....	11
Figura 2. Métodos de obtenção dos nanocompósitos: (a) processo convencional e (b) processo sol-gel <i>in situ</i> . .....	19
Figura 3. Reações de hidrólise e condensação para formação das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . .....	28
Figura 4. Espectro de Infravermelho para o tetrabutóxido de titânio (a) espectro de 4000 à 500 e (b) espectro de 1600 à 600. ....	29
Figura 5. Evolução da área no espectro de FTIR referente ao grupo butanol para: (a) PP/Ti(OBu) <sub>4</sub> 175, (b) PP/Ti(OBu) <sub>4</sub> 210 e (c) PP/Ti(OBu) <sub>4</sub> 250 na proporção de 70/30 de PP/Ti(OBu) <sub>4</sub> durante 10 min na câmara de mistura tipo Haake.....	30
Figura 6. Linearização dos dados experimentais da reação de primeira ordem de hidrólise e condensação do PP/Ti(OBu) <sub>4</sub> 175, PP/Ti(OBu) <sub>4</sub> 210 e PP/Ti(OBu) <sub>4</sub> 250 na proporção de 70/30. ....	31
Figura 7. Análise de DRX para as amostras de TiO <sub>2</sub> puro e calcinadas.....	32
Figura 8. SDT/FTIR para os nanocompósitos de PP/TiO <sub>2</sub> b1,5 e PP/TiO <sub>2</sub> b6: (a) SDT dos nanocompósitos e (b) FTIR do buteno. ....	33
Figura 9. Morfologia de MET: (a) PP/TiO <sub>2</sub> c1, (b) maior magnificação, (c) PP/TiO <sub>2</sub> c2, (d) maior magnificação, (e) PP/TiO <sub>2</sub> c6 e (f) maior magnificação. ....	35
Figura 10. Morfologia de MET: (a) PP/TiO <sub>2</sub> b1,5 (b) maior magnificação, (c) PP/TiO <sub>2</sub> b2,5 (d) maior magnificação, (e) PP/TiO <sub>2</sub> b6 e (f) maior magnificação.....	36
Figura 11. Termograma de TGA das massas relativas e DTG para o PP puro e nanocompósitos de PP/TiO <sub>2</sub> c1, PP/TiO <sub>2</sub> c2 e PP/TiO <sub>2</sub> c6: (a) massa relativa, (b) DTG. ....	39
Figura 12. Termograma de TGA das massas relativas e DTG para o PP puro e nanocompósitos de PP/TiO <sub>2</sub> b1,5 PP/TiO <sub>2</sub> b2,5 e PP/TiO <sub>2</sub> b6: (a) massa relativa (b) DTG. ....	41
Figura 13. Grau de conversão para: (a) PP puro, (b) PP/TiO <sub>2</sub> c6 e (c) PP/TiO <sub>2</sub> b6. ....	44
Figura 14. Logβ em função de 1/T(10 <sup>-3</sup> ) K <sup>-1</sup> para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas: (a) PP puro, (b) PP/TiO <sub>2</sub> c6 e (C) PP/TiO <sub>2</sub> b6. As linhas tracejadas representam o ajuste linear dos dados. ....	47
Figura 15. Energia de ativação para o PP puro e nanocompósitos: (a) sistema convencional e (b) sol-gel <i>in situ</i> .....	48

Figura 16. Termogramas de DSC para o PP puro e nanocompósitos para os dois sistemas: (a) fusão do segundo aquecimento e (b) cristalização. ....	51
Figura 17. Curvas de cristalização isoterma para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas: (a) PP puro, (b) PP/TiO <sub>2</sub> c6, (c) PP/TiO <sub>2</sub> b6. ....	53
Figura 18. Cristalinidade Relativa para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas: (a) PP puro, (b) PP/TiO <sub>2</sub> c6, (c) PP/TiO <sub>2</sub> b6. ....	54
Figura 19. $\ln[-\ln(1-X_c)]$ em função de $\ln t$ para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas: (a) PP puro, (b) PP/TiO <sub>2</sub> c6, (c) PP/TiO <sub>2</sub> b6. As linhas tracejadas representam o ajuste linear dos dados. ....	57
Figura 20. DRX para: (a) PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas e (b) TiO <sub>2</sub> produzido no sistema sol-gel <i>in situ</i> . ....	62
Figura 21. Deconvolução por DRX através de ajustes com equações Lorentzianas para os picos de cristalização e Gaussinas para as frações amorfas para o PP puro. ....	64
Figura 22. Micrografia de microscopia óptica de luz polarizada para o PP puro: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min. ....	65
Figura 23. Micrografia de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO <sub>2</sub> c1: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min. ....	66
Figura 24. Micrografia de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO <sub>2</sub> c2: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min. ....	66
Figura 25. Micrografia de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO <sub>2</sub> c6: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min. ....	67
Figura 26. Micrografia de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO <sub>2</sub> b1,5: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min. ....	67
Figura 27. Micrografia de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO <sub>2</sub> b2,5: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min. ....	68
Figura 28. Micrografia de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO <sub>2</sub> b6: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min. ....	68
Figura 29. Curvas de fotocalorimetria de DSC-PCA, do PP puro e dos nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas sob exposição ao UV por 6,5 min. ....	72
Figura 30. Mecanismo de hidrofiliçidade do TiO <sub>2</sub> . Adaptado de Madaeni. <sup>157</sup> ....	73
Figura 31. (a) Módulo elástico ( $E'$ ) e (b) $\text{Tan}\delta$ do PP puro e nanocompósitos para os dois sistemas, convencional e sol-gel <i>in situ</i> . ....	75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de $k_r$ e $E_a$ referentes a conversão de $Ti(OBu)_4$ em $TiO_2$ obtidos em diferentes temperaturas.....	31
Tabela 2. Temperaturas $T_{onset}$ , $T_{endset}$ e $T_{max}$ para PP puro e nanocompósitos de PP/ $TiO_2c1$ , PP/ $TiO_2c2$ e PP/ $TiO_2c6$ . ....	39
Tabela 3. 1ª perda de massa e massa residual do PP puro e nanocompósitos PP/ $TiO_2c1$ , PP/ $TiO_2c2$ e PP/ $TiO_2c6$ . ....	40
Tabela 4. Temperaturas $T_{onset}$ , $T_{endset}$ e $T_{max}$ para PP puro e nanocompósitos de PP/ $TiO_2b1,5$ , PP/ $TiO_2b2,5$ e PP/ $TiO_2b6$ , para o segundo estágio de perda de massa....	42
Tabela 5. 1ª, 2ª perda de massa e massa residual do PP puro e nanocompósitos PP/ $TiO_2b1,5$ , PP/ $TiO_2b2,5$ , PP/ $TiO_2b6$ . ....	43
Tabela 6. $T_m$ , $T_c$ , $\chi_c$ , $\Delta H_m$ e $\Delta H_c$ para o PP puro e os nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas.....	52
Tabela 7. $T_c$ , $n$ , $k_c$ , $t_{1/2}$ e $R^2$ para o PP puro e os nanocompósitos para o sistema convencional.....	58
Tabela 8. $T_c$ , $n$ , $k_c$ , $t_{1/2}$ e $R^2$ para o PP puro e os nanocompósitos para o sistema sol-gel <i>in situ</i> . ....	59
Tabela 9. Valores da $E_{ac}$ para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas. ..	60
Tabela 10. $\chi_{cx}$ para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas.....	64
Tabela 11. Fluxo máximo de calor absorvido por cada amostra. ....	73
Tabela 12. Valores de módulo elástico ( $E'$ ), $\tan\delta$ e $T_g$ para o PP puro e nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas.....	77

## LISTA DE EQUAÇÕES

$$p = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) 100 \quad (1)$$

$$A_t = A_0 \exp -k_r t \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = k_r t \quad (3)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_{ar}}{RT}\right) \quad (4)$$

$$b = E_{ar}/R \quad (5)$$

$$\chi_{cx} = I_c/(I_a + I_c) \times 100 \quad (6)$$

$$d\alpha/dt = k_d f(\alpha) \quad (7)$$

$$\alpha = (W_0 - W_t/W_0 - W_f) \quad (8)$$

$$d\alpha/dt = A \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right) f(\alpha) \quad (9)$$

$$\beta\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right) f(\alpha) \quad (10)$$

$$\chi_{cd} = \Delta H_f / (\Delta H_{100\%} \times \Delta H_f^0) \times 100 \quad (11)$$

$$X_c = 1 - \exp(-k_c t^n) \quad (12)$$

$$\ln[-\ln(1 - X_c)] = \log k_c + n \log t \quad (13)$$

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad (14)$$

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PP = polipropileno  
UV = ultravioleta  
TiO<sub>2</sub> = dióxido de titânio  
Ti(OBu)<sub>4</sub> = tetrabutóxido de titânio  
SiO<sub>2</sub> = óxido de sílica  
MnO = óxido de magnésio  
CdS = sulfeto de cádmio  
CdSe = seleneto de cádmio  
ZnO = óxido de zinco  
PVC = poli(cloreto de vinila)  
PMMA = poli(metilmetacrilato)  
 $T_g$  = temperatura de transição vítrea  
CaO = óxido de cálcio  
PET = poli(etileno tereftalato)  
PS = poliestireno  
AlCl<sub>3</sub> = cloreto de alumínio  
pH = potencial hidrogeniônico  
TiCl<sub>4</sub> = tetracloreto de titânio  
(Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) = sulfato de titânio  
(Ti(OBu)<sub>4</sub>) = tetrabutóxido de titânio  
(Ti(OEt)<sub>4</sub>) = etóxido de titânio  
(Ti(iPro)<sub>4</sub>) = isopropóxido de titânio  
FWO = Flynn-Wall-Ozawa  
 $E_{ar}$  = Energia de ativação da reação  
 $E_{ad}$  = Energia de ativação de degradação  
 $E_{ac}$  = Energia de ativação de cristalização  
 $k_r$  = constante da velocidade de reação  
 $k_d$  = constante da velocidade de degradação  
 $k_c$  = constante da velocidade de cristalização  
 $\Delta H_c$  = entalpia de cristalização  
 $\Delta H_f$  = entalpia de fusão  
 $\chi_c$  = grau de cristalinidade

$T_f$  = temperatura de fusão  
 $T_c$  = temperatura de cristalização  
PA = Poliamida  
TGA = Análise termogravimétrica  
PHB = poli(hidróxido butirato)  
PEAD = Poli etileno de alta densidade  
 $L/D$  = razão comprimento diâmetro  
 $k$  = constante da velocidade  
 $E_a$  = energia de ativação  
 $n$  = forma do cristal  
FTIR = Infravermelho por Transformada de Fourier  
ATR = Refletância Total Atenuada  
SDT = Análise Térmica Simultânea  
DRX = Difração de Raios X  
MET = Microscopia eletrônica de transmissão  
DSC = Calorimetria Diferencial Exploratória  
PCA = Fotocalorimetria  
MOLP = Microscopia Ótica de Luz Polarizada  
DMTA = Análise Termo-Dinâmico-Mecânica  
 $\tau$  = tensão  
 $\varepsilon$  = deformação  
PLA = Poli(acido láctico)  
POSS = oligômero poliédrico silsesquioxano  
 $V_f$  = volume livre  
 $E'$  = módulo elástico  
 $\tan\delta$  = tan delta

## 1 INTRODUÇÃO

A busca pela melhora das propriedades dos materiais poliméricos vem sendo muito estudada tanto por pesquisadores das indústrias quanto de universidades. Os polímeros puros de modo geral, apresentam propriedades que muitas vezes não atendem às especificações técnicas e para que possam substituir outros materiais, exigem-se maiores resistência mecânica, térmica, química em geral em especial a ácidos e bases. Essas propriedades finais dos polímeros podem ser aprimoradas através da adição de nanocargas em quantidades adequadas. Assim, os nanocompósitos poliméricos podem ser definidos como uma mistura constituída de uma matriz polimérica e uma nanocarga de reforço, como nanotubos de carbono, argilas, partículas inorgânicas do tipo óxidos metálicos.<sup>1-5</sup>

Nesta área, uma grande atenção também tem sido dada aos materiais nanocompósitos orgânico-inorgânicos. Geralmente, as nanopartículas podem promover alterações significativas nas propriedades quando comparado aos compósitos convencionais. Essas partículas nanométricas possuem tendência de se aglomerar e isso depende do balanço de forças eletrostáticas e de van der Waals. As interações entre as nanocargas e os polímeros são dificultadas quando as nanocargas utilizadas apresentem superfícies polares aliadas a elevados valores de área de superfície específica e são incorporadas a polímeros que apresentem características apolares. As nanopartículas aglomerando podem facilitar o processo de degradação dos nanocompósitos. Para superar este problema, agentes dispersantes e de acoplamento são utilizados, mas diminuição da resistência ao impacto, devido à rigidez do material inorgânico é outro problema geralmente encontrado. Pesquisadores usam materiais elastoméricos para aumentar a resistência ao impacto dos nanocompósitos.<sup>5-8</sup>

Existe uma grande busca para aumentar a eficiência de reforço dos nanocompósitos, através da otimização das variáveis de processamento por extrusão e no subsequente processo de moldagem por injeção em produtos acabados. Além disto, a busca pela melhora da adesão interfacial polímero/reforço com tratamento superficial através de agentes de molhamento, acoplamento interfacial e por adição de compatibilizantes interfaciais, tem sido um alvo constante de muitas pesquisas. Apesar de todos os avanços, o problema é ainda bastante complexo. Uma mesma carga nanométrica nunca será inteiramente homogênea, pois variações na sua constituição química, distribuição granulométrica, sua relação de aspecto, dentre outros parâmetros,

sempre estarão presentes.<sup>9-11</sup> Tendo-se em mente os aspectos discutidos, as técnicas de produção de nanocompósitos também devem ser aprimoradas para apresentar um grau de previsibilidade das propriedades de um dado nanocompósito.<sup>12-16</sup>

As poliolefinas são de longe as matrizes poliméricas mais utilizadas para a produção de nanocompósitos. Dentre elas, o polipropileno (PP) é um material que possui uma grande faixa de aplicações em: embalagens de alimentos, na área médica, na linha automobilística, na construção civil e em outros setores da indústria. O PP apresenta uma boa processabilidade, propriedades mecânicas adequadas, ótima reciclabilidade e principalmente baixo custo.<sup>17-19</sup> O PP tem algumas limitações quando usado como um material de engenharia, como fragilidade à baixa temperatura, sensibilidade ao calor, radiação ultravioleta (UV) e oxidação, fazendo com que se torne quebradiço. O PP tem átomos de carbono terciário e é conhecido por ser muito vulnerável à degradação oxidativa a partir da liberação de radicais livres que levam à cisão das cadeias.<sup>20</sup>

As cargas comumente utilizadas no PP são talco, carbonato de cálcio, argila, diatomitas, entre outras, mas o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) nanométrico vem se mostrando uma importante nanocarga na produção de novos materiais com um aumento significativo de propriedades finais.<sup>11, 16, 20-22</sup> O  $\text{TiO}_2$  começou a ser comercializado em 1923 e pode ser obtido a partir de uma variedade de minérios. O  $\text{TiO}_2$  possui três fases: rutilo e anatase de estrutura cristalina tetragonal, e a bruquita de estrutura cristalina ortorrômbica, sendo as duas primeiras as mais encontradas na natureza. Entretanto, a forma rutilo é a fase mais estável a altas temperaturas, enquanto a forma anatase estável apenas a baixas temperaturas.<sup>23</sup>

Atualmente nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$  tem sido largamente utilizado por aumentar a resistência do polímero a radiação UV sem apresentar o caráter de toxidez dos aditivos orgânicos.<sup>24</sup> O  $\text{TiO}_2$  é extensivamente utilizado para pigmentação de materiais poliméricos.<sup>25</sup> Além disto o  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor, estudado tanto dopado quanto puro, especialmente quando apresenta estrutura cristalina do tipo anatase. Isto se deve à variedade de aplicações, como em sensores de gases, em guias de onda e células solares.<sup>26-28</sup> O  $\text{TiO}_2$  também pode ser utilizado como retardante de chama, antioxidante, que pode contribuir para o aumento da estabilidade térmica de polímeros.<sup>29</sup>

Observa-se na literatura que o estudo de  $\text{TiO}_2$  nanométrico incorporado ao PP visando melhorias nos métodos de preparação, obtenção dos nanocompósitos, propriedades mecânicas e térmicas é ainda pouco estudado. Com isso, ainda existe a

necessidade de uma maior exploração de suas potencialidades e da otimização tanto de métodos de preparação, condições de processamento, quanto de suas propriedades finais.<sup>11, 16, 20, 25, 30-32</sup>

O parâmetro mais importante para controlar as propriedades dos nanocompósitos está na boa dispersão das nanopartículas, pois adequadamente dispersas em uma pequena fração em massa, podem alterar drasticamente determinadas propriedades. Então, um novo método tem sido utilizado para tentar vencer estes problemas, o qual consiste em sintetizar partículas inorgânicas *in situ* na matriz polimérica usando o método sol-gel. O processo sol-gel *in situ* consiste em uma reação de hidrólise de um precursor inorgânico (metal alcóxido) seguido de uma reação de condensação na presença de uma matriz polimérica fundida, levando à formação de uma rede polimérica inorgânica *in situ*. O grau de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica depende das condições do processo sol-gel, da natureza do metal alcóxido e dos parâmetros do processo.<sup>33, 34</sup>

Neste contexto, a presente proposta visa estudar dois processos de incorporação do TiO<sub>2</sub> para obtenção do nanocompósitos de PP. O primeiro processo é o processo convencional de produção de nanocompósitos pela mistura no estado fundido e o segundo, é um método de produção de nanocompósitos conhecido como sol-gel *in situ*.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Gerais

O presente trabalho pretende estudar duas diferentes rotas de incorporação do  $\text{TiO}_2$  e diferentes concentrações para a obtenção dos nanocompósitos de PP/ $\text{TiO}_2$ . Um dos processos é a obtenção dos nanocompósitos pela mistura no estado fundido e o segundo processo é um método de produção de nanocompósitos conhecido como sol-gel *in situ*.

### 2.1 Específicos

Tem-se como objetivos específicos a obtenção de nanocompósitos de PP/ $\text{TiO}_2$  com aumento das propriedades térmicas, tais como: estabilidade térmica,  $\chi_c$  e resistência do PP a radiação UV para ter a oportunidade de direcionar este polímero em outras aplicações que hoje são limitadas. Demonstrar que o processo de obtenção dos nanocompósitos pelo método sol-gel *in situ* além de se obter uma morfologia mais dispersa pode ser produzido em escala industrial. Para atingir esses objetivos serão preparados os nanocompósitos de PP/ $\text{TiO}_2$  através da mistura no estado fundido e pelo método sol-gel *in situ*, a partir do precursor orgânico de  $(\text{Ti}(\text{OBu})_4)$ . Esses métodos serão comparados desmontando o melhor sistema e possibilidade de aplicação na indústria. Com isso pretende-se:

- Avaliar o efeito das variáveis de processamento na cinética de conversão do precursor  $(\text{Ti}(\text{OBu})_4)$  em  $\text{TiO}_2$ ;
- Identificar as estruturas cristalinas dos nanocompósitos;
- Comparar as morfologias de microscopia eletrônica de transmissão;
- Analisar a influência das nanopartículas na estabilidade térmica e cristalização do PP a partir de estudos cinéticos;
- Comparar as morfologias de MOLP dos dois sistemas avaliando o efeito das nanopartículas no processo de nucleação e crescimento dos cristais de PP;
- Analisar o efeito da radiação UV nos nanocompósitos;
- Analisar a influência das nanopartículas no comportamento viscoelástico nos nanocompósitos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Nanocompósitos de $TiO_2$

Os nanocompósitos poliméricos tem um grande atrativo, pois combinam as propriedades do polímero (flexibilidade, leveza, fácil processabilidade) com as propriedades das nanocargas inorgânicas (resistência mecânica, química, estabilidade térmica). Os materiais nanocompósitos obtidos por mistura do fundido tem sido muito estudados.<sup>35</sup> Neste caso, o processamento pela mistura do fundido tem uma importante influência sobre a natureza e propriedades dos materiais nanocompósitos. No entanto, a pobre compatibilidade das nanopartículas hidrofílicas e as matrizes poliméricas convencionais hidrofóbicas, como as poliolefinas, acabam levando a formação de partículas aglomeradas. Agentes de acoplamento vêm sendo utilizados para melhorar a adesão entre o polímero e a nanocarga, sendo que sob essas condições pode-se ter uma redução no tamanho das partículas para  $< 50nm$ .<sup>30, 35</sup>

Atualmente, o uso cada vez maior de polímeros em aplicações variadas resulta em uma procura contínua de melhorias de suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, barreira ou até mesmo para redução de custos, de modo a suportar condições cada vez mais rigorosas. A redução em sua propensão a entrar em combustão ou queima de forma eficiente é igualmente importante, uma vez que os polímeros compreendem um percentual de incêndios em residências, ambientes comerciais e transportes. Os nanocompósitos são uma classe de materiais na qual pelo menos uma dimensão da partícula dispersa esteja na escala nanométrica. A modificação dos materiais poliméricos pela adição das nanocargas traz essa mudança em função da grande área superficial e conseqüentemente, uma larga interface entre a matriz polimérica e a nanocarga.<sup>6, 7, 17, 36-38</sup>

Os materiais inorgânicos como metais e óxidos metálicos tem atraído uma grande atenção, pelo fato desses materiais possuírem grande capacidade de suportar condições severas de processo, diferente de um polímero convencional. Há um grande interesse no desenvolvimento de nanocompósitos consistindo em polímeros e nanopartículas de  $TiO_2$  ou sílica amorfa ( $SiO_2$ ). O tamanho das partículas de titânia desempenha um papel importante no comportamento físico-químico do material, porque

a área superficial específica, a estabilidade química e a reatividade química são todos altamente correlacionados com o tamanho das partículas.<sup>11, 28</sup>

O  $\text{TiO}_2$  tem sido um dos mais promissores materiais na área de aplicações fotocatalíticas pelo forte poder oxidante. Também tem grandes aplicações na área de absorventes, filtros, revestimentos, fotocondutores e materiais dielétricos.<sup>39, 40</sup> O desenvolvimento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , devido à sua grande área superficial, proporciona a oportunidade de explorar melhor esse óxido metálico nas propriedades ópticas, elétricas, químicas e uso em fibras sintéticas. A nanoescala do  $\text{TiO}_2$  promove maior resistência a radiação UV pelo espalhamento dos raios através do seu elevado índice de refração e/ou por absorção desses raios devido à sua semicondutividade e também possui benefício na atividade antibactericida a partir da fotocatalise. Aumentando a área interfacial entre a matriz polimérica e as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tende a aumentar eficientemente essa fotocatalise e conseqüentemente a atividade antibactericida.<sup>27</sup> Para melhorar ainda mais as características do  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e óxido de manganês ( $\text{MnO}$ ) vem sendo incorporados como fase dispersa, uma vez que, o componente apresenta um papel de controle na atividade catalítica e índices de refração. Síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  incorporadas na estrutura das argilas podem minimizar a formação de agregados macroscópicos dessas partículas fotoativas que tendem a levar a um aumento na sua eficiência.<sup>27, 41-46</sup>

Além disto, recobrimentos de filmes de  $\text{TiO}_2$  tem sido utilizado em espelhos de automóveis, película para janelas e azulejos, substâncias com potenciais para conversão de energia solar em energia elétrica e para purificação ambiental. Poluentes orgânicos podem ser removidos de forma eficiente a partir do ar ativado pela radiação UV através do método de oxidação fotocatalítica. Este método no qual volatiliza os poluentes orgânicos, como bactérias, que reagem sobre a superfície irradiada, também foi identificado como promissora tecnologia de redução da poluição. Por exemplo, pinturas contendo pigmentos fotocatalíticos podem catalisar por oxidação dos compostos orgânicos, embora sua eficiência ainda precise ser mais avaliada.<sup>33, 47</sup> O uso de revestimentos fotoativos na despoluição e autolimpeza de superfícies externas de edifícios tais como, janelas de vidro, cimento, etc, também tem sido extensivamente estudados que já estão sendo incorporados em vários produtos comerciais. Em cada uma destas aplicações, as partículas fotocatalíticas, geralmente  $\text{TiO}_2$ , são utilizadas em materiais que podem ser usados para superfícies na construção civil, purificador de ar, resistindo ao envelhecimento ambiental e abrasão mecânica.<sup>42, 48</sup>

Células solares à base de polímeros tem se tornado um assunto de grande interesse devido ao seu baixo custo de produção e possibilidade de fabricação em grande escala desses dispositivos. A pesquisa neste campo tem sido essencialmente envolvendo um polímero e as nanocargas inorgânicas que permitem a combinação das propriedades optoeletrônicas do polímero e a condutividade de partículas inorgânicas. Trabalhos recentes têm mostrado a eficiência dos nanocristais como sulfeto de cádmio (CdS), seleneto de cádmio (CdSe), óxido de zinco (ZnO) e  $\text{TiO}_2$  em dispositivos fotovoltaicos de células solares. No caso específico de  $\text{TiO}_2$  em nanocompósitos poliméricos, a fotocorrente é controlada pelo fotogenerador de excitação no polímero de transferência de carga, enquanto o semicondutor  $\text{TiO}_2$  permite o transporte.<sup>25, 49</sup>

Fa e colaboradores<sup>50</sup> investigaram a fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  nos nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC) com e sem a presença de perclorato de ferro II para aumentar a atividade fotocatalítica. Os autores demonstraram que a presença do perclorato de ferro II realmente acelerou esse processo quando comparado ao PVC puro e ao nanocompósito sem a presença do ácido.

Hamming e coautores<sup>51</sup> estudaram o grau de dispersão das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) e relacionaram com as propriedades térmicas, termo-mecânicas e morfológicas. Os autores constataram um aumento do módulo elástico com o aumento da concentração das nanopartículas, mas o aumento para a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) só foi constatada com o  $\text{TiO}_2$  modificado com uma proteína de mexilhões marinhos para melhorar adesão interfacial, pois com a adição das nanopartículas sem a modificação a  $T_g$  foi sendo reduzida.

### 3.2 Nanocompósitos de PP/ $\text{TiO}_2$

O uso de PP e partículas inorgânicas é um dos métodos de modificação de polímero para aplicações em diferentes áreas. As fibras têxteis têm sido desenvolvidas para melhorar as propriedades físicas do polímero, logo, estudos de modificação dessas fibras em tecidos poliméricos pela incorporação de nanopartículas têm sido explorados. De modo geral, dois métodos têm sido utilizados para modificar os materiais têxteis: a incorporação das nanopartículas na produção das fibras têxteis e a incorporação diretamente no produto acabado. As formas de incorporação das nanopartículas são pelo estado fundido, solução, polimerização *in situ* e pelo processo sol-gel *in situ* das

partículas dentro do polímero a partir de um precursor metálico. Outros materiais inorgânicos como tais como, ZnO, MgO e óxidos de cálcio (CaO) têm atraído muita atenção nas últimas décadas não só pelo uso em dispositivos fotovoltaicos de células solares, mas também devido à sua capacidade de resistir a condições severas de processamento. O TiO<sub>2</sub> também são reconhecidos como materiais seguros para seres humanos e animais.<sup>11,52</sup>

Chiu e coautores<sup>53</sup> investigaram o comportamento da estabilidade térmica de nanocompósitos de fibras de PP/TiO<sub>2</sub>. Foi constatado que a adição do TiO<sub>2</sub> promoveu um aumento na estabilidade térmica do PP que foi observado através de análise termogravimétrica. Uma fina dispersão também foi observada por microscopia de força atômica, mas as temperaturas de fusão e cristalização permaneceram similares ao PP puro.

Sirirat e colaboradores<sup>17</sup> estudaram TiO<sub>2</sub> em PP isotático com diferentes concentrações da nanocarga, o qual foi primeiramente extrudado e em seguida moldado por compressão. Através de microscopia eletrônica de varredura demonstraram uma melhor adesão do PP com o TiO<sub>2</sub> nas amostras que foram extrudadas e moldadas por compressão quando comparadas as amostras extrudadas e moldadas pelo processo convencional.

Li e colaboradores<sup>54</sup> estudaram a localização do TiO<sub>2</sub> em um sistema PET/PP/TiO<sub>2</sub>. Com a grafitação de anidrido maleico no PP, houve uma alteração da localização das partículas de TiO<sub>2</sub>. A localização das partículas de TiO<sub>2</sub> pode ser controlada pela variação da composição da blenda e de anidrido maleico.

El-Dessouky e colaboradores<sup>15</sup> estudaram a incorporação do TiO<sub>2</sub> no PP e demonstraram que existe um aumento da estabilidade térmica e resistência a radiação UV com aumento da concentração da nanocarga.

O processamento tem forte influência no mecanismo de adesão do TiO<sub>2</sub> na matriz de PP. Por exemplo, Forhad e colaboradores<sup>16</sup> demonstraram que o processo de extrusão seguido de compressão pode levar a uma maior adesão da nanocarga na matriz de PP quando comparado a somente um processo de extrusão. Chiu e colaboradores<sup>53</sup> estudaram a viscosidade e taxa de deformação aparente através da técnica de processamento de filamentos extrudados, avaliando a estabilidade dimensional do nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub> onde foi medido em um único ponto. Observou-se também um aumento da estabilidade térmica desses nanocompósitos.

Li e coautores<sup>55</sup> investigaram o grau de dispersão das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> nas blendas de PP/PET/TiO<sub>2</sub> com e sem a adição de anidrido maleico como compatibilizante. As nanopartículas foram incorporadas de duas formas sendo uma misturada com o PP e depois o PP/TiO<sub>2</sub> foi misturado ao PET e a outra forma foi misturando os três juntos. Para ambos os métodos as nanopartículas estavam localizadas na fase PET sem a adição do compatibilizante. Quando adicionado o anidrido maleico as nanopartículas passaram para a fase do PP.

Xu e colaboradores<sup>24</sup> estudaram a dispersão das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na matriz de PP com a grafitação das nanopartículas com poliestireno (PS), mas como existe a imiscibilidade entre PP e PS, foi utilizado cloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>) como potencial compatibilizante. Ficou evidenciado que a presença de AlCl<sub>3</sub> aumentou a dispersão das nanopartículas bem como a resistência do PP a radiação UV.

### 3.3 Geração do TiO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel *in situ*

Inúmeros processos têm sido desenvolvidos para sintetizar nanopartículas durante o processamento, mas muitos problemas são encontrados para garantir a dispersão destas nanocargas na matriz polimérica e mais particularmente, em condições de estado fundido. O processo de síntese atualmente utilizado é via sol-gel gerando partículas inorgânicas a partir de um precursor de alcóxido metálico através de hidrólise e condensação. Uma propriedade única do processo sol-gel é a capacidade de acompanhar todo o caminho desde o precursor molecular até o composto final, o que permite um melhor controle de todo o processo e síntese. Portanto, um domínio real do processo sol-gel requer uma ênfase no que diz respeito à reatividade química para a formação dos óxidos metálicos e da morfologia do pó.<sup>30, 31, 35, 56</sup>

É importante saber que o pó hidrotermicamente obtido pode ser produzido com microestruturas, morfologia e composições de fase diferentes, pois podem variar segundo alguns parâmetros tais como, temperatura, velocidade, tempo de residência, concentração e pH.<sup>28</sup>

O processo de hidrólise e condensação é uma técnica comum e conveniente para desenvolver óxidos inorgânicos mais puros e homogêneos. No caso da geração de TiO<sub>2</sub>, diferentes precursores inorgânicos são frequentemente utilizados, tais como, tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>) e sulfato de titânio (Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Outros precursores, tais como

complexos de titânio, recentemente revelaram ser reagentes estáveis em água e muito promissores para a síntese de TiO<sub>2</sub>. No entanto, os precursores mais descritos na literatura são os alcóxidos de titânio sendo principalmente, tetrabutóxido de titânio [Ti(OBu)<sub>4</sub>], etóxido de titânio [Ti(OEt)<sub>4</sub>] e isopropóxido de titânio [Ti(iPro)<sub>4</sub>].<sup>57</sup>

Neste método de preparação de nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>, uma reação de hidrólise térmica catalisada por base ocorre antes da reação de condensação. No entanto, a busca por uma rota sintética adequada para a produção de TiO<sub>2</sub> durante o processamento de nanocompósitos, principalmente com controle de tamanho e forma da partícula, ainda é um grande desafio, porque a reação de hidrólise é muito rápida. As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são geralmente preparadas via hidrólise de precursores inorgânicos, como o tetrabutóxido de titânio (IV) ou o tetracloreto de titânio (IV). Essas reações de hidrólise são mais rápidas que a etapa de condensação, ou pensando de outra maneira, que a nucleação e crescimento das partículas de TiO<sub>2</sub>. No entanto é difícil separar estas duas etapas, pois as reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente.<sup>15</sup>

Assim, este método leva a formação de uma rede inorgânica de partículas sólidas que precipita e dispersa na matriz polimérica.<sup>58</sup> Levando-se em consideração a natureza química das partículas, os alcóxidos de titânio são os mais utilizados e descritos na literatura como precursores inorgânicos para gerar TiO<sub>2</sub> com pureza e morfologia que podem ser melhor controladas.<sup>59</sup>

A etapa de hidrólise durante o mecanismo de formação das partículas de TiO<sub>2</sub> pode ser controlada através do pH e razão de H<sub>2</sub>O/Ti. A adição de água ou ácido durante o processo pode prejudicar o polímero, mas o aumento do tamanho das cadeias do ligante e o controle da umidade relativa durante a reação podem evitar a hidrólise prematura do precursor.<sup>49, 57</sup>

Martínez-Pérez e coautores<sup>60</sup> prepararam TiO<sub>2</sub> que foi obtido a partir do precursor [Ti(iPro)<sub>4</sub>] incorporado no polímero Poli-L-lisina e demonstraram o TiO<sub>2</sub> obtido pela microscopia eletrônica de varredura após a calcinação a 700°C. Através da microscopia ficou evidenciada a presença de partículas tubulares e de aproximadamente 20nm de diâmetro por 100nm de comprimento.

Bahloul e colaboradores<sup>31</sup> estudaram a morfologia e propriedades viscoelásticas de nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub> obtidos pelo processo sol-gel *in situ*. Foi demonstrado que a adição das nanopartículas não afetou a entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ). A morfologia foi investigada por

microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X de baixo ângulo. A morfologia demonstrou-se bem dispersa com tamanho de partículas primárias na ordem de 5nm. Para os nanocompósitos obtidos pelo sistema convencional, não apresentou diferenças nas propriedades viscoelásticas, mas para o sistema sol-gel *in situ* foi fortemente alterado.

Bahloul e coautores<sup>30</sup> ainda estudaram o efeito das condições de processamento na conversão do precursor inorgânico-orgânico em TiO<sub>2</sub>, morfologia e propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos. Pode ser evidenciado que as condições de processamento, tais como, velocidade de rotação da rosca da extrusora, taxa de alimentação e a temperatura de processamento tiveram grande influência nos parâmetros avaliados, modificando o grau de conversão do precursor em TiO<sub>2</sub>.

### 3.4 Cinética de cristalização

PP cristaliza normalmente na fase  $\alpha$  por ser a mais estável, esporadicamente na fase  $\beta$  sob alto resfriamento, cristalização induzida por vibração mecânica ou na presença de agentes de nucleação  $\beta$  sob condições específicas de gradiente de temperatura e tensão. A fase  $\gamma$  não é comumente observada durante a cristalização, mas pode ser encontrada em baixas massas molares de 1.000 a 2.000 g mol<sup>-1</sup> sob lentas condições de resfriamento e em altas massas molares com alta isotaticidade sob condições de pressão.<sup>61</sup> A **Figura 1** apresenta um esquema da formação das lamelas ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$ ) e a evolução do crescimento do cristal nessas três possíveis fases do PP de acordo com condições de processamento, estrutura e propriedade.

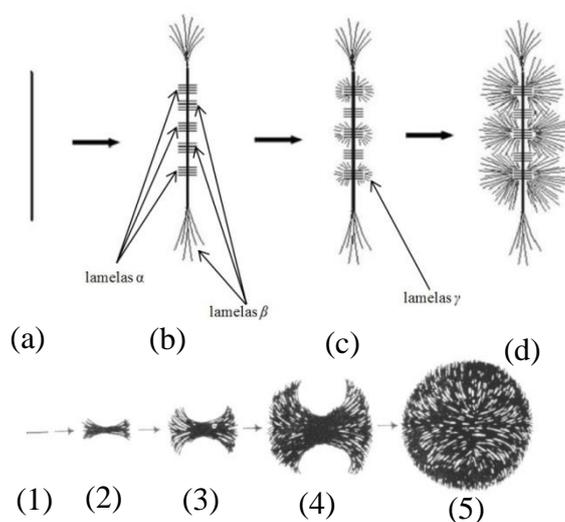


Figura 1. Esquema da evolução do crescimento do cristal. Adaptado de Yang<sup>62</sup>.

Como pode ser visualizado na **Figura 1** a imagem (a) representa um segmento de cadeia do PP, (b) é o estágio inicial da formação simultânea das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , (c) é quando existe a formação da fase  $\gamma$  e (d) é a morfologia de cristalização final com a presença das três fases. As imagens do 1 ao 5 representa os estágios do crescimento de um cristal. Em relação os estágios de formação das lamelas de (a) até (d) estão na ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-9}$  m, e em relação ao crescimento do cristal (1) até (5) estão na ordem de  $10^{-6}$  m. Com isso, quando as nanopartículas estão bem dispersas acabam por interferir no estágio de formação das lamelas de (a) a (d). Em contrapartida, quando essas nanopartículas estão aglomeradas passam a interferir no estágio do crescimento do cristal de (1) a (5).

Agentes de nucleação fornecem um grande número de sítios de nucleação, que podem alterar significativamente o comportamento de cristalização do PP. Por exemplo, acelerar a formação dos cristais, reduzir as dimensões deles e aumentar a cristalinidade, assim, alterar as propriedades mecânicas e térmicas do polímero. Como eficientes agentes de nucleação, estes tem a capacidade para cristalizar mais a fase  $\alpha$  ou  $\beta$  do PP, pois o processo de cristalização é controlado pela nucleação. Na região de cristalização onde ocorre a nucleação heterogênea, este processo pode ser melhorado pela adição de aditivos específicos ou agentes de nucleação que encurtem o tempo de indução da cristalização do polímero ou núcleos mais estáveis que reduzam a energia livre de formação de novos núcleos no polímero.<sup>63, 64</sup>

Recentemente  $\beta$ -nucleação no PP tem recebido considerável atenção, devido à seu excelente desempenho nas propriedades térmicas e mecânicas. A tenacidade e temperatura de deflexão térmica do  $\beta$ -PP são muito mais elevadas que a do  $\alpha$ -PP, que é muito importante no ponto de vista da aplicação industrial. No entanto, devido à sua baixa estabilidade, em relação à fase  $\alpha$ , a fase  $\beta$  como já mencionado só ocorre sob certas condições críticas.<sup>65, 66</sup>

Seo e coautores<sup>67</sup> investigaram o efeito da concentração dos nanotubos de carbono na cinética de cristalização e morfologia do PP. Os autores constataram que a temperatura de cristalização aumentou com o aumento da concentração de nanotubos, mas o grau de cristalinidade decresceu, sendo atribuído a menores tamanho dos cristais e também comprovado por difração de raios-X a ausência da fase  $\beta$ .

Com a redução do tamanho das partículas a energia livre de superfície e a absorção tornam-se maiores, dificultando uma boa dispersão e aumentando a aglomeração. Com isso, Huang e colaboradores<sup>68</sup> investigaram nanocompósitos de PP e

carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) modificados com anidrido maleico. Ficou comprovado que com o aumento da concentração do anidrido maleico, aumentou a temperatura de cristalização, uma nucleação heterogênea e teve mais cristais na fase  $\beta$  quando comparado à fase  $\alpha$ .

Supaphol e colaboradores<sup>29</sup> investigaram a cinética de cristalização não-isotérmica dos nanocompósitos de PP/ $\text{TiO}_2$  revestidos com ácido esteárico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ) e com  $\text{SiO}_2$ . A temperatura de cristalização demonstrou-se maior que a do PP puro com o aumento da concentração de  $\text{TiO}_2$  e com as diferentes concentrações do revestimento de  $\text{SiO}_2$ , mas não foram percebidas mudanças com a variação de ácido esteárico. Foi utilizado o método de Avrami para calcular a constante da velocidade ( $k$ ) e o expoente ( $n$ ) referente ao mecanismo de nucleação e crescimento do cristal.

Xu e coautores<sup>69</sup> estudaram cinética de cristalização dos nanocompósitos de PP e argila enxertada com anidrido maleico. Com a presença da argila o PP teve nucleação heterogênea resultando em um decréscimo no tamanho do cristal e a taxa de crescimento dos cristais de PP aumentou com o aumento da taxa de cristalização.

Ou e colaboradores<sup>70</sup> investigaram a cinética de cristalização isotérmica e comportamento de fusão dos nanocompósitos de PP/Poliamida (PA) com  $\text{TiO}_2$  funcionalizado. O estudo demonstrou que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  puderam induzir uma nucleação heterogênea, decréscimo na taxa de cristalização do PP e na blenda PP/PA, mas a taxa de cristalização na PA foi maior com a presença do  $\text{TiO}_2$  quando comparada com o PA pura.

### *3.5 Cinética de Degradação*

A decomposição térmica de polímeros é conhecida por ser um processo complexo e um fator muito importante para o processamento dos materiais poliméricos. Inclui várias reações elementares, intermediárias e finais. Sua contribuição individual para o processo de decomposição não deve ser avaliada somente por um método como análise termogravimétrica (TGA). Existem outras técnicas como: FTIR, DRX e análises morfológicas que podem contribuir para entender o nível de decomposição térmica presente no polímero. No entanto, a técnicas de TGA pode ser usada para obter

informação do tipo energia de ativação e fator pré-exponencial, através da equação de Arrhenius.

Deve-se ressaltar que a técnica de TGA mede a perda de massa por volatilização de compostos provenientes da evaporação e/ou decomposição do material que está sendo analisado. No caso dos polímeros é possível prever sua estabilidade térmica e, em alguns casos, a velocidade da reação de decomposição. Na realidade, uma vez que cada ligação é quebrada nas cadeias do polímero pode ou não haver a evaporação dos produtos. Se os fragmentos de cadeia são suficientemente pequenos para evaporar levando a uma diminuição na massa da amostra, a cinética pode ser estudada por esta técnica.<sup>71-73</sup>

Portanto, ambos os processos físicos e químicos influenciam na taxa de perda de massa dos polímeros e, assim, da cinética de degradação. Com isso, as análises cinéticas são utilizadas para compreender melhor o efeito das nanocargas no processo de decomposição de um polímero. O comportamento térmico dos materiais pode ser otimizado conhecendo melhor a cinética de degradação térmica.<sup>74, 75</sup>

O processo de degradação dos materiais poliméricos pode ser causado por vários fatores como exposição ao calor, luz UV, ozônio, estresse mecânico, microrganismos, umidade, falhas como fragilidade, quebra e fadiga. O uso das nanocargas incorporadas aos polímeros tem sido explorado para tentar minimizar esses problemas reforçando a matriz polimérica. Óxidos metálicos tem demonstrado ter significativo efeito nas propriedades dos materiais. Alguns autores relataram que a presença de TiO<sub>2</sub> bem dispersa atribuídas a uma forte interação interfacial podem aumentar a estabilidade térmica e a energia de ativação.<sup>76, 77</sup>

O processo de degradação dos polímeros tem sido recentemente descrito com o uso de diferentes modelos, onde é demonstrado que a presença das nanopartículas influencia no mecanismo de degradação da fase orgânica. Existem diversas técnicas para compreender a cinética de degradação, alguns modelos cinéticos são: Friedman, Freeman-Carroll, Chang, Coats-Redfern, Kissinger, Kim-Park e Flynn-Wall-Ozawa.<sup>78,</sup>  
79

Cheng e coautores<sup>80</sup> estudaram a cinética de degradação isotérmica dos nanocompósitos de PP/argila/anidrido maleico. Ficou comprovado que a adição da argila promoveu um aumento na estabilidade térmica do PP, bem como a energia de ativação. A utilização dos métodos de Kissinger e Ozawa apresentaram resultados

análogos, segundo o método de Kissinger a argila aumentou a cristalinidade do PP contribuindo para o aumento da estabilidade térmica.

Liufu e colaboradores<sup>76</sup> estudaram o mecanismo de degradação de nanocompósitos de poliacrilato (ACM) /ZnO para diferentes concentrações e tamanhos de partículas. Pode ser revelado que para maiores concentrações, o ZnO pode acelerar o processo de cisão das cadeias do polímero, por causa do efeito catalítico. Quando comparados os diferentes tamanhos de partículas, foi constatado que menores tamanhos causam maior estabilidade a maiores temperaturas quando comparado a maiores tamanhos.

Chrissafis e colaboradores<sup>79</sup> estudaram a degradação térmica dos nanocompósitos de PP e negro de fumo (NF), onde demonstraram também um aumento da estabilidade térmica do PP com o aumento da concentração da nanocarga que chegou a aumentar 40°C na  $T_{onset}$ . No entanto em relação à DTG os autores demonstraram que as amostras obtiveram um comportamento similar, não apresentando diferenças na intensidade e largura do pico.

Khaled e coautores<sup>81</sup> investigaram a estabilidade térmica dos nanocompósitos de Poli(metilmetacrilato) (PMMA) com TiO<sub>2</sub> funcionalizado com ácido metacrílico (MMA). Os autores demonstraram que os nanocompósitos com o TiO<sub>2</sub> tiveram um aumento mais significativo da estabilidade térmica com o aumento da concentração das nanopartículas quando comparado ao sistema sem a funcionalização.

Erceg e colaboradores<sup>82</sup> investigaram a cinética de degradação dos nanocompósitos de poli(hidróxido butirato) (PHB)/argila para diferentes modelos cinéticos. A energia de ativação foi similar independente da taxa de conversão, isso significa que ocorreu um processo simples de degradação, o qual pode ser visualizado para todos os modelos cinéticos. Com a adição da argila pode-se perceber um aumento da estabilidade térmica do PHB.

Marazzato e coautores<sup>83</sup> estudaram a cinética de degradação não isotérmica de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)/argila montmorillonita compatibilizados com anidrido maleico. A adição da argila resultou em um decréscimo da estabilidade térmica em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). Em contrapartida, aumentou a estabilidade térmica dos nanocompósitos em atmosfera oxidante.

Lecouvet e colaboradores<sup>71</sup> demonstraram a cinética de degradação térmica nos nanocompósitos de PP/haloisite em atmosfera oxidante (O<sub>2</sub>) e inerte (N<sub>2</sub>). Os nanocompósitos exibiram aumento da estabilidade térmica quando comparado ao PP

puro em ambas as atmosferas. A energia de ativação usando o método isoconversional por Fredman manteve-se constante com o aumento da taxa de conversão em O<sub>2</sub>, mas em N<sub>2</sub> teve aumento da energia de ativação demonstrando múltiplas degradações.

Portanto, este trabalho visa aumentar as propriedades térmicas como: estabilidade térmica,  $\chi_c$  e a resistência do PP a radiação UV para ter a oportunidade de aplicar esse novo material na indústria. Demonstrar que o processo sol-gel *in situ* pode ser aplicado em escala industrial.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Neste trabalho utilizou-se como matriz polimérica para o nanocompósito o PP-homo isotático na forma de peletes, produzido pela Braskem S/A, índice de fluidez de  $15 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  ( $230^{\circ}\text{C}/2,16\text{kg}$ ) e densidade de  $0,905 \text{ g cm}^{-3}$ . A nanocarga utilizada foi o dióxido de titânio, identificado como Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P25 anatase, com tamanho médio de partícula de aproximadamente 21 nm, produzido pela Evonik Degussa. O precursor orgânico-inorgânico foi o tetrabutóxido de titânio identificado como Ti(OBu)<sub>4</sub> adquirido da Alfa Aesar Co. Todos os materiais foram utilizados assim como recebidos sem purificação prévia.

### 4.2 Obtenção dos nanocompósitos

Os nanocompósitos de TiO<sub>2</sub> foram preparados em uma extrusora Haake modelo Rheomex PTW16/25 de dupla rosca co-rotacional com L/D (razão comprimento diâmetro) de 25. A extrusora possui cinco zonas de aquecimento e o perfil utilizado foi de 170, 175, 175, 175 e 180°C com tempo de residência de 5 min. Foi utilizado uma rotação de rosca de 60 rpm, sendo os materiais produzidos e por fim granulados. Os nanocompósitos obtidos a partir do precursor inorgânico foram preparados pela rota *sol-gel in situ* na mesma extrusora. Foram utilizados os mesmos perfis de temperatura e rotação de rosca, sendo por fim também granulados. Após estas etapas os grânulos foram secos em estufa a vácuo por 5 horas a 90 °C e depois injetados em uma injetora Battenfeld Plus 350 com perfil de temperatura de 170 e 180°C e temperatura do molde de 40°C.

Primeiramente para demonstrar a dependência da temperatura e do tempo na cinética de conversão do precursor orgânico-inorgânico em TiO<sub>2</sub>, adicionalmente foram realizadas três misturas processadas em uma câmara de mistura (Haake modelo Rheomex). Os processamentos foram realizados em três temperaturas distintas e as amostras identificadas como PP/Ti(OBu)<sub>4</sub>175 para a temperatura de processamento de 175°C, PP/Ti(OBu)<sub>4</sub>210 para 210°C e PP/Ti(OBu)<sub>4</sub>250 para 250°C, durante 10 min a 120 rpm. Foi mantida a mesma proporção de PP/Ti(OBu)<sub>4</sub> de 70/30 em massa para todas as amostras. Foram coletadas alíquotas a cada minuto e posteriormente realizadas

medições de absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier e demonstrada a redução da área na faixa de 1150 à 1100  $\text{cm}^{-1}$  referente à eliminação do butanol e formação do  $\text{TiO}_2$ . A partir dessas misturas foi estudada a cinética de conversão determinando o valor da constante de velocidade de reação ( $k_r$ ) e a energia de ativação de reação ( $E_{ar}$ ), a partir da equação de primeira ordem e linearização da equação de Arrhenius respectivamente. Para demonstrar a obtenção do  $\text{TiO}_2$  a partir do precursor foi realizado difração de raios-X no  $\text{TiO}_2$  puro e amostras calcinadas de PP/Ti(OBu)<sub>4</sub>175, PP/Ti(OBu)<sub>4</sub>210 e PP/Ti(OBu)<sub>4</sub>250 em uma mufla marca Provecto Analítica modelo MFL1000 durante 1h a 520°C, a partir das amostras coletadas na câmara de mistura após 10min de processamento. Após confirmado através das análises de FTIR e DRX que ocorreu a formação do  $\text{TiO}_2$  a partir do precursor, passou-se para segunda etapa que foi o processamento na extrusora para obtenção dos nanocompósitos.

A **Figura 2** ilustra os dois métodos de obtenção dos nanocompósitos na extrusora. Sendo a **Figura 2(a)** o processo de obtenção dos nanocompósitos pelo sistema convencional e a **Figura 2(b)** a partir do sol-gel *in situ*. Na **Figura 2(a)** os nanocompósitos convencionais, ou seja, obtidos a partir da mistura no estado fundido foram identificadas como PP/TiO<sub>2</sub>c1 para 1%*m* de  $\text{TiO}_2$ , PP/TiO<sub>2</sub>c2 para 2%*m* de  $\text{TiO}_2$  e PP/TiO<sub>2</sub>c6 para 6%*m* de  $\text{TiO}_2$ . Cada composição foi primeiramente separada em quatro porções iguais misturando o PP puro com o  $\text{TiO}_2$  para garantir o máximo de homogeneidade das misturas. Posteriormente foi adicionada a massa total (massa das quatro porções preparadas separadamente) no funil de alimentação para a realização do processamento, sendo utilizado um dosador de sólidos para garantir a homogeneidade durante a alimentação.

Na **Figura 2(b)** para os nanocompósitos obtidos a partir do precursor inorgânico Ti(OBu)<sub>4</sub>, estes foram identificados como PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 para 1,5%*m* de  $\text{TiO}_2$ , PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 para 2,5%*m* de  $\text{TiO}_2$  e PP/TiO<sub>2</sub>b6 para 6%*m* de  $\text{TiO}_2$ . Entretanto estas composições nominais obtidas pelo precursor foram os alvos levando-se em consideração a estequiometria da reação, sendo que os valores reais de  $\text{TiO}_2$  obtidos foram determinados posteriormente por TGA. Para obtenção do PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 foram adicionados a extrusora 10%*m* do precursor, para o PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 20%*m* do precursor e para o PP/TiO<sub>2</sub>b6 30%*m* do precursor. Para esse sistema foi utilizado um dosador volumétrico o qual era adicionado o Ti(OBu)<sub>4</sub> ao mesmo tempo que o PP pelo dosador de sólidos, no funil de alimentação para dentro da extrusora.

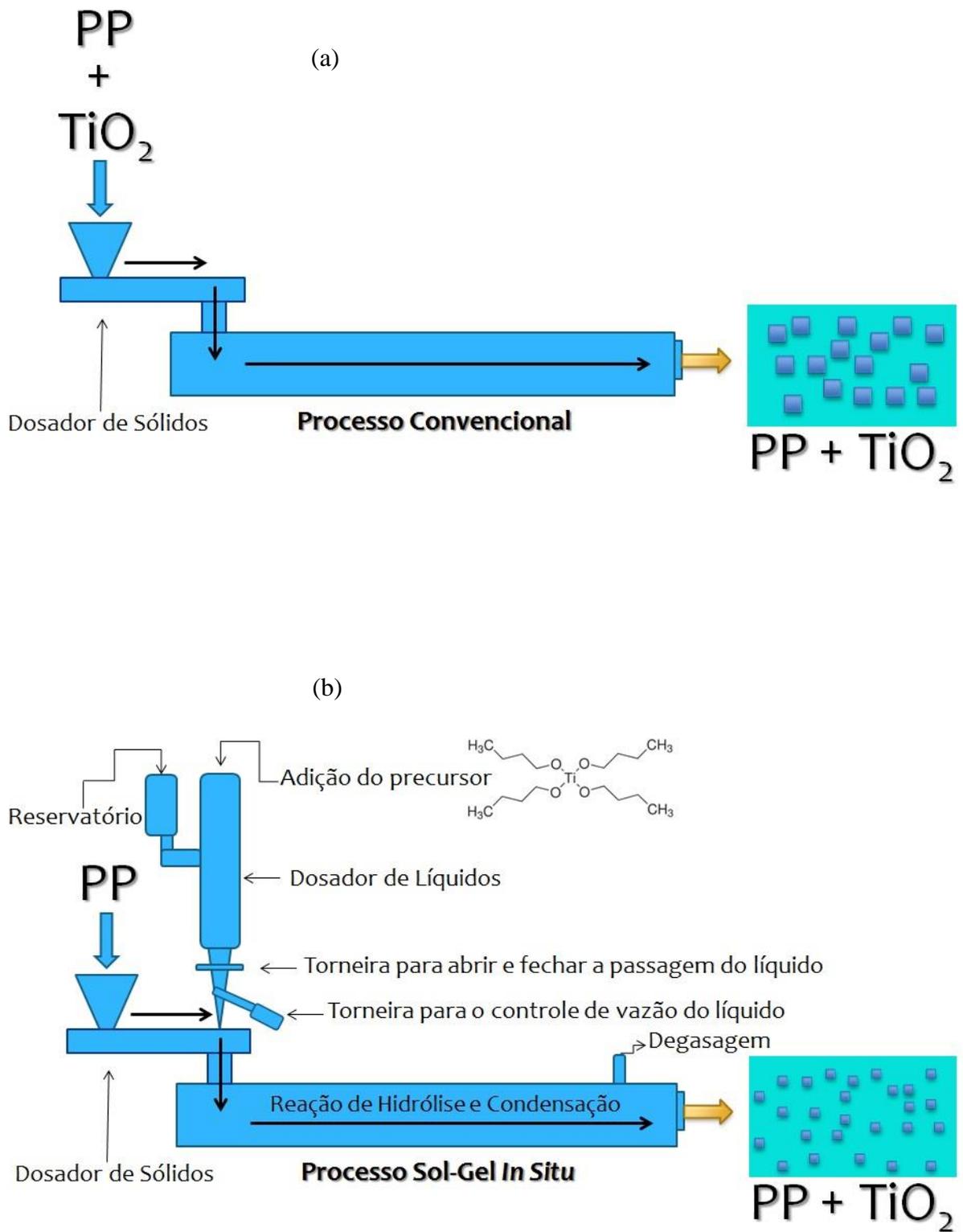


Figura 2. Métodos de obtenção dos nanocompósitos: (a) processo convencional e (b) processo sol-gel *in situ*.

Inicialmente foi calculado o tempo que a massa de PP puro levava para passar pelo dosador de sólidos e entrar na extrusora. Adicionalmente foi realizado o mesmo procedimento para o precursor no dosador de líquidos. O objetivo era que tanto o PP puro quanto o precursor levasse o mesmo tempo para processar, passando juntos e entrando na extrusora, para garantir o máximo de homogeneidade da mistura. O dosador de líquidos foi construído com um reservatório lateral através do princípio dos vasos comunicantes. Esse reservatório era sempre completado com o precursor para sempre ser mantido o nível máximo no dosador de líquidos, pois se baixasse o nível iria reduzir a vazão do líquido segundo o princípio de Pascal.

Para demonstrar que houve a formação do  $\text{TiO}_2$  pelo processo sol-gel *in situ* a partir do  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  durante o processamento por extrusão, o PP do nanocompósito de PP/ $\text{TiO}_2$  b5 foi solubilizado em Xileno a  $120^\circ\text{C}$ , a solução foi filtrada a vácuo e coletado o sólido ( $\text{TiO}_2$ ) que ficou retido no papel filtro, o qual não solubilizou, para posterior realização de DRX.

#### *4.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que mede a absorção de radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Essa técnica pode ser utilizada para investigar a composição de uma dada amostra ou também para a identificação de um composto. O FTIR baseia-se no fato de que as ligações químicas dessas substâncias têm frequências vibracionais características e correspondem a níveis de energia da molécula conhecidos como níveis vibracionais. As frequências dependem da forma da superfície de energia potencial e geometria da molécula, massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico.

Para essa análise foram utilizadas as alíquotas retiradas durante o processamento na câmara de mistura de aproximadamente  $0,4\mu\text{m}$  de espessura e analisadas por Refletância Total Atenuada (ATR) em um equipamento da marca Bruker, modelo alpha. A faixa analisada foi de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  e 64 varreduras.

#### 4.4 Cinética de conversão do $Ti(OBu)_4$

A taxa de conversão da reação,  $p$  (expressa em %), correspondente ao desaparecimento da ligação Ti-O-C (por ATR) e calculada de acordo com a **equação (1)**

$$p = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) 100 \quad (1)$$

onde  $A_t$  é a área correspondente à concentração do Ti-O-C no tempo  $t$ ,  $A_0$  é a área no tempo  $t = 0$ . Como é uma reação de primeira ordem, onde a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente, a **equação (1)** pode ser expressa da seguinte forma:

$$A_t = A_0 \exp -k_r t \quad (2)$$

onde  $k_r$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante da velocidade de reação no tempo  $t$ . Na forma logarítmica a **equação (2)** onde o coeficiente angular  $b$  é o próprio  $k_r$ , a **equação (3)** pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = k_r t \quad (3)$$

O valor da  $E_{ar}$  pode ser determinado segundo o coeficiente angular a partir da equação de Arrhenius, **equação (4)**:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_{ar}}{RT}\right) \quad (4)$$

onde  $A$  é o fator pré-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_{ar}$  é a energia de ativação de reação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K). A  $E_a$  é obtida a partir do ajuste linear da curva de  $\ln k$  em função de  $T^{-1}$ , **da equação (4)**, através de seu  $b$  conforme a **equação (5)**:

$$b = E_{ar}/R \quad (5)$$

#### 4.5 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X consiste na incidência de radiação na faixa do raios-X em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Representa o fenômeno da interação entre o feixe de raios X e os átomos componentes de um material, relacionado ao fenômeno de espalhamento coerente. Essa análise foi realizada em um difratômetro Siemens modelo D500. As amostras de TiO<sub>2</sub> pura e calcinadas estavam na forma de pó e os nanocompósitos na forma de barra de 3,3 x 12 x 50 mm<sup>3</sup>. Foram analisados com ângulos de 10 a 80°C, com incrementos de 0,05°, utilizando 40KV, 17,5 mA e radiação CuK $\alpha$ . A partir da deconvolução as áreas dos picos foram aplicadas na **equação (6)**, para o cálculo do grau de cristalinidade.

$$\chi_{cx} = I_c / (I_a + I_c) \times 100 \quad (6)$$

onde  $\chi_{cx}$  é o grau de cristalinidade por DRX,  $I_c$  representa a área cristalina,  $I_a$  representa a área amorfa no DRX.

#### 4.6 Análise termogravimétrica/Infravermelho (SDT/FTIR)

Esta técnica é utilizada para identificar através dos espectros de infravermelho os diferentes gases que compõe uma substância pelo aquecimento da amostra por meio da análise térmica. O FTIR quando acoplado ao TGA, durante a perda de massa da amostra, os gases que vão sendo eliminados estão sendo capturados pelo equipamento de infravermelho. Esta análise foi realizada em um equipamento de SDT modelo Q600 (TA Instruments), utilizada cerca de 20 mg, com taxa de aquecimento de 20 min<sup>-1</sup> de 40 a 600°C, sob atmosfera de nitrogênio. O SDT estava acoplado a um infravermelho, modelo Nicolet 6700 ThermoScientific.

#### 4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Esta técnica projeta elétrons através de uma fatia muito fina do material a ser analisado (normalmente na ordem de 50 a 100 nm de espessura), para produzir uma imagem bidimensional. Quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, vários tipos de emissões ou sinais podem ser gerados. O brilho de uma área em

particular é proporcional ao número de elétrons que são transmitidos através do material. Neste trabalho, cortes finos (~70 nm) foram obtidos em um ultramicrotomo marca RMC Start CXL e observados em um microscópio Jeol JEM 1200 EXII.

#### 4.8 Análise termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica, uma balança é utilizada para medir as alterações de massa da amostra em função da temperatura. A aplicação típica desta técnica está na avaliação da temperatura de decomposição e estabilidade térmica. Esta análise foi realizada em um equipamento modelo Q5000 (TA Instruments). Para a realização desta análise tanto para avaliação de decomposição e estabilidade térmica quanto para a cinética de degradação não isotérmica foi utilizada cerca de 5 mg de cada amostra, com taxa de aquecimento de 10, 20, 30 e 40°C min<sup>-1</sup> de 40 a 600°C sob N<sub>2</sub>.

#### 4.9 Cinética de degradação não isotérmica

Para avaliação do parâmetro cinético tais como,  $E_a$ , ordem de reação e fator pré-exponencial (A) por análise de TGA é geralmente utilizada a **equação (7)**:

$$d\alpha/dt = k_d f(\alpha) \quad (7)$$

onde  $da/dt$  é a velocidade de conversão a uma temperatura constante em função da perda de massa em taxa constante. O  $k_d$  é a constante da velocidade de degradação e  $f(\alpha)$  é o modelo de reação, uma função que é dependente do mecanismo de reação. A taxa de conversão de degradação ( $\alpha$ ) pode ser definida pela **equação (8)**:

$$\alpha = (W_0 - W_t/W_0 - W_f) \quad (8)$$

onde  $W_0$ ,  $W_t$  e  $W_f$  em um dado tempo  $t$ ,  $W_0$  representa a massa inicial e  $W_f$  a massa final da amostra. A constante da velocidade  $k$  é geralmente obtida pela equação de Arrhenius, equação (4). O método utilizado nesse trabalho foi o de Flynn-Wall-Ozawa, que é derivado do método isoconversional.<sup>84</sup> O método isoconversional é utilizado para determinar a  $E_a$  em função da fração reagida sem qualquer relação anterior ao modelo

cinético utilizado.<sup>85</sup> A combinação da **equação (4)** e a **equação (7)** pode ser reescrita segundo a **equação (9)**:

$$d\alpha/dt = A \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right) \quad (9)$$

onde o  $E_{ad}$  é a energia de ativação de degradação.

Para uma taxa de aquecimento constante sob condições não isotérmicas a dependência temporal na equação (7) é eliminada através da **equação (10)**:

$$\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right) \quad (10)$$

onde  $\beta = dT/dt$  é a taxa de aquecimento ( $K \text{ min}^{-1}$ ) e  $d\alpha/dT$  é taxa de reação ( $K^{-1}$ ).

#### 4.10 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial exploratória permite determinar as temperaturas dos materiais tais como, calor de fusão, temperatura de fusão, temperatura de cristalização e temperatura de transição vítrea. Os ensaios foram realizados em um equipamento da marca TA Instruments, modelo TA DSC Q2000. Para a realização desta análise foi utilizada cerca de 5 mg de cada amostra, previamente pesada em balança analítica e acondicionada em uma panelinha de alumínio fechada. O experimento foi executado a uma taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em uma rampa de aquecimento de 30 a  $200^\circ\text{C}$ , mantido por 10 min para apagar todo histórico térmico, resfriado também a mesma taxa de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $30^\circ\text{C}$  e novamente aquecido até  $200^\circ\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio. Para a cinética de cristalização isoterma também foi utilizada cerca de 5 mg de cada amostra, com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e rampa de aquecimento de 30 a  $200^\circ\text{C}$ , mantido por 10 min para apagar todo histórico térmico, e então resfriado à  $150^\circ\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de isoterma dependendo de cada amostra. Foram escolhidas cinco temperaturas de isoterma para cada amostra, de acordo com a faixa de temperatura de cristalização para cada amostra.

O valor teórico do  $\Delta H_f$  de um PP 100% cristalino é de  $190 \text{ J g}^{-1}$  que foi utilizado para calcular o grau de cristalinidade do PP nos diferentes nanocompósitos pela técnica

de DSC <sup>86</sup>. A equação utilizada para calcular o grau de cristalinidade do PP puro e nanocompósitos dos dois sistemas está descrita na **equação (11)**:

$$\chi_{cd} = \Delta H_f / (\Delta H_{100\%} \times \Delta H_f^0) \times 100 \quad (11)$$

onde  $\chi_{cd}$  é o grau de cristalinidade por DSC,  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da amostra avaliada,  $\Delta H_{100\%}$  é a entalpia de fusão teórica de um PP 100% cristalino e  $\Delta H_f^0$  é a entalpia de fusão da fração de PP no nanocompósito.

#### 4.11 Cinética de cristalização isotérmica

A teoria original de Avrami<sup>87-89</sup>, foi formulada para mudanças de fase em geral e é largamente utilizada para determinar a cinética de cristalização isotérmica. As várias formas de nucleação e crescimento do cristal podem ser bem aproximadas pela equação de Avrami <sup>90</sup>. A forma geral é a **equação (12)**:

$$X_c = 1 - \exp(-k_c t^n) \quad (12)$$

onde  $X_c$  representa a cristalinidade relativa em um dado tempo ( $t$ ),  $n$  representa o expoente de Avrami, que está relacionado com o tipo de geometria do cristal, uma constante dependente do mecanismo e crescimento do cristal e  $k_c$  é a constante da velocidade relacionada ao mecanismo de crescimento do cristal. Para melhor abordar a **equação (12)** geralmente é reescrita na forma de duplo logaritmo, representada pela **equação (13)**:

$$\ln[-\ln(1 - X_c)] = \ln k_c + n \ln t \quad (13)$$

a partir do ajuste linear,  $\ln[-\ln(1 - X_c)]$  em função de  $\log t$ , os valores de  $n$  e  $k_c$  podem ser obtidos a partir do coeficiente angular e anti-logaritmo do coeficiente linear respectivamente. Segundo a **equação (12)**, se o tempo que um polímero leva a partir do início de seu processo de cristalização até certa quantidade relativa é conhecida, então 50% de cristalização ( $t_{1/2}$ ), pode também ser calculado pela **equação (14)**:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k_c}\right)^{1/n} \quad (14)$$

#### 4.12 Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

O Microscópio óptico de luz polarizada permite acompanhar a evolução da nucleação e crescimento dos cristais em função do tempo e temperatura. A análise foi observada em um microscópio ótico de luz polarizada marca LEICA DMLP Linkam TMS94. As amostras em filmes de 40µm foram colocadas entre lamínulas de vidro e aquecidas até 180 °C e mantidas em isoterma durante 10 min para eliminar a história térmica, então resfriadas a 20°C/min até 125°C para observação da cristalização isoterma. Foram feitas fotos a cada 30s para acompanhar a evolução da nucleação e crescimento do cristal.

#### 4.13 Calorimetria Diferencial Exploratória com fotocalorimetria (DSC-PCA)

O PCA é um acessório fotocalorimétrico acoplado ao DSC, que permite que as amostras colocadas no interior da célula de DSC, sejam irradiadas com luz no comprimento do ultravioleta ou visível através de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão que produz uma intensidade de luz de 25Wcm<sup>-2</sup>. Quando as amostras (normalmente fotopolímeros) reagem à luz, o calor libertado é medido e utilizado para estudar a reatividade relativa e/ou a cinética da reação. As reações são tipicamente estudos rápidos e os resultados são obtidos em menos de 10 minutos. Essa análise foi realizada em um equipamento de DSC da marca TA Instruments, modelo TA DSC Q2000 com um PCA da marca TA Instruments e modelo PCA Acessory acoplado. Foi utilizada cerca de 5 mg de cada amostra, com tempo de exposição da amostra de 6,5 min em uma faixa de comprimento de onda de 320 a 500 nm.

#### 4.14 Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMA)

Análise termo-dinâmico-mecânica é uma técnica comumente usada para avaliação das propriedades viscoelásticas de um polímero. O princípio básico é a aplicação de uma tensão oscilante ( $\tau$ ) que gera uma deformação resultante ( $\varepsilon$ ). Este ensaio pode ser realizado em função da temperatura, tempo ou frequência, resultando

em uma caracterização viscoelástica do polímero ou nanocompósito. As amostras injetadas foram cortadas em barras com dimensões de 3,3 x 12 x 35 mm<sup>3</sup> para realização este ensaio, utilizando uma geometria de viga em balanço (*single cantilever*). Os experimentos foram realizados em um equipamento T800 (TA Instruments) com frequência fixa de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,1 %, em uma faixa de temperatura de -40 a 150 °C com taxa de aquecimento de 3 °C min<sup>-1</sup>.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Cinética de Reação do $Ti(OBu)_4$ em $TiO_2$

A formação das nanopartículas de  $TiO_2$  é resultante de reações de hidrólise e condensação, como ilustrado na **Figura 3**. Essa hidrólise do precursor inorgânico  $Ti(OBu)_4$  leva a formação de grupos  $Ti-OH$ . A condensação de um grupo  $Ti-OH$  com  $Ti-OBu$  via alcoxilação ou dois grupos  $Ti-OH$  via oxilação levam a formação de ligações  $Ti-O-Ti$ . A reação de hidrólise e condensação do  $Ti(OBu)_4$  pode ser representada pelas etapas abaixo.<sup>31,59</sup>

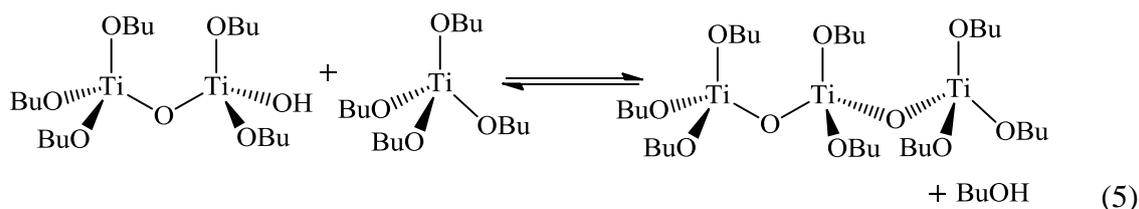
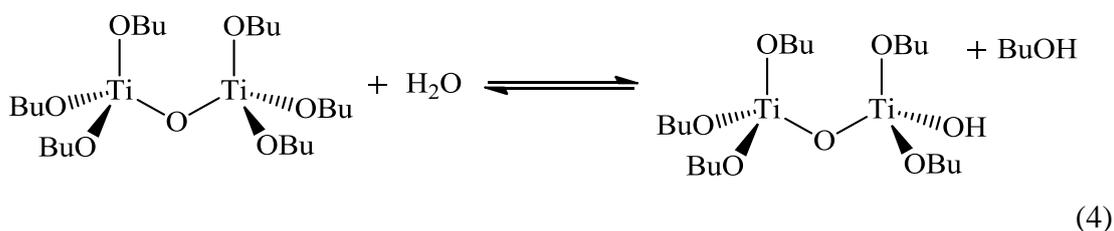
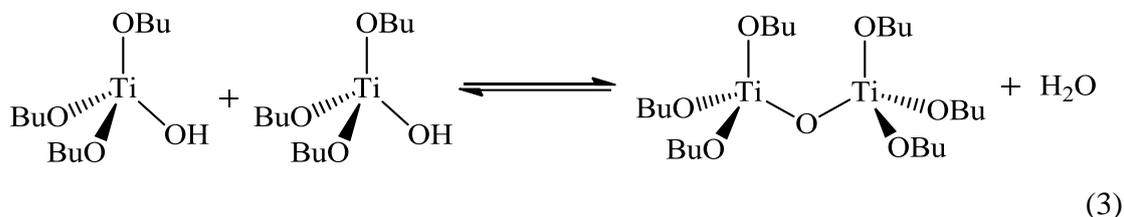
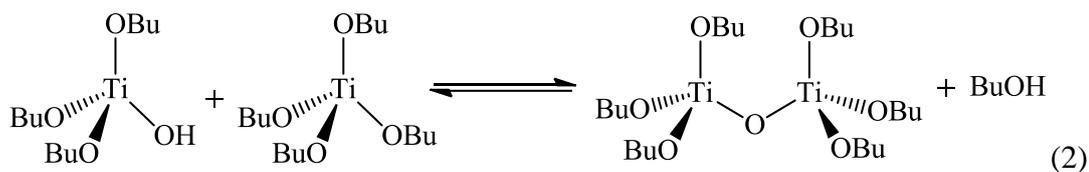
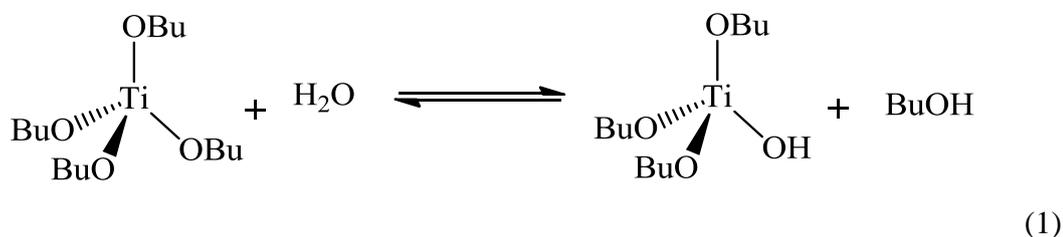


Figura 3. Reações de hidrólise e condensação para formação das nanopartículas de  $TiO_2$ .

A reação 1 representa o início do processo sol-gel pela hidrólise e eliminação de álcool. Nesta primeira reação tem-se uma hidrólise térmica catalisada por base. A molécula da água ataca o titânio e ocorre substituição nucleofílica do tipo  $S_N2$  com formação da hidroxila e tem-se como subproduto o butanol. A reação 2 representa a etapa de condensação, processo no qual ocorre a eliminação de álcool ou alcoilação. A condensação também pode ocorrer via hidroxilas representada pela reação 2 ou pela eliminação de água representada pela reação 3. Na reação 2 a hidroxila ataca o titânio por adição nucleofílica e ocorre posteriormente substituição nucleofílica do tipo  $S_N2$  com formação do grupo oxo a partir da oxolação, tendo como subproduto o butanol. Na reação 3 ocorre o processo similar a reação 2 mas com a eliminação de água. A partir da formação dos grupos Ti–O–Ti, reagindo com água, levará a formação de outros grupos Ti–O–Ti com a eliminação de álcool representada pela reação 4. A última reação está ilustrando a formação dessa rede tridimensional das nanopartículas de  $TiO_2$ .<sup>30, 59</sup> A **Figura 4** representa o espectro de infravermelho do precursor  $Ti(OBu)_4$  puro.

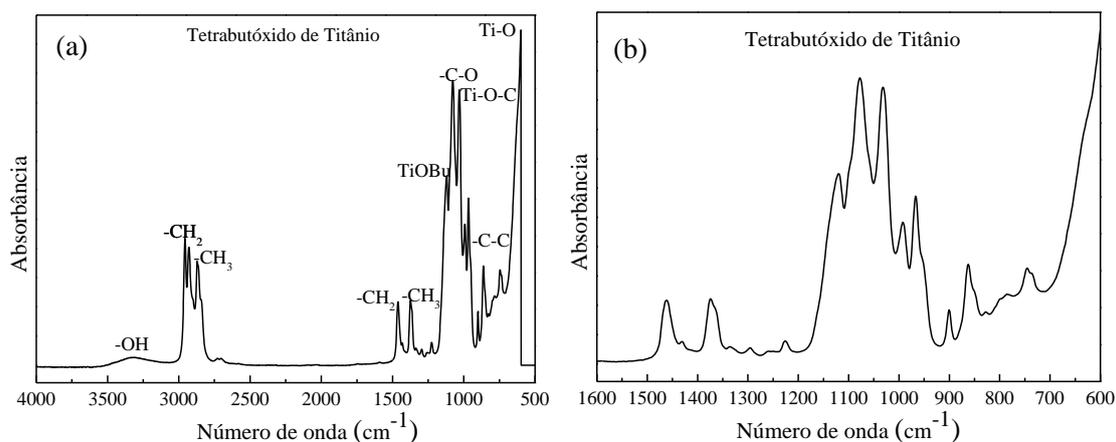


Figura 4. Espectro de Infravermelho para o tetrabutóxido de titânio (a) espectro de 4000 à 500 e (b) espectro de 1600 à 600.

Como pode ser visualizado na **Figura 4(a)**, os picos em 2957, 2930 e 2872  $cm^{-1}$  são correspondentes aos modos vibracionais simétricos e assimétricos do  $-CH_2-$  e  $-CH_3$  do grupo alcoóxido. Outras bandas em 1460 e 1370  $cm^{-1}$  estão relacionados com as deformações vibracionais do  $-CH_2-$  e  $-CH_3$  do grupo butóxido. As bandas de absorção na faixa de 1100 à 1000  $cm^{-1}$  são atribuídos aos grupos  $-OBu$  ligados ao Ti.<sup>91</sup> Na faixa de absorção de 1032 à 1085  $cm^{-1}$  pode ser observado os modos vibracionais  $-C-O$ , respectivamente devido ao butanol ligado ao n-butóxido de titânio e também a posição

terminal em dímeros e trímeros. Também existe a presença do estiramento em  $1129\text{ cm}^{-1}$  referente ao  $\text{Ti-O-C}$ . Nos modos vibracionais  $\text{-C-C}$  do grupo butóxido os picos aparecem em  $970$  e  $850\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento vibracional do  $\text{Ti-O}$  é correspondente a  $600\text{ cm}^{-1}$ . A **Figura 4(b)** melhor ilustra as bandas de absorção pela ampliação na faixa de  $1100$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo  $\text{-OBU}$  ligado ao  $\text{Ti}$  e a faixa de  $1150$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  é referente ao butóxido ligado ao  $\text{Ti}$  ( $\text{Ti-O-C}$ ). A conversão de  $\text{Ti-O-C}$  pode ser calculada medindo a redução da área nesta faixa do espectro ( $1150$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) em função do tempo e temperatura da reação. A **Figura 5** ilustra a cinética de conversão do  $\text{Ti(OBu)}_4$  em  $\text{TiO}_2$  em função do tempo e da temperatura de processamento na câmara de mistura mas temperaturas de  $175$ ,  $210$  e  $250^\circ\text{C}$  durante  $10$  min.

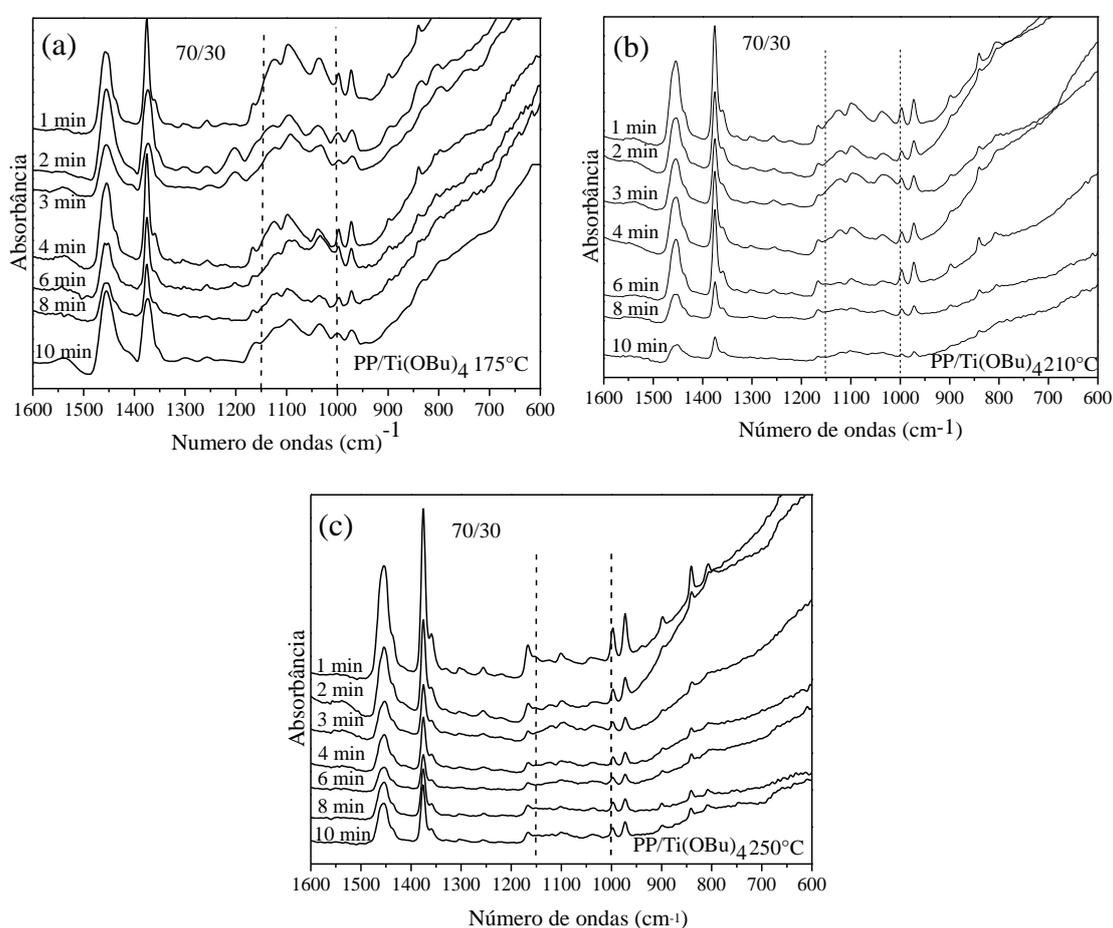


Figura 5. Evolução da área no espectro de FTIR referente ao grupo butanol para: (a)  $\text{PP/Ti(OBu)}_4$ 175, (b)  $\text{PP/Ti(OBu)}_4$ 210 e (c)  $\text{PP/Ti(OBu)}_4$ 250 na proporção de 70/30 de  $\text{PP/Ti(OBu)}_4$  durante 10 min na câmara de mistura tipo Haake.

Como pode ser visualizado à medida que se aumenta o tempo e a temperatura de processamento do  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  percebe-se uma redução da área na faixa das bandas de absorção de  $1150$  à  $1100\text{ cm}^{-1}$ . O desaparecimento do grupo butóxido está relacionado com a redução das intensidades das bandas em  $1370$ ,  $1129$ ,  $1095$ ,  $1032$  e  $970\text{ cm}^{-1}$ . A **Figura 6** demonstra a linearização dos dados experimentais coletados a cada minuto na câmara de mistura para avaliar o grau de conversão da reação do  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  em função do tempo para diferentes temperaturas.

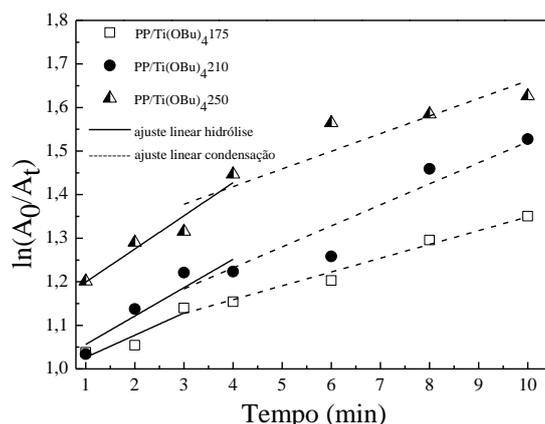


Figura 6. Linearização dos dados experimentais da reação de primeira ordem de hidrólise e condensação do  $\text{PP/Ti}(\text{OBu})_4$ ,175,  $\text{PP/Ti}(\text{OBu})_4$ ,210 e  $\text{PP/Ti}(\text{OBu})_4$ ,250 na proporção de 70/30.

Como pode ser visualizado na **Figura 6**, à medida que se aumenta a temperatura e com o passar do tempo percebe-se um aumento da conversão do  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  em  $\text{TiO}_2$  para  $\text{PP/Ti}(\text{OBu})_4$  70/30. Fica claramente evidenciado que a conversão é mais rápida para maiores temperaturas. O desvio da linearidade demonstra a modificação no mecanismo de reação. A reta contínua representa o processo de hidrólise e o desvio da linearidade (reta tracejada) indica a etapa de condensação. Como é uma reação de primeira ordem,  $k_r$ , é o próprio  $b$ . A partir dos valores de  $k_r$ , foi aplicada a equação de Arrhenius para obtenção da  $E_{ar}$ . A **Tabela 1** apresenta os valores de  $k_r$  e  $E_{ar}$ .

Tabela 1. Valores de  $k_r$  e  $E_a$  referentes a conversão de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  em  $\text{TiO}_2$  obtidos em diferentes temperaturas.

PP/Ti(OBu) <sub>4</sub> 70/30	$k_r$ (min <sup>-1</sup> )	$k_r$ (min <sup>-1</sup> )	$k_r$ (min <sup>-1</sup> )	$E_{ar}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
	175°C	210°C	250°C	
	0,07	0,09	0,10	80
Bahloul <sup>31</sup>	0,05*	0,28**	0,87	79

\*180°C, \*\*220°C

A metodologia de realização dos estudos cinéticos de conversão do precursor em  $\text{TiO}_2$  apresentados nesse trabalho foram comparados ao de Bahloul e colaboradores<sup>31</sup>, os quais demonstraram o grau de conversão e a  $E_{ar}$  do  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  em  $\text{TiO}_2$ , a partir das alíquotas coletadas em extrusão reativa usando temperaturas de 180, 220 e 250°C. O sistema utilizado neste trabalho foi a partir de uma câmara de mistura a qual tem menor cisalhamento quando comparado a extrusora, tendo como consequência partículas aglomeradas. Os sistemas apresentaram uma tendência no aumento da  $k_r$  com o aumento da temperatura, pois ambas se correlacionam, mas apresentaram menores valores da  $k_r$  quando comparado ao da literatura. Possivelmente os sistemas apresentaram maior quantidade de água que gerou uma reação aparente mais lenta. Quanto maior a quantidade de água no sistema, esta faz com que aumente o tempo da reação de hidrólise fazendo com que o processo sol-gel *in situ* seja mais lento.<sup>49, 57</sup>

A **Figura 7** demonstra a difração de raios-X padrão para o  $\text{TiO}_2$  puro e obtidos a partir das amostras calcinadas de  $\text{PP}/\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 175,  $\text{PP}/\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 210 e  $\text{PP}/\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 250, conforme descrição no (item 4.2 página 17).

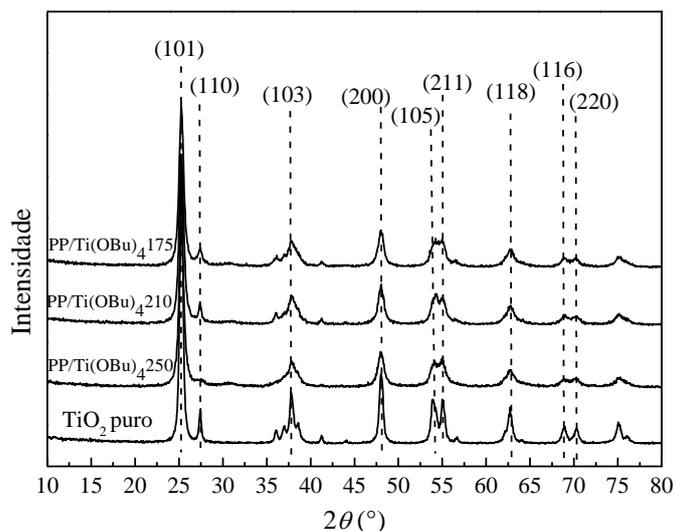


Figura 7. Análise de DRX para as amostras de  $\text{TiO}_2$  puro e calcinadas.

Como pode ser visualizado na Figura 7, as amostras apresentam a fase rutilo e anatase. Os picos de difração característicos para  $2\theta = 25,2; 48,1; 53,9; 62,9; 68,7$  e  $70,2^\circ$  de planos cristalinos (101), (200), (105), (118), (116) e (220) indicam a fase anatase do  $\text{TiO}_2$ . Ainda nos picos de difração característico para  $2\theta = 27,4; 37,9$  e  $55,1^\circ$  de planos cristalinos (110), (103) e (211) indicam a fase rutilo do  $\text{TiO}_2$ . Assim como observado na literatura as amostras prevalecem predominantemente na fase anatase,

pois calcinação até 550°C prevalece essa fase.<sup>23, 60, 92, 93</sup> Estes dados conferem também com os encontrados por Lenza e outros que demonstraram a formação da titânia a partir do processo sol-gel com a presença das fases anatase e rutilo, mas predominantemente na fase anatase.<sup>94</sup>

A **Figura 8** apresenta a análise de SDT/FTIR onde está ilustrado na **Figura 8(a)** o termograma de decomposição térmica dos nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6 e na **Figura 8(b)** o FTIR do buteno.

Como pode ser visualizado na **Figura 8(a)** na faixa temperatura de 120 a 220°C mesmo após a etapa de processamento por extrusão, ainda ficou retido na matriz do PP resíduo de butanol, onde a partir do aquecimento durante a análise de TGA, o butanol pode ter sofrido uma desidratação e posterior formação de buteno. A **Figura 8(b)** apresenta o espectro de infravermelho referente ao buteno sendo detectado pelo FTIR. Estes dados conferem com o apresentado na literatura onde Gallinella e colaboradores<sup>95</sup> caracterizaram os modos vibracionais e a rotação dos isômeros do buteno por espectroscopia no IR e Raman os quais apresentaram os mesmos modos vibracionais.

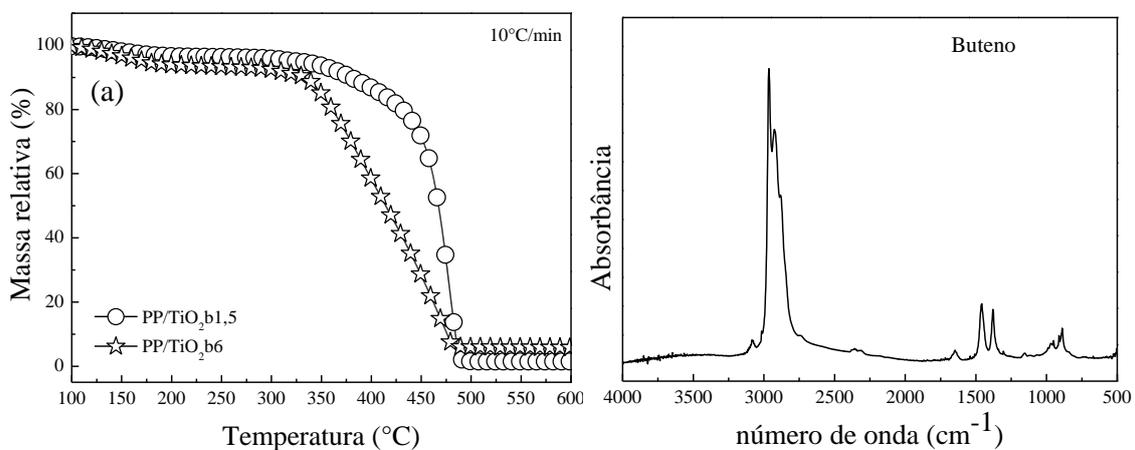


Figura 8. SDT/FTIR para os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6: (a) SDT dos nanocompósitos e (b) FTIR do buteno.

O infravermelho que foi acoplado ao SDT estava detectando o buteno sendo eliminados durante a análise de TGA. Atribuiu-se a existência desse resíduo devido ao fato de não ter havido a total conversão do Ti(OBu)<sub>4</sub> em TiO<sub>2</sub> e com o aquecimento durante a análise térmica conseguiu-se finalizar a reação pela remoção do buteno. Como pode ser visualizado na **Figura 8(b)** não aparece o pico na faixa de 3500 cm<sup>-1</sup> referente à hidroxila, mas aparece um pico em 1600 cm<sup>-1</sup> referente a formação de um alceno.

## 5.2 Avaliação Morfológica

A dispersão do  $\text{TiO}_2$  na matriz do PP foi investigada por MET. As regiões escuras representam o  $\text{TiO}_2$  e as regiões claras o PP. A **Figura 9** apresenta as imagens de MET para os nanocompósitos de PP/ $\text{TiO}_2$ c1, PP/ $\text{TiO}_2$ c2 e PP/ $\text{TiO}_2$ c6. Como pode ser visualizado na **Figura 9(a)** 200nm e **Figura 9(b)** 50nm, as imagens demonstram partículas de  $\text{TiO}_2$  com regiões homogeneamente dispersas e alguns aglomerados, com diâmetros de aproximadamente 65nm e 200nm respectivamente para amostra de PP/ $\text{TiO}_2$ c1. A **Figura 9(c)** 200nm e **Figura 9(d)** 50nm demonstram regiões com agregados de aproximadamente 330nm, mas uma dispersão também pode ser observada com diâmetros de aproximadamente 180nm para a amostra de PP/ $\text{TiO}_2$ c2. Para a amostra PP/ $\text{TiO}_2$ c6, **Figura 9(e)** 200nm e **Figura 9(f)** 50nm, foi observado uma dispersão com partículas de aproximadamente 130nm e regiões com agregados de aproximadamente 310nm.

Com o aumento da concentração de  $\text{TiO}_2$  pode ser observado um aumento de agregados das nanopartículas. Essas nanopartículas têm a tendência de se aglomerar e isso depende do balanço das forças eletrostáticas, dipolo-dipolo e van der Waals. As interações entre o PP e o  $\text{TiO}_2$  podem se tornar dificultadas devido ao fato das nanopartículas possuírem superfícies polares combinadas com alto valor de área superficial específica, enquanto o PP possui características apolares.<sup>5, 7, 96</sup> Essa dificuldade de dispersão das nanopartículas polares em matriz apolar também foi demonstrada por Ferreira e coautores<sup>97</sup> que caracterizaram por MET nanocompósitos de PP com grafite e demonstraram regiões dispersas, mas também a presença de regiões com agregados.

Em contrapartida, neste trabalho existiram algumas regiões com boas dispersões, as quais podem estar relacionadas ao cisalhamento entre a superfície da rosca da extrusora e as nanopartículas e, até mesmo entre as próprias nanocargas durante o processamento por extrusão, que forçam a separação e diminuem as regiões aglomeradas.<sup>98</sup> Carli e colaboradores<sup>99</sup> demonstraram que existe essa influência da dispersão com a intensidade do cisalhamento. O aumento do cisalhamento durante a extrusão pode promover uma morfologia mais dispersa.

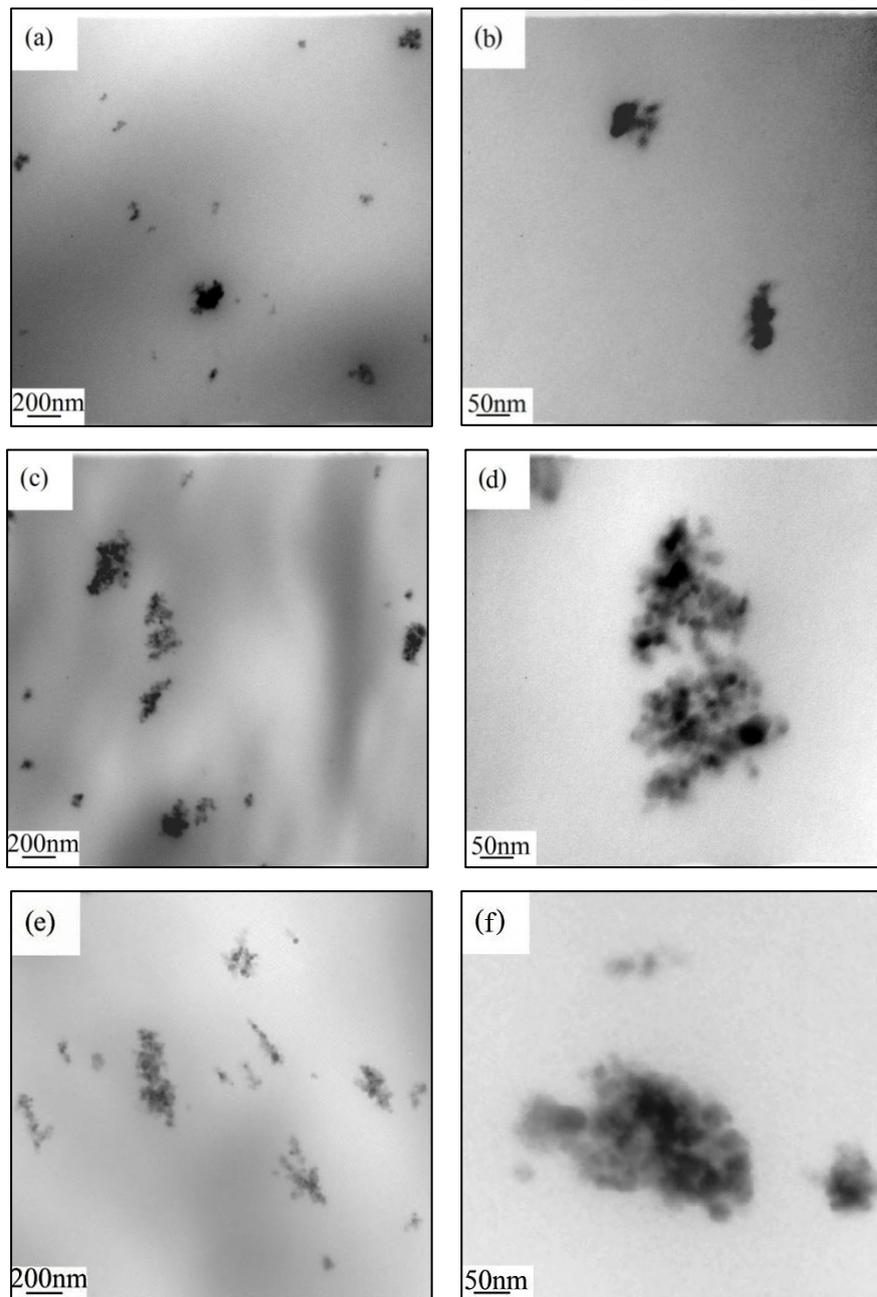


Figura 9. Morfologia de MET: (a) PP/TiO<sub>2</sub>c1, (b) maior magnificação, (c) PP/TiO<sub>2</sub>c2, (d) maior magnificação, (e) PP/TiO<sub>2</sub>c6 e (f) maior magnificação.

A **Figura 10** apresenta as morfologias de microscopia eletrônica de transmissão para os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5, PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6. A **Figura 10(a)** 200nm e **Figura 10(b)** 50nm apresentam regiões dispersas com partículas na ordem de 2nm e algumas regiões aglomeradas com partículas de aproximadamente 60nm para a amostra de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5. Na **Figura 10(c)** 200nm e **Figura 10(d)** 50nm demonstraram

regiões agregadas de 130nm e regiões dispersas com diâmetro de aproximadamente 80nm (PP/TiO<sub>2</sub>b2,5).

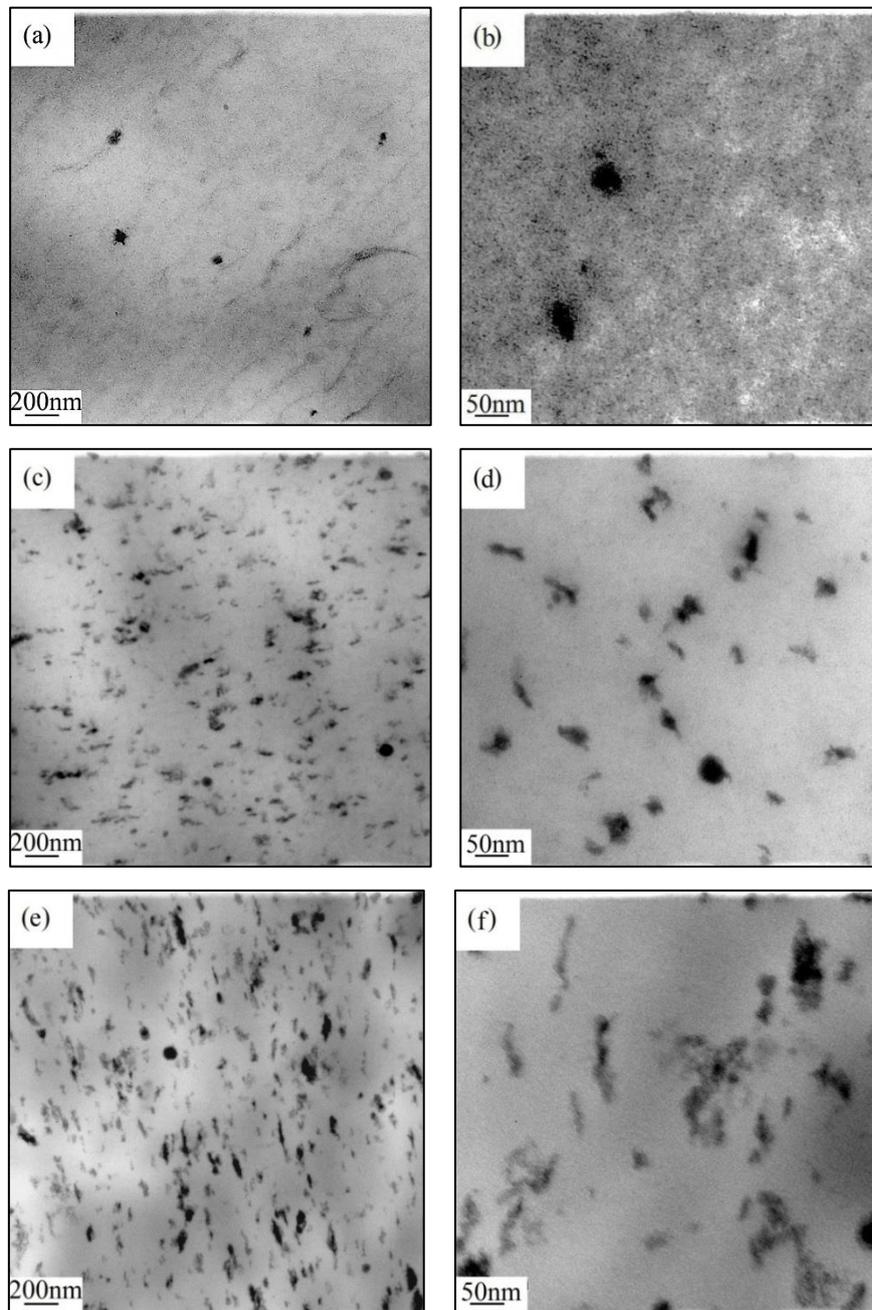


Figura 10. Morfologia de MET: (a) PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 (b) maior magnificação, (c) PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 (d) maior magnificação, (e) PP/TiO<sub>2</sub>b6 e (f) maior magnificação.

Na **Figura 10(e)** 200nm e **Figura 10(f)** 50nm demonstrou regiões agregadas de 110nm, mas também apresentou regiões dispersas com diâmetro de aproximadamente 60nm (PP/TiO<sub>2</sub>b6). As análises de MET comprovaram que o método de preparação dos

nanocompósitos sol-gel *in situ*, foi bem mais eficiente que o método convencional, no que diz respeito à dispersão das nanopartículas. Esses resultados conferem com os apresentados na literatura confirmando que o método sol-gel *in situ* é mais eficiente e garante a obtenção de menores tamanhos de partículas.<sup>31, 33, 100</sup> A morfologia do sistema convencional por apresentar maiores regiões com aglomerados acabou reduzindo o  $\chi_{cd}$  do PP por formarem menos cristais e com maiores irregulares superficiais.

Em contrapartida para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 por apresentar uma morfologia bem mais dispersa contribuiu para aumentar significativamente o  $\chi_{cd}$  do PP, formando mais cristais com menores tamanhos, mas com maior regularidade superficial e tamanhos homogêneos. Estes resultados tanto do sistema convencional quanto do sistema sol-gel *in situ* podem ser correlacionados com o  $\chi_{cd}$  por DSC e o processo de nucleação e crescimento dos cristais por MOLP.

Os estudos apresentados na literatura demonstram que existem diferentes formas de melhorar a dispersão das nanocargas na matriz do polímero, tais como: compatibilizantes, funcionalização nos polímeros e nas nanopartículas.<sup>70, 101, 102</sup> Além disso, o método de dissolução e o controle do cisalhamento dos nanocompósitos durante o processamento por extrusão também são outras formas de se minimizar as regiões aglomeradas.<sup>98</sup>

Meng e colaboradores<sup>44</sup> demonstraram a partir da morfologia de MET das amostras a fotodegradação dos nanocompósitos poliméricos, que foram baseado na imobilização do TiO<sub>2</sub> em argila sintetizada via método sol-gel. Enquanto que a dispersão do TiO<sub>2</sub> e argila no PP foram similares, a área interfacial entre os sítios fotoativos e o PP no nanocompósito contendo TiO<sub>2</sub> e argila foram maiores que somente com PP/TiO<sub>2</sub>. Esse comportamento foi atribuído ao fato de haver mais regiões aglomeradas no sistema PP/TiO<sub>2</sub> quando comparado com o sistema contendo a argila, pois a argila ajuda no aumento da área interfacial entre a matriz e a nanocarga, ou seja, melhora a dispersão das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, tornando o sistema mais eficiente e com isso aumentando a taxa de fotodegradação do polímero.

Ou e colaboradores<sup>102</sup> estudaram as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pré-tratadas com -2,4-diisocianato de tolueno (DIT) na blenda de PP/PA. O TiO<sub>2</sub> com DIT-funcionalizado aumentou a rigidez, ductilidade e melhorou a dispersão do TiO<sub>2</sub> na matriz do PP/PA, como era esperado pela maior área superficial. A adição de anidrido maleico como compatibilizante aumentou a adesão interfacial entre os polímeros e o TiO<sub>2</sub>. A dispersão

tornou-se mais eficiente, pois atribuiu uma maior interação entre o PP, PA e o TiO<sub>2</sub> funcionalizado.

Este trabalho baseou-se em um estudo realizado por Bahloul e colaboradores<sup>31</sup> que estudaram a morfologia e comportamento viscoelástico de nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub> obtidos pelo método sol-gel *in situ*. Os autores obtiveram uma fina dispersão das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, mas também a presença de regiões com aglomerados, da mesma forma que foi observado neste trabalho. Outros trabalhos como o de Sun e colaboradores<sup>103</sup> também avaliaram a dispersão das nanopartículas, mas de sílica obtidas pelo processo sol-gel *in situ* na matriz de PP. A adição de CO<sub>2</sub> supercrítico teve uma grande contribuição, otimizando o processo sol-gel. O CO<sub>2</sub> supercrítico fez com que houvesse o inchamento do polímero e melhorou a absorção do tetraetil ortosilicato (TEOS) na matriz do PP para a formação do SiO<sub>2</sub>. Os autores observaram que o sistema promoveu uma ótima adesão interfacial entre o polímero e as partículas de sílica.

Como demonstrado nesse trabalho e pela literatura o método de obtenção de nanopartículas pelo processo sol-gel *in situ* melhora drasticamente a dispersão e a interação superficial das nanopartículas com a matriz do polímero.

### 5.3 Degradação Térmica

A degradação térmica do PP puro e nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c1, PP/TiO<sub>2</sub>c2, PP/TiO<sub>2</sub>c6, PP/TiO<sub>2</sub>b1,5, PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6 foram caracterizadas por TGA sob N<sub>2</sub>, em quatro taxas de aquecimento 10, 20, 30 e 40°C/min. Como em todas as taxas de aquecimento seguiram a mesma tendência, optou-se por escolher somente a taxa aquecimento de 10°C/min. Assim, na **Figura 11** podem ser visualizados as curvas termogravimétricas e a respectiva derivada primeira (DTG) para os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c1, PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c6.

Como pode ser visualizado na **Figura 11(a)** a presença das nanopartículas pode afetar significativamente a estabilidade térmica do PP. Ficou evidenciado um aumento da estabilidade térmica nos estágios iniciais de perda de massa dos nanocompósitos quando comparado ao PP puro. Os nanocompósitos apresentaram um comportamento similar, mas um pouco mais significativo para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c6, quando comparado ao nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c1. Podem ser visualizados os mesmos comportamentos de perda de massa para todas as amostras, havendo somente uma perda de massa associada à porção orgânica do PP.<sup>104</sup>

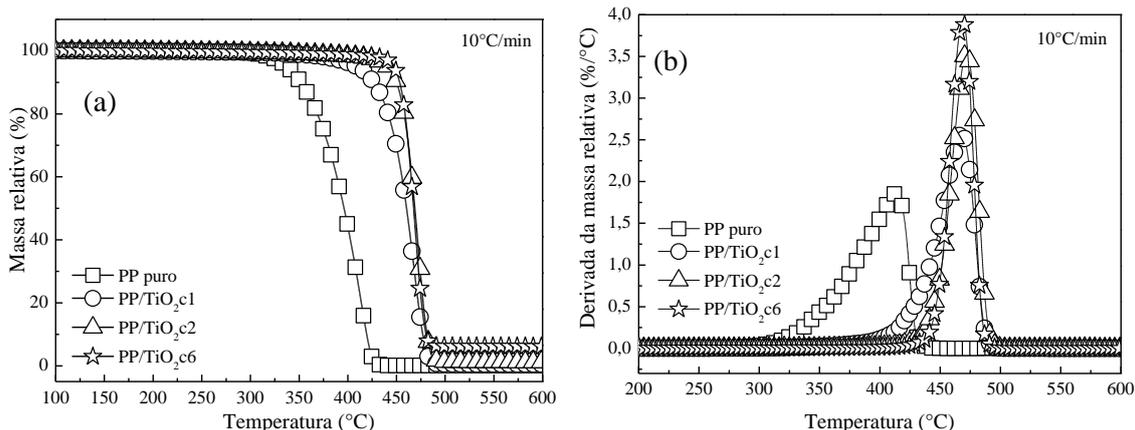


Figura 11. Termograma de TGA das massas relativas e DTG para o PP puro e nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c1, PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c6: (a) massa relativa, (b) DTG.

Através da DTG na **Figura 11(b)** o PP puro apresentou um pico largo e de baixa intensidade, enquanto que os nanocompósitos apresentaram um pico mais estreito e intenso. Isto pode estar indicando que no momento que se iniciou a perda de massa nos nanocompósitos o processo tornou-se mais acelerado quando comparado ao PP puro.<sup>105</sup> A **Tabela 2** apresenta as temperaturas de início de perda de massa ( $T_{onset}$ ), temperatura final de perda de massa ( $T_{endset}$ ) e temperatura de máxima perda de massa ( $T_{max}$ ) para o PP puro e os nanocompósitos do sistema convencional. A  $T_{onset}$  e  $T_{endset}$  foram medidas a partir do método das tangentes e a  $T_{max}$  foi a partir do pico da DTG.

Este trabalho confere com os resultados apresentados por Chiu e colaboradores<sup>53</sup> que avaliaram o comportamento de estabilidade térmica de nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>. Os autores obtiveram aumento na estabilidade térmica das amostras à medida que se adicionava as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. As partículas inorgânicas aumentaram a estabilidade térmica nos estágios iniciais de perda de massa retardando o processo de decomposição do polímero.

Tabela 2. Temperaturas  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  e  $T_{max}$  para PP puro e nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c1, PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c6.

Amostras	$T_{onset}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
PP puro	345	430	413
PP/TiO <sub>2</sub> c1	430	487	468
PP/TiO <sub>2</sub> c2	447	489	472
PP/TiO <sub>2</sub> c6	448	485	469

Como pode ser visualizado na **Tabela 2**, com a adição do TiO<sub>2</sub> pode ser percebido um aumento das temperaturas de  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  e  $T_{max}$  para todos os nanocompósitos quando comparadas às temperaturas do PP puro. Em contrapartida com o aumento da concentração de TiO<sub>2</sub>, de 2 para 6% m, essa variação tornou-se pouco significativa na  $T_{onset}$ . O aumento das  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  e  $T_{max}$ , com a adição das nanopartículas justifica o aumento da estabilidade térmica.<sup>20</sup> A **Tabela 3** apresenta os resultados das perdas de massa e massa residual do PP puro e dos nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c1, PP/TiO<sub>2</sub>c2, PP/TiO<sub>2</sub>c6.

Tabela 3. 1ª perda de massa e massa residual do PP puro e nanocompósitos PP/TiO<sub>2</sub>c1, PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c6.

Amostras	1ª perda de massa (%)	Massa residual (%)
PP puro	99,65	0,35
PP/TiO <sub>2</sub> c1	98,55	1,10
PP/TiO <sub>2</sub> c2	97,70	1,95
PP/TiO <sub>2</sub> c6	93,85	5,80

Como pode ser visualizado na **Tabela 3** a perda de massa do primeiro estágio é referente à porção orgânica do PP que sofreu degradação durante a análise termogravimétrica e a massa residual é a quantidade de TiO<sub>2</sub> que inicialmente foi adicionada ao PP.

Na **Figura 12** podem ser visualizadas as curvas termogravimétricas e a respectiva DTG para os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5, PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6. Pode ser visualizado o mesmo comportamento de perda de massa para todos os nanocompósitos havendo dois estágios de degradação. A primeira perda de massa é proveniente da eliminação de butanol, que pode ser correlacionada a análise de SDT, como já mencionado que não reagiu durante o processamento por extrusão para a formação do TiO<sub>2</sub>, sendo então eliminado na faixa de temperatura de 120 a 220°C. A segunda perda de massa é referente à porção orgânica do PP na faixa de temperatura de 320 a 500°C.

Como pode ser visualizado na **Figura 12(a)** na faixa de temperatura de 165 a 345°C o PP puro pode ser mais estável, mas a partir desta temperatura, os nanocompósitos do sistema sol-gel *in situ* obtiveram maiores estabilidades térmicas quando comparado ao PP puro. Pode ser evidenciado que os nanocompósitos PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 apresentaram um aumento da estabilidade térmica nos

estágios iniciais de perda de massa em 100°C quando comparado ao PP puro, que pode ser associado a MET, onde esses nanocompósitos apresentaram uma ótima dispersão das nanopartículas.

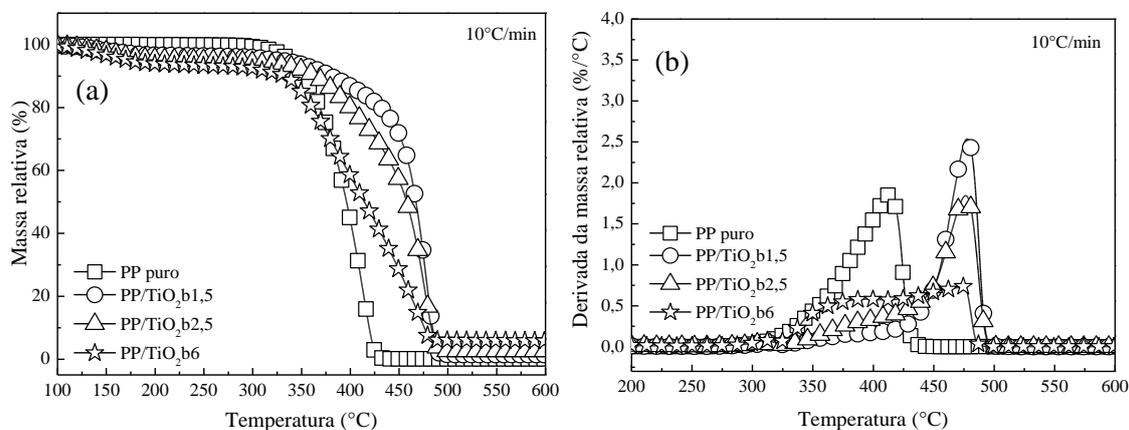


Figura 12. Termograma de TGA das massas relativas e DTG para o PP puro e nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6: (a) massa relativa (b) DTG.

A **Figura 12(b)** apresenta um resultado antagônico ao sistema convencional, onde pode ser percebido que os picos para os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 apresentaram um comportamento similar ao PP puro, com a presença de um pico levemente mais estreito e intensidade similar, isto pode estar indicando que no momento que iniciou-se a perda de massa nos nanocompósitos, o processo tornou-se suavemente mais acelerado quando comparado ao PP puro. Para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b6 ficou claramente evidenciado uma perda de massa bem mais lenta.

O nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 foi a amostra que apresentou maior grau de dispersão com menores tamanhos de nanopartículas, onde essas nanopartículas pela maior área superficial de contato com o polímero, puderam retardar mais a eliminação dos produtos voláteis proveniente da cisão das cadeias do PP.<sup>106</sup> O nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b6 apresentou uma  $T_{onset}$  menor que os outros nanocompósitos mas ainda assim, maior que o PP puro que novamente pode ser conferida na MET, com a presença de uma morfologia bem dispersa. Essa redução da  $T_{onset}$  pode estar associada a alguma contribuição maior do efeito catalítico do TiO<sub>2</sub><sup>41</sup> em relação à estabilidade térmica<sup>107</sup> ou até mesmo a presença de butanol que atuou como plastificante, pois aumentou o índice de fluidez de  $15 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  do PP puro para  $17 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  para o PP/TiO<sub>2</sub>b5 que facilitou a mobilidade das cadeias do PP.<sup>108</sup>

O PP geralmente degrada a temperaturas acima de 350°C, através das reações em cadeia via radicais livres que se propagam pelos radicais formados na cisão homolítica das ligações C-C.<sup>109</sup> A estrutura química das moléculas de um polímero degradado é substancialmente diferente da estrutura inicial, porque a degradação química causa várias mudanças na molécula, incluindo cisões das cadeias, ramificações, bem como a introdução de grupos químicos como carbonilas, hidroperóxidos, ésteres, etc. No caso do PP, os principais efeitos de degradação são a redução no tamanho molecular e a formação de outros grupos químicos.<sup>110</sup> Por outro lado, quando as nanopartículas estão bem dispersas, elas contribuem para retardar a difusão do calor, atrasando a cisão das cadeias.<sup>111</sup>

Tanto para o sistema convencional quanto para o sistema sol-gel *in situ*, outro motivo para o aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos pode estar relacionado a boa superfície de interação que fez com que as nanopartículas restringissem a mobilidade das cadeias do PP, bem como a redução do seu volume livre, reduzindo o espaço para que as cadeias do PP pudessem se mover.<sup>11</sup> A **Tabela 4** apresenta as temperaturas  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  e  $T_{max}$  para o PP puro e os nanocompósitos do sistema sol-gel *in situ*.

Tabela 4. Temperaturas  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  e  $T_{max}$  para PP puro e nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5, PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6, para o segundo estágio de perda de massa.

Amostras	$T_{onset}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
PP puro	345	430	413
PP/TiO <sub>2</sub> b1,5	447	492	478
PP/TiO <sub>2</sub> b2,5	437	485	476
PP/TiO <sub>2</sub> b6	422	485	475

Como pode ser visualizado na **Tabela 4** da mesma forma que o sistema convencional, com a adição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> ocorreu um aumento das temperaturas  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  e  $T_{max}$ .

A **Tabela 5** apresenta os resultados das perdas de massa e massa residual do PP puro e dos nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 PP/TiO<sub>2</sub>b6. Como pode ser visualizado na **Tabela 5** a primeira perda de massa é referente ao butanol retido na matriz do PP, a segunda perda de massa é referente à porção orgânica do PP e a massa residual é referente ao TiO<sub>2</sub> formado a partir do precursor adicionado no início do processamento por extrusão junto ao PP.

Tabela 5. 1ª, 2ª perda de massa e massa residual do PP puro e nanocompósitos PP/TiO<sub>2</sub>b1,5, PP/TiO<sub>2</sub>b2,5, PP/TiO<sub>2</sub>b6.

Amostras	1ª perda de massa (%) (80-200 °C)	2ª perda de massa (%)(200-600 °C)	Massa residual (%)(700°C)
PP puro	-	99,65	0,35
PP/TiO <sub>2</sub> b1,5	3,0	95,20	1,45
PP/TiO <sub>2</sub> b2,5	4,2	92,75	2,70
PP/TiO <sub>2</sub> b6	5,5	88,25	5,90

Esthappan e colaboradores<sup>20</sup> também investigaram o efeito do TiO<sub>2</sub> na estabilidade térmica do PP. A adição da nanocarga demonstrou um aumento na estabilidade térmica, onde a  $T_{onset}$  alterou de 391°C do PP puro para 421°C com a adição de 1,5% em massa do TiO<sub>2</sub>. Segundo os autores a melhora na estabilidade térmica foi atribuída que a presença das nanopartículas pode restringir a mobilidade das cadeias do PP, aumentando a energia térmica necessária para que houvesse a cisão das cadeias. No sistema convencional apresentado nesse trabalho foi obtido pelo menos 85°C de incremento na  $T_{onset}$ .

Outros autores também investigaram a estabilidade térmica do TiO<sub>2</sub> obtido pelo sistema sol-gel em outras matrizes poliméricas. Liaw e colaboradores<sup>112</sup> caracterizaram Poli(imida siloxano)/TiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel *in situ*. A investigação comprovou que na faixa de temperatura de 450 a 620°C, os nanocompósitos poliméricos aceleraram o processo de degradação do polímero. Os autores justificaram que os óxidos metálicos podem catalisar o processo de degradação dos compostos orgânicos. Em contrapartida Mallakpour e colaboradores<sup>113</sup> também estudaram Poli(imida siloxano)/TiO<sub>2</sub> pelo método *in situ* sol-gel mas contendo grupos de diamina e benzimidazona. Até a temperatura de 450°C as amostras permaneciam estáveis, mas acima desta, os nanocompósitos obtiveram maior estabilidade térmica.

Kuan e colaboradores<sup>114</sup> investigaram a estabilidade térmica dos nanocompósitos de sistema ternário de PMMA/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> através do sistema sol-gel. Ficou comprovado o aumento da estabilidade térmica com a adição das nanopartículas que estavam na razão de 1/1 de SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Acima de 200°C já ficou evidenciada a maior estabilidade térmica dos nanocompósitos, quando comparado ao PMMA puro onde as nanocargas então puderam retardar o processo de degradação térmica do PMMA.

A partir das análises termogravimétricas realizadas percebeu-se que os nanocompósitos PP/TiO<sub>2</sub>c2, PP/TiO<sub>2</sub>c6, PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 apresentaram diferenças pouco

significativas nas  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  e  $T_{max}$  entre as amostras do mesmo sistema. Ainda sim, todos os nanocompósitos para os dois sistemas estudados apresentaram valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  e  $T_{max}$  maiores que o PP puro. Tanto no sistema convencional quanto no sistema sol-gel *in situ* o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 foram as amostras que apresentaram maior estabilidade térmica entre cada sistema, o que pode ser correlacionado com a melhor dispersão das nanopartículas na matriz do PP.

#### 5.4 Cinética de degradação não isotérmica

A análise da cinética de degradação do PP puro e dos nanocompósitos para os dois sistemas, convencional e sol-gel *in situ* para diferentes taxas de aquecimento estão apresentadas nas **Figura 13** e **Figura 14**, a partir das equações descritas no (item 4.9 página 23). Como as amostras seguiam a mesma tendência foi escolhida uma de cada sistema para representar.

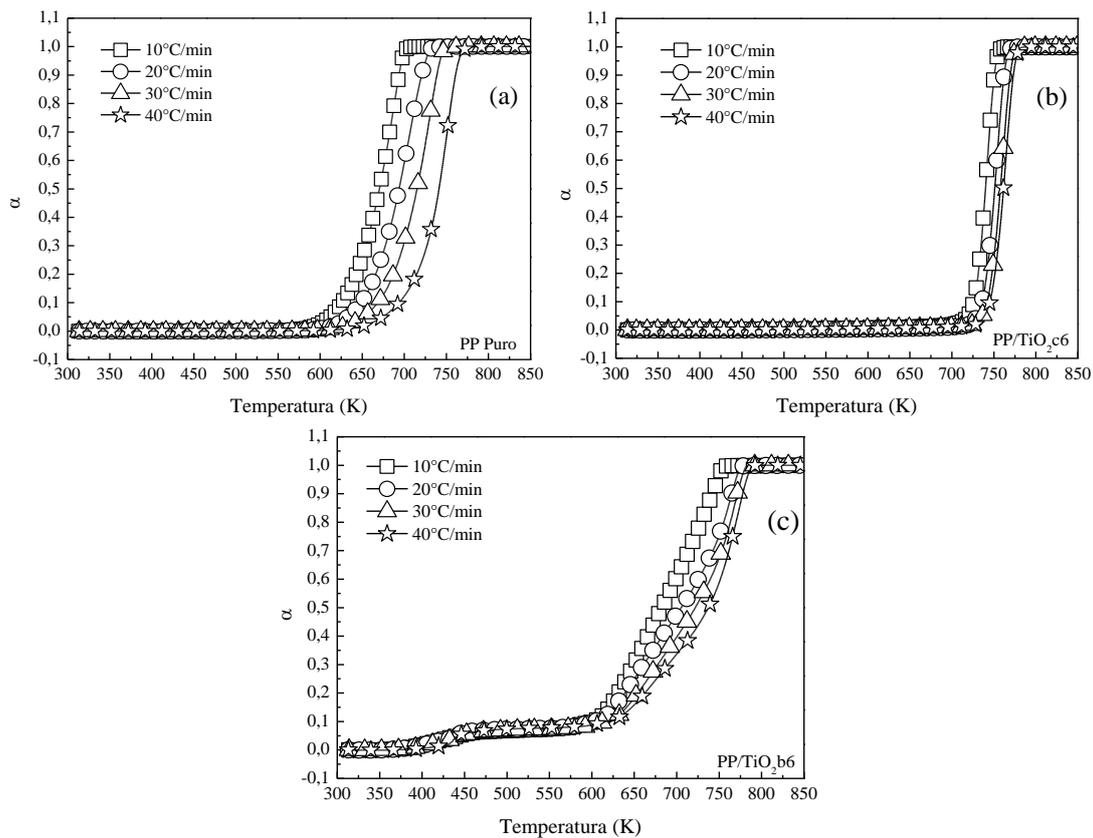


Figura 13. Grau de conversão para: (a) PP puro, (b) PP/TiO<sub>2</sub>c6 e (c) PP/TiO<sub>2</sub>b6.

Para o PP puro, **Figura 13(a)** e o nanocompósito do sistema convencional **Figura 13(b)**, apresentam curvas que demonstram uma única etapa de decomposição, o que confere com os dados do termograma de TGA de perda de massa e a DTG, apresentada na **Figura 11**. O PP puro e o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 tiveram um comportamento de uma curva sigmoidal. Para o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>b6, **Figura 13(c)** a amostra apresentou uma curva que demonstrou duas etapas de decomposição, a primeira como sendo a eliminação do butanol e a segunda perda de massa é referente a porção orgânica do PP, o que novamente confere com os dados do termograma de SDT/FTIR e TGA, apresentadas na **Figura 8** e **Figura 12** respectivamente. A avaliação dos valores de  $\alpha$  permitem identificar regiões específicas de degradação<sup>115</sup>, identificadas na **Figura 13**, onde pode-se acompanhar a perda de massa a cada instante.<sup>116</sup>

Como pode ser observado na **Figura 13** que representa o  $\alpha$  em função da temperatura, que está associada à degradação térmica, à medida que se aumenta a taxa de aquecimento há um deslocamento das curvas para maiores temperaturas para o PP puro. Esse efeito é devido ao fato do material levar maior tempo para atingir a perda de massa pelo aumento da taxa de aquecimento.<sup>117</sup>

Em menores taxas de aquecimento, o calor que está sendo fornecido, tem tempo suficiente para a difusão do calor da superfície da massa fundida até as camadas mais internas do polímero, promovendo a cisão das cadeias lentamente e posterior volatilização dos compostos orgânicos, pois existe menor gradiente de temperatura entre o forno do TGA e a amostra avaliada.<sup>71</sup> As degradações realizadas a maiores taxas de aquecimento, que resulta em altas temperaturas de degradação são devido à maior gradiente de temperatura desenvolvida entre o forno do TGA e a amostra, fazendo com que o sistema leve mais tempo para difundir o calor da superfície para as camadas mais internas do polímero e assim a cisão das cadeias do PP são deslocadas para maiores temperaturas e tempo.<sup>118</sup>

Em relação aos nanocompósitos as curvas apresentaram uma diferença pouco significativa com a mudança da taxa de aquecimento aplicada. Pode ser devido ao fato das nanopartículas serem óxidos metálicos e possuírem alta capacidade calorífica, fazendo com que o sistema leve menos tempo para difundir o calor por toda a matriz de PP. Todo calor que está sendo absorvido pelas nanopartículas que estão nas camadas mais internas do polímero, logo está sendo dissipado, pois o TiO<sub>2</sub> possui alta difusividade térmica.<sup>119</sup> Também pode estar havendo um aumento da condutividade térmica no sistema, com aumento da taxa de aquecimento pelo movimento Browniano

das nanopartículas com a matriz do PP. Com o aumento da taxa de aquecimento o número de colisões entre as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e as moléculas do PP no seu estado fundido aumentam, fazendo com que exista tanto a contribuição do calor sendo fornecido pelo forno do TGA bem como o calor transferido pela colisão entre as nanopartículas e a matriz do PP.<sup>120</sup>

A **Figura 14** demonstra a linearização da **equação (10)** para obtenção dos valores da  $E_{ad}$  em relação a  $\alpha$ ,  $\log\beta$  em função de  $1/T$  ( $10^{-3}$ ), para os diferentes  $\alpha$  nas diferentes taxas de aquecimento. A  $E_{ad}$  foi determinada a partir do  $b$ , segundo a linearização da **equação (10)**, (item 4.9 página 23).

Pode ser observado na **Figura 14** que os dados experimentais tanto para o PP puro quanto para os nanocompósitos dos dois sistemas estão bem próximos do ajuste linear. A aplicação do método FWO foi satisfatória para o PP puro e os nanocompósitos, pois entre as frações de conversão de 0,1-0,8, os valores de  $\alpha$  encontrados obtiveram um coeficiente de correlação de aproximadamente 0,998. Em cada fração de conversão, ocorre a formação de compostos com diferentes níveis de estabilidade e degradação térmica.<sup>121</sup> É demonstrado um percentual de perda de massa constante ao longo da taxa de conversão, onde esse percentual aumenta com o aumento da temperatura de degradação, da direita para a esquerda.<sup>80</sup>

Pode também ser visualizado que o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>c6 apresentou um deslocamento abrupto para maiores temperaturas o que confere com os dados de TGA na **Figura 11(b)** para um aumento da estabilidade térmica nos estágios iniciais de degradação. A redução do valor do  $b$ , mudança na inclinação dos ajustes lineares, para o sistema convencional demonstra que no momento que se inicia a perda de massa, esta é acelerada quando comparada ao PP puro, como já mencionado, pode ser devido ao efeito catalítico do TiO<sub>2</sub>.

Os dados experimentais que não estão bem próximos aos ajustes lineares, como é o caso para o sistema sol-gel *in situ*, podem estar relacionadas à ocorrência dos dois mecanismos de degradação, eliminação de butanol e a eliminação dos produtos voláteis proveniente da cisão das cadeias do PP, o qual pode também ser demonstrado na **Figura 8**.

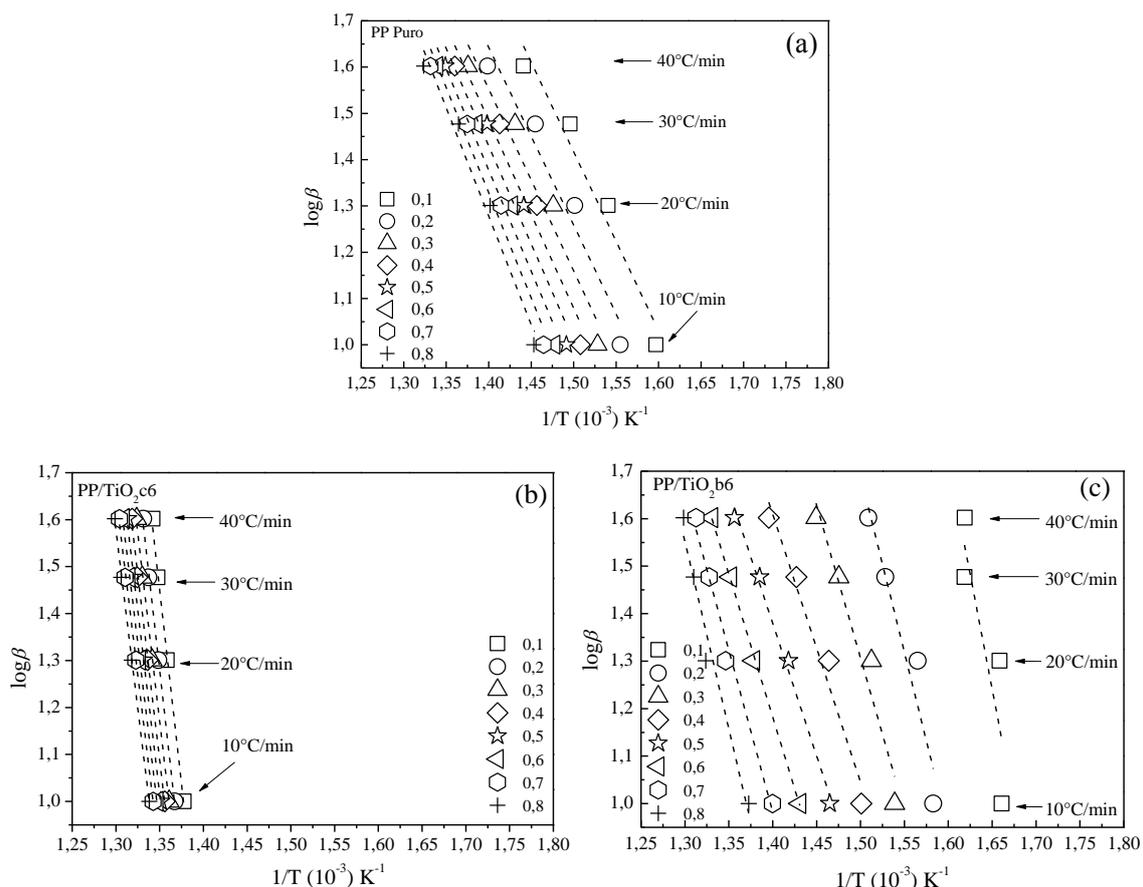


Figura 14.  $\log \beta$  em função de  $1/T(10^{-3}) K^{-1}$  para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas: (a) PP puro, (b) PP/TiO<sub>2</sub>c6 e (c) PP/TiO<sub>2</sub>b6. As linhas tracejadas representam o ajuste linear dos dados.

Existe um estudo<sup>78</sup> relacionado à influência do tamanho das partículas na cinética de degradação térmica do PP. Foi observado, a partir do método de FWO, que para diferentes  $\alpha$  existia uma variação nos parâmetros cinéticos, onde a  $E_{ad}$  inicialmente diminuía com a redução do tamanho das partículas, possivelmente com o aumento da área superficial das partículas, aumentando a área de contato com o polímero, e tornando mais facilitado o processo de degradação. No entanto, logo em seguida aumentava a  $E_{ad}$  com a redução ainda maior desse tamanho de partícula, podendo estar então, ocorrendo o processo inverso, onde essas partículas dificultavam a eliminação dos produtos voláteis a partir da cisão das cadeias do PP.

Outro estudo<sup>122</sup> investigou a cinética de decomposição térmica de fibras naturais aplicando diferentes métodos de obtenção da  $E_{ad}$ . O método isoconversional de FWO e Friedman demonstrou que os ajustes lineares estavam bem próximos aos dados experimentais para os diferentes  $\alpha$ , indicando um simples mecanismo de reação ou a

unificação de múltiplos mecanismos. O que pode também estar ocorrendo nos sistemas aqui estudados. O modelo modificado de Coats Redfern para a fibra avaliada demonstrou mudança no mecanismo de reação com  $\alpha$  em 0,8.

A **Figura 15** demonstra a  $E_{ad}$  em função do  $\alpha$  para os dois sistemas estudados, calculados a partir do método isoconversional.

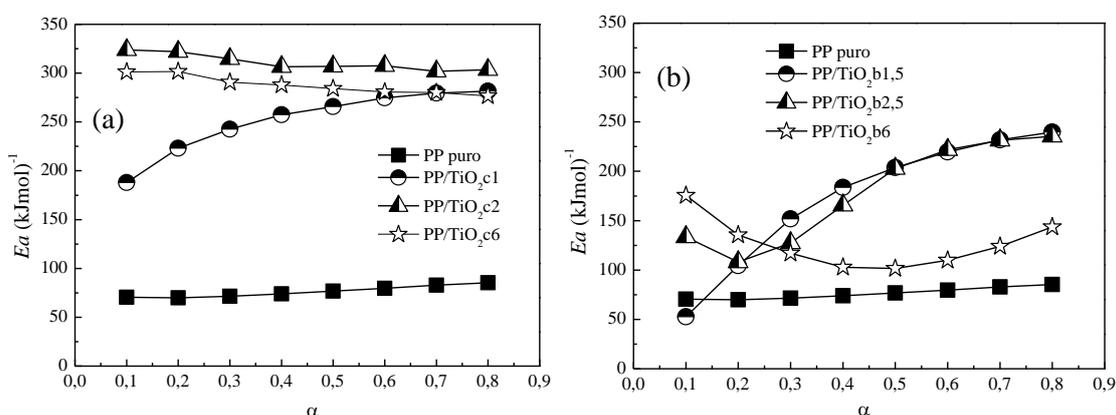


Figura 15. Energia de ativação para o PP puro e nanocompósitos: (a) sistema convencional e (b) sol-gel *in situ*.

Como apresentado na **Figura 15** a  $E_{ad}$  para o sistema convencional e o sistema sol-gel *in situ* não permanecem constantes com o aumento do  $\alpha$ . O PP puro apresentou um aumento da  $E_{ad}$  a partir de  $\alpha$  em 0,3. O nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c1 apresentou um aumento da  $E_{ad}$  a partir de  $\alpha$  em 0,1. Os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c6 apresentaram uma redução do valor da  $E_{ad}$  a partir de  $\alpha$  em 0,2. Para os nanocompósitos do sistema sol-gel *in situ* o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 também apresentou aumento da  $E_{ad}$  a partir de  $\alpha$  em 0,1. Em contrapartida para o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 apresentou uma queda no valor de  $\alpha$  em 0,2 e logo em seguida aumentou e o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>b6 apresentou uma queda bem acentuada no valor de  $\alpha$  já em 0,1.

O mesmo fenômeno foi relatado na literatura indicando uma mudança no mecanismo de reação com a variação do  $\alpha$ . Como já mencionado, essa degradação pode estar indicando múltiplas etapas de degradação, através de degradações sucessivas ou competitivas. Para o PP puro os menores valores de  $E_{ad}$  podem também estar relacionados a cisão das ligações C-CH<sub>3</sub> da cadeia polimérica e maiores valores de  $E_{ad}$  estão relacionados a cisão das ligações C-C e relacionados com a cisão randômica do PP.<sup>71, 123, 124</sup>

Para os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c6 a redução da  $E_{ad}$  pode ser associado a uma aceleração no processo de degradação e presença de aglomerados como pode ser visto na MET. Possivelmente essa redução da  $E_{ad}$  para os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6 seja a presença do butanol que atuou como plastificante, como já mencionado, facilitando a mobilidade das cadeias e necessitando menos energia térmica para a cisão das ligações.

Quando existe um aumento da  $E_{ad}$  que pode ser associado a um aumento na estabilidade térmica, as nanopartículas por apresentarem uma boa dispersão na matriz do PP podem dificultar a difusão dos produtos voláteis, que é o caso dos nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c1 e PP/TiO<sub>2</sub>b1,5. Quando existem regiões aglomeradas, as nanopartículas têm menor contribuição para esse efeito.<sup>70</sup> A degradação no polímero está relacionada a reações ocorridas na cadeia que é função de uma série de etapas elementares cada qual tendo seu próprio parâmetro cinético.<sup>124</sup>

### 5.5 Comportamento de Fusão e Cristalização

A análise térmica referente ao comportamento de fusão, cristalização e grau de cristalinidade do PP puro e nanocompósitos para os dois sistemas foi caracterizada por DSC sob N<sub>2</sub>. Assim, na Figura 16 podem ser visualizados os termogramas de DSC de fusão e cristalização, Figura 16(a) e Figura 16(b) respectivamente, para o PP puro e nanocompósitos.

Para a temperatura de fusão, foi identificada uma mudança pouco significativa com a adição das nanopartículas. Algumas vezes quando se adiciona uma nanocarga, esta pode contribuir na restrição da mobilidade molecular do polímero, neste caso, maior energia térmica seria necessária para atingir a fusão. O fato de ter mudado pouco a temperatura de fusão confere com os dados de DMA, que apresentou mudança suavemente significativa na rigidez dos nanocompósitos. Em contrapartida, a presença de nanopartículas pode afetar mais a nucleação porque atua como ponto de ancoramento das cadeias quando elas perdem mobilidade. A fusão é o processo de destruição do cristal e depende só da energia transferida para os seguimentos de cadeia se movimentar. Por isso seria esperado um efeito menos pronunciado na fusão. Apesar disso em alguns sistemas, por exemplo, podem apresentar redução da temperatura de fusão para os nanocompósitos em comparação com o PP puro.<sup>125</sup> Em todos os casos,

estas características podem ser dependentes do empacotamento molecular característico do processo de cristalização.

No DSC referente ao resfriamento, pode ser percebido que o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c1 e PP/TiO<sub>2</sub>c2 apresentaram um aumento da temperatura de cristalização pouco significativo comparado ao PP puro, mas o PP/TiO<sub>2</sub>c6 apresentou uma temperatura de cristalização bem maior que o PP puro e os outros nanocompósitos do sistema convencional. Para o sistema sol-gel *in situ* o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 foi a amostra que apresentou a maior temperatura de cristalização e os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6 cristalizaram nas mesmas temperaturas quando comparado ao PP puro. Essa alteração para maiores temperaturas está relacionada a um efeito de nucleação<sup>126</sup> que quando adicionado ao polímero pode aumentar a taxa de nucleação pelo aumento do número de sítios de nucleações primários e uma redução da nucleação em um período normal de indução.<sup>127</sup>

Estes resultados conferem com o apresentado por Esthappan e coautores<sup>128</sup> que avaliaram o comportamento de fusão e cristalização de nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub> demonstrando que os sistemas apresentaram mudanças pouco significativas na temperatura de fusão e um maior efeito na temperatura e grau de cristalinidade. A presença de aglomerados contribuiu pouco na restrição molecular das cadeias de PP, mas com o aumento da concentração de TiO<sub>2</sub> aumentou a temperatura de cristalização.

O efeito nucleante apresentado nesse trabalho está em conformidade com o encontrado por Fina e colaboradores<sup>129</sup> que caracterizaram termicamente nanocompósitos de PP com diferentes tipos de oligômero poliédrico silsesquioxano (POSS) com diferentes comprimentos de cadeia e constataram um aumento na temperatura de cristalização. Esse assunto será melhor abordado no capítulo 5.6 em cinética de cristalização isotérmica.

Li e colaboradores<sup>130</sup> estudaram outros sistemas caracterizando nanocompósitos de Poli(acido láctico) (PLA) com TiO<sub>2</sub> e constataram que a adição do nanocompósito reduziu o grau de cristalinidade do polímero. Foi observado que provavelmente essa redução esteja associada a uma diminuição da difusão das cadeias do PLA para o crescimento cristalino e a destruição da regularidade da estrutura da cadeia do PLA na presença do TiO<sub>2</sub>.

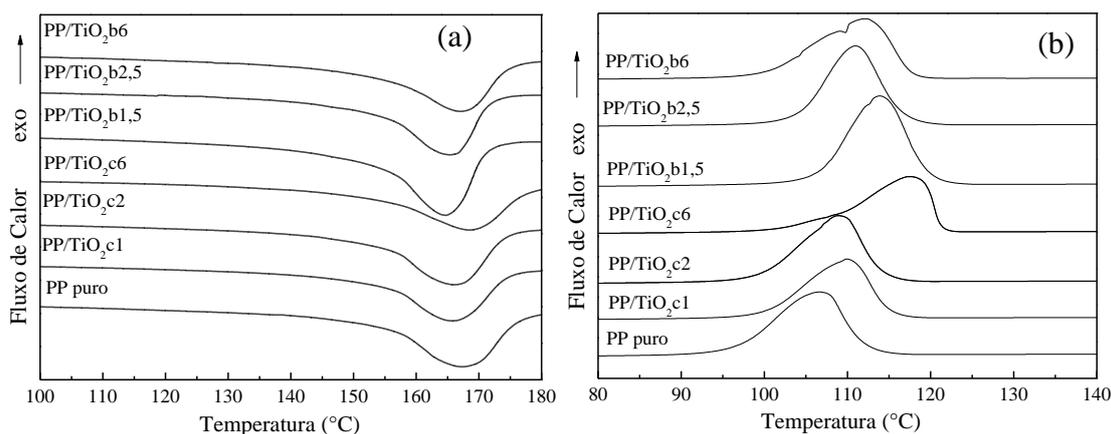


Figura 16. Termogramas de DSC para o PP puro e nanocompósitos para os dois sistemas: (a) fusão do segundo aquecimento e (b) cristalização.

A **Tabela 6** demonstra a temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para o PP puro e os nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas. Como pode ser visualizado na **Tabela 6** houve uma queda no  $\Delta H_m$  dos nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c1 e PP/TiO<sub>2</sub>c6 quando comparado ao PP puro, possivelmente devido ao maior espaçamento das cadeias do PP puro ou um maior volume livre ( $v_f$ ), necessitando de menor energia térmica para a fusão dos cristais. Também pode ser devido a um menor  $\chi_c$ , onde a nanocarga pode ter dificultado a reorganização das cadeias do polímero.

Esse comportamento pode ser correlacionado pela morfologia de MET e MOLP, onde percebe-se que nos nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c1 e PP/TiO<sub>2</sub>c6 apresentam regiões com aglomerados os quais podem ter formado menor quantidade de cristais e uma geometria com imperfeições. A presença de agregados das nanopartículas na matriz do PP atrapalha o processo de crescimento dos cristais reduzindo o  $\chi_c$ .<sup>128</sup>

Em contrapartida o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 foi a amostra que apresentou maior  $\chi_c$ ,  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_c$ , onde exibiu ótima dispersão das nanopartículas, promovendo a formação de muitos sítios de nucleação que aumentou a formação de cristais. Esse comportamento está em conformidade com os resultados apresentados na MET e MOLP. O aumento da  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_c$  é devido ao maior grau de cristalinidade, onde o sistema necessita de maior energia térmica para destruição da estrutura cristalina, bem como maior energia térmica precisa ser retirado do sistema para a formação dos cristais.<sup>131</sup>

Ou e colaboradores<sup>101</sup> utilizaram TiO<sub>2</sub> funcionalizado e avaliaram a temperatura de cristalização quando adicionados ao PP. Eles demonstraram que com a adição do TiO<sub>2</sub> funcionalizado, a temperatura de cristalização permaneceu inalterada. Em outro estudo<sup>55</sup> mostrou que as nanocargas ajudam na aceleração do crescimento dos cristais as quais levam a uma cristalização a maiores temperaturas, mas pode também, como nesse caso, gerar uma estrutura com menor grau de cristalinidade.

Tabela 6.  $T_m$ ,  $T_c$ ,  $\chi_c$ ,  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_c$  para o PP puro e os nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas.

Amostras	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\chi_c$ (%)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)
PP puro	167	107	51	76,38	96,37
PP/TiO <sub>2</sub> c1	166	110	44	68,24	82,93
PP/TiO <sub>2</sub> c2	166	109	50	77,07	92,24
PP/TiO <sub>2</sub> c6	169	117	48	67,24	87,07
PP/TiO <sub>2</sub> b1,5	165	114	63	85,62	118,30
PP/TiO <sub>2</sub> b2,5	165	111	53	75,20	99,09
PP/TiO <sub>2</sub> b6	168	111	52	74,09	94,63

Jiang e colaboradores<sup>132</sup> estudaram a incorporação de zeolita na matriz de polipropileno isotático. Os autores demonstraram que a presença da zeolita formou muitos cristais na fase  $\beta$  em menor tempo de cristalização porque promoveu maior densidade comparada aos cristais na fase  $\alpha$  do PP. Da mesma forma outros autores<sup>133</sup> demonstraram que as partículas de wollastonita tratadas com ácido pimélico podem aumentar fortemente a nucleação heterogênea e formação de cristais  $\beta$  no PP. Isso indica que ocorreu a reação do Ca<sup>2+</sup> da wollastonita e o ácido pimélico.

Pode ser percebido que o nível de dispersão das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na matriz de PP tem forte influência no comportamento térmico pois, o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 pela excelente dispersão das nanopartículas, apresentou um aumento de 19% no  $\chi_c$  quando comparado ao PP puro.

### 5.6 Cinética de cristalização isotérmica

Geralmente estudos cinéticos de cristalização de nanocompósitos poliméricos utilizam a típica equação de Avrami.<sup>88, 89</sup> Para compreender o fenômeno da cristalização durante a cristalização isotérmica foi utilizado este método. Como foi visto anteriormente a teoria de Avrami foi aplicada para demonstrar a dependência da

crystalinity em função do tempo. Consequentemente, para analisar o efeito da concentração de  $\text{TiO}_2$  na cinética de cristalização isotérmica e na  $T_c$  dos nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas estudados, a equação de Avrami para várias temperaturas de cristalização foi demonstrada na **Figura 17**. Como foram apresentadas tabelas com todos os dados cinéticos foi escolhida somente uma amostra de cada sistema para representar.

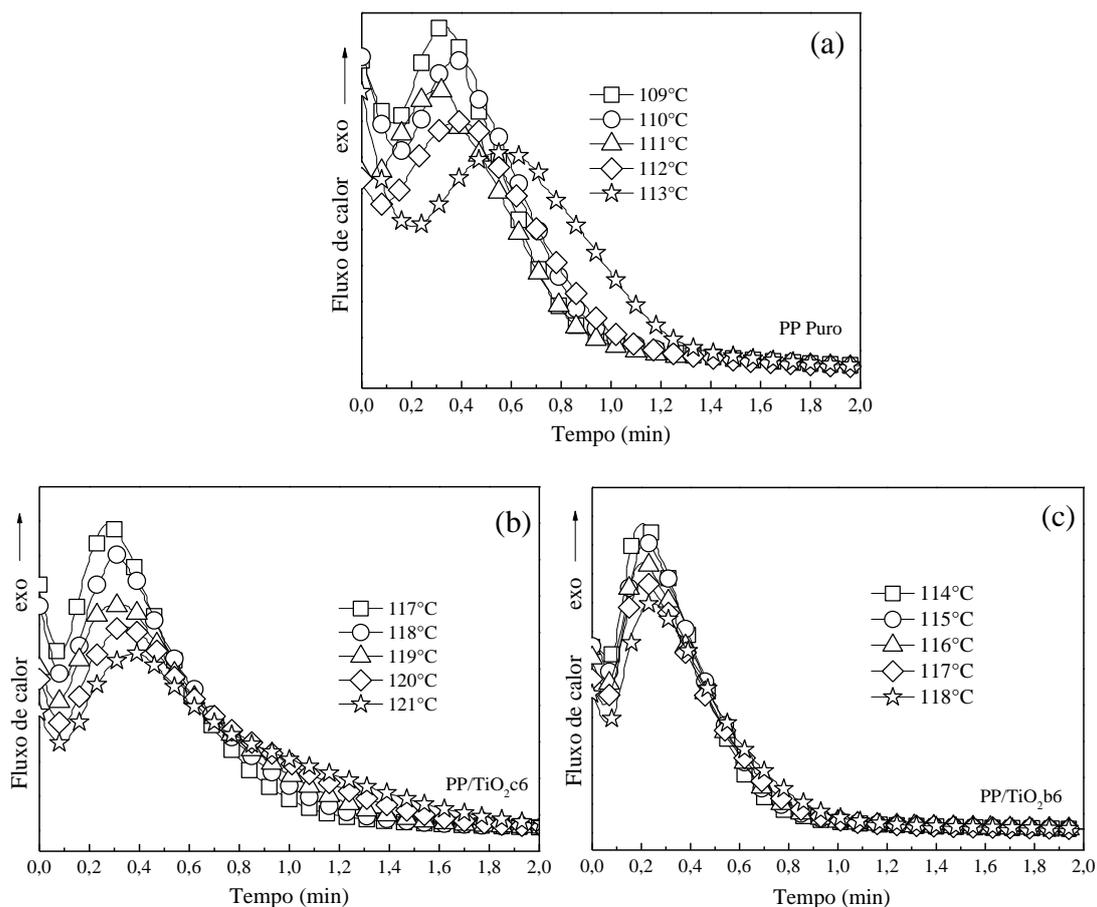


Figura 17. Curvas de cristalização isoterma para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas: (a) PP puro, (b) PP/ $\text{TiO}_2$ c6, (c) PP/ $\text{TiO}_2$ b6.

A **Figura 17** indica a evolução das isotermas de cristalização do PP puro, nanocompósitos pelo sistema convencional e sol-gel *in situ*. Como pode ser observado com o aumento da temperatura de cristalização as isotermas do PP puro na **Figura 17(a)** e nanocompósito de PP/ $\text{TiO}_2$ c6 na **Figura 17(b)** apresentaram um deslocamento ao longo do eixo do tempo. Tanto o tempo de indução e a largura do pico das isotermas aumentaram com o aumento da temperatura de cristalização, indicando uma taxa de cristalização progressivamente mais lenta.<sup>70, 134, 135</sup>

Estes dados indicam que maiores tempos estão disponíveis para completar a cristalização. Em contrapartida o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b6 teve uma aceleração no processo de cristalização.<sup>68</sup> No nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b6 esse aumento na cinética de cristalização teve maior efeito, o qual demonstrou maior taxa de cristalização quando comparado ao PP puro e ao nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6. Estes tiveram uma taxa de cristalização semelhante, onde esses valores podem ser visualizados na **Tabela 7** e **Tabela 8** para o sistema convencional e sol-gel *in situ* respectivamente. A partir da integração das curvas do fluxo de calor segundo a **equação (12)** podem ser obtidas as curvas da cristalinidade relativa que estão representadas pela **Figura 18**.<sup>136</sup>

A **Figura 18** apresenta a influência da adição de TiO<sub>2</sub> na cristalinidade relativa em função do tempo para o PP puro e os nanocompósitos obtidos pelo sistema convencional e sol-gel *in situ*.

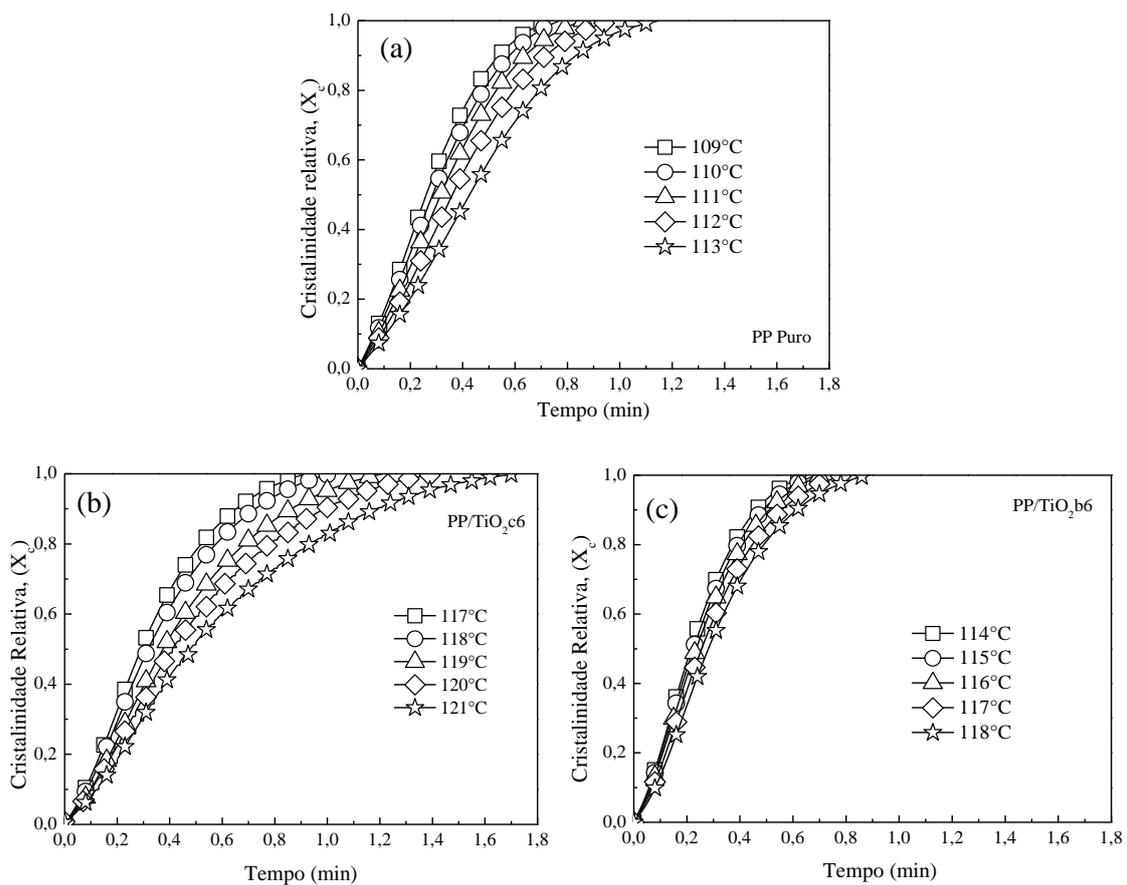


Figura 18. Cristalinidade Relativa para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas: (a) PP puro, (b) PP/TiO<sub>2</sub>c6, (c) PP/TiO<sub>2</sub>b6.

Como pode ser visto na **Figura 18(a)** tanto para o PP puro quanto para o nanocompósito do sistema convencional **Figura 18(b)** e sol-gel *in situ* **Figura 18(c)** a cristalinidade relativa apresenta curvas sigmóides, com uma inclinação pressupondo um efeito com mudança na temperatura de cristalinidade e tempo para a cristalização com a adição das nanopartículas.<sup>137-139</sup> Com a adição de TiO<sub>2</sub> percebe-se uma mudança na inclinação das sigmóides para os diferentes sistemas, sendo mais significativo para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b6. O nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 começou a cristalizar antes do PP/TiO<sub>2</sub>b6, mas levou mais tempo para completar a cristalização. Para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b6, menores tempos foram solicitados para completar a cristalização.

Pode ser percebido que existe uma dependência da nucleação e crescimento do cristal em relação às isotermas. Após as curvas atingirem a máxima taxa de fluxo de calor,  $t_{1/2}$ , passa a ter um processo cinético mais lento. Menores temperaturas de cristalização permitem uma maior mobilidade e difusividade molecular, pois menores tempos são requeridos para formação dos cristais.<sup>140</sup> Essas curvas sigmóides são resultados de um processo de cristalização primária durante o estágio inicial e um processo secundário durante um estágio final.<sup>141</sup>

Esse comportamento confere com o apresentado na literatura onde Naffakh e coautores<sup>134</sup> realizaram estudos cinéticos de cristalização isotérmica de nanocompósitos de PP com nanotubos inorgânicos. Os autores observaram o comportamento de curvas sigmóides e seu deslocamento para maiores temperaturas com o aumento das isotermas com uma taxa de cristalização mais lenta. Para representar a taxa de cristalização foi utilizado o valor de 0,1 que corresponde uma cristalização de 10%. Essa mudança mais significativa da cristalinidade foi observada para maiores isotermas.

O processo de cristalização mais lento do nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 representado pela **Figura 18(b)** pode ser associado ao  $t_{1/2}$  listado na **Tabela 7**, o qual demonstra que o sistema teve um tempo maior para atingir a máxima taxa de fluxo de calor, progressivamente mais lenta para menores isotermas, onde pode ser corroborado com a  $k_c$ , a qual apresentou um processo cinético mais lento. Esse processo cinético mais lento pode ser devido ao fato das nanopartículas apresentarem regiões com a presença de aglomerados, como pode ser visto na MET, que atrapalham o crescimento dos cristais, fazendo com que o sistema gaste mais tempo, conseqüentemente precisando de uma  $E_{ac}$  maior como pode ser visto na **Tabela 9**, devido tanto ao

impedimento estérico, por causa das colisões com os cristais adjacentes, bem como essas regiões aglomeradas atrapalham as cadeias de empacotarem.<sup>141</sup>

Em contrapartida no processo de cristalização mais rápido como é o caso do nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b6 representado pela **Figura 18(c)**, esse sistema demonstrou um tempo para atingir o  $t_{1/2}$  bem menor quando comparado ao PP puro e ao nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6, bem como apresentou uma  $k_c$  mais rápida, necessitando de uma  $E_{ac}$  menor, pois apresentou uma morfologia mais dispersa, como pode ser visto na MET, que contribuiu mais para o empacotamento das cadeias para a cristalização.

A **equação (12)** foi representada graficamente e todas as curvas demonstraram uma relação linear, como apresentado na **Figura 19**. Isto indica que o comportamento de cristalização isotérmica do PP puro e nanocompósitos para os dois sistemas podem apropriadamente ser definidos pela equação de Avrami.<sup>140</sup> O processo de cristalização foi bem descrito pela equação de Avrami o qual pode ser observado, uma boa linearização dos dados experimentais que apresentaram um coeficiente de correlação ( $R^2$ )  $\geq 0,98$ .<sup>135</sup> Essa equação foi usada para ajustar linearmente os dados experimentais e comparar o comportamento de nucleação e cristalização do PP puro com os nanocompósitos para os dois sistemas.<sup>142</sup> Na **Figura 19** de acordo com a equação de Avrami, o expoente “ $n$ ” oferece informações quantitativas da natureza de nucleação e crescimento do cristal, ou seja, da geometria do cristal, onde seu valor pode estar entre 1 a 4.<sup>87</sup>

O expoente de Avrami pode estar relacionado a diferentes possibilidades: formação de duas dimensões com nucleação e crescimento rápido do cristal para  $n=2$ , formação de duas dimensões com nucleação e crescimento esporádico para  $n=3$  e formação de três dimensões com nucleação e crescimento rápido do cristal para  $n=3$ .<sup>143</sup> O valor de “ $n$ ” do PP puro e nanocompósitos para os dois sistemas ficaram entre 1,39 e 1,55, como pode ser visto na MOLP na forma de disco, indicando duas dimensões do cristal com nucleação e crescimento rápido.<sup>137</sup>

Huang e colaboradores<sup>68</sup> investigaram a cinética de cristalização dos nanocompósitos de polipropileno/carbonato de cálcio e demonstraram que a amostra com 5% em massa teve maior taxa de nucleação e crescimento do cristal. Segundo os autores o motivo foi pela maior taxa de nucleação para a formação de cristais na forma- $\beta$  comparada à forma- $\alpha$ . O valor de  $n$  ficou na faixa de 2,0 a 2,9 e o valor de  $k$  foi similar a este trabalho reduzindo com o aumento da isoterma.

Na **Figura 19**, região do ajuste linear entre -5 a -3,5 representa a etapa de nucleação, de -3,5 a 0,5 representa a etapa de cristalização e na região não linear de 0,5 a 1 representa a etapa onde os cristais estão colidindo-se e não conseguem mais crescer, por causa do impedimento estérico, devido a colisões com o cristal adjacente.<sup>140</sup>

A **Tabela 7** e **Tabela 8** demonstram a  $T_c$ ,  $n$ ,  $k_c$ ,  $t_{1/2}$  e  $R^2$  para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas, onde as curvas da **Figura 19** demonstram uma relação quase linear, como pode ser comprovado pelo valor do  $R^2$ . O valor de  $k_c$  aumentou com a redução das isotermas que é inversamente proporcional ao valor de  $t_{1/2}$ . O tempo de meia cristalização (50% de cristalização),  $t_{1/2}$ , além de descrever o tempo para atingir a máxima taxa de fluxo de calor, também correspondente a mudança para um processo cinético mais lento devido ao impacto com o cristal adjacente. Quanto maior o valor de  $t_{1/2}$  menor é o valor corresponde à taxa de cristalização.<sup>70, 144</sup> A **Tabela 9** expressa os valores da  $E_{ac}$  do PP puro e dos nanocompósitos para os dois sistemas.

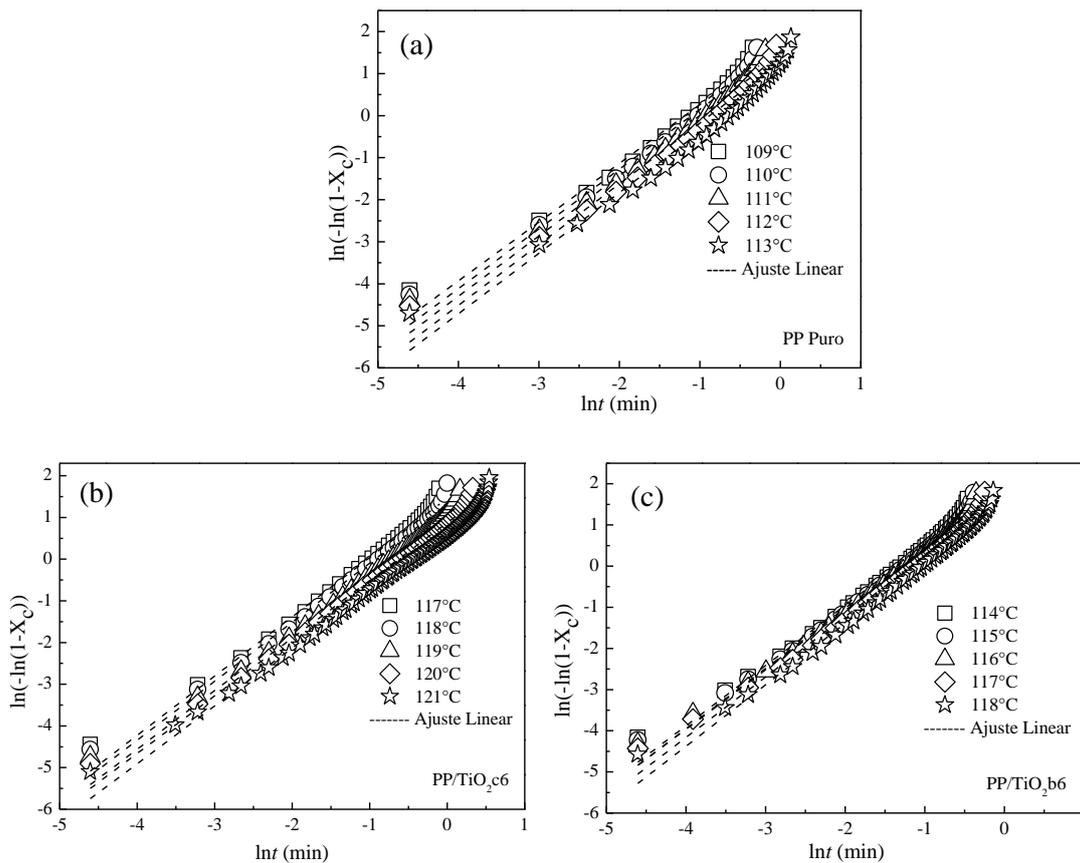


Figura 19.  $\ln[-\ln(1-X_c)]$  em função de  $\ln t$  para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas: (a) PP puro, (b) PP/TiO<sub>2</sub>c6, (c) PP/TiO<sub>2</sub>b6. As linhas tracejadas representam o ajuste linear dos dados.

Com o pode ser visualizado na **Tabela 7** e **Tabela 8**, os nanocompósitos PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6 tiveram maiores taxas de nucleação e crescimento do cristal, enquanto os nanocompósitos PP/TiO<sub>2</sub>b2,5, PP/TiO<sub>2</sub>c1, PP/TiO<sub>2</sub>c2 tiveram taxas similares ao PP puro. O nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>c6 apresentou menor taxa de cristalização quando comparado ao PP puro e aos outros nanocompósitos do sistema convencional.

Como pode ser visualizado na **Tabela 9** a  $E_{ac}$  para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b6 apresentou o menor valor o que justifica o maior efeito nucleante, onde as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> facilitaram a nucleação e crescimento dos cristais de PP, por isso que a **Figura 18(c)** demonstrou que o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>b6 levou menos tempo para o processo de nucleação e cristalização. Em contrapartida, o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 apresentou maior valor de  $E_{ac}$  onde inicialmente contribuiu para a nucleação mas posteriormente as nanopartículas passaram a atrapalhar o processo de crescimento dos cristais.

Tabela 7.  $T_c$ ,  $n$ ,  $k_c$ ,  $t_{1/2}$  e  $R^2$  para o PP puro e os nanocompósitos para o sistema convencional.

Amostras	$T_c$ (°C)	$n$	$k_c$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
PP puro	109	1,40	5,26	0,26	0,9796
	110	1,42	4,81	0,28	0,9783
	111	1,43	4,21	0,32	0,9789
	112	1,45	3,57	0,35	0,9774
	113	1,44	2,86	0,43	0,9734
PP/TiO <sub>2</sub> c1	111	1,44	5,75	0,25	0,9809
	112	1,42	5,13	0,27	0,9789
	113	1,42	4,58	0,29	0,9793
	114	1,46	3,91	0,34	0,9804
	115	1,46	3,33	0,38	0,9802
PP/TiO <sub>2</sub> c2	111	1,45	5,75	0,26	0,9812
	112	1,44	4,77	0,29	0,9771
	113	1,46	4,37	0,32	0,9785
	114	1,50	3,80	0,35	0,9772
	115	1,50	3,18	0,41	0,9758
PP/TiO <sub>2</sub> c6	117	1,42	4,31	0,29	0,9894
	118	1,41	3,74	0,32	0,9893
	119	1,41	2,92	0,37	0,9904
	120	1,39	2,40	0,41	0,9909
	121	1,39	1,90	0,48	0,9913

Pode ser visto na **Tabela 7** e **Tabela 8** que para menores valores de isotermas, tem-se uma maior troca térmica envolvida entre a amostra e o forno do equipamento, um  $\Delta T$  maior, o sistema acaba levando menos tempo para a cristalização, como também pode ser visualizado nos valores de  $t_{1/2}$ , ou seja, essa cinética ocorre mais rápida, acarretando em um aumento de  $k_c$ . Enquanto que, para maiores valores de isotermas, tem-se uma menor troca térmica envolvida entre a amostra e o forno do equipamento, pois ambos, forno e amostra, estão em temperaturas próximas, um  $\Delta T$  menor, então o sistema acaba levando mais tempo para a cristalização, como também pode ser visualizado nos valores de  $t_{1/2}$ , ou seja, a cinética ocorre mais lentamente, acarretando em uma redução da  $k_c$ .

Tabela 8.  $T_c$ ,  $n$ ,  $k_c$ ,  $t_{1/2}$  e  $R^2$  para o PP puro e os nanocompósitos para o sistema sol-gel *in situ*.

<b>Amostras</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>n</math></b>	<b><math>k_c</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>t_{1/2}</math> (min)</b>	<b><math>R^2</math></b>
PP puro	109	1,40	5,26	0,26	0,9796
	110	1,42	4,81	0,28	0,9783
	111	1,43	4,21	0,32	0,9789
	112	1,45	3,57	0,35	0,9774
	113	1,44	2,86	0,43	0,9734
PP/TiO <sub>2</sub> b1,5	116	1,54	7,70	0,22	0,9889
	117	1,54	6,48	0,24	0,9857
	118	1,53	5,38	0,28	0,9855
	119	1,55	4,13	0,34	0,9862
	120	1,54	3,28	0,39	0,9865
PP/TiO <sub>2</sub> b2,5	114	1,48	5,79	0,26	0,9844
	115	1,46	4,95	0,28	0,9849
	116	1,50	4,52	0,30	0,9870
	117	1,52	4,00	0,34	0,9864
	118	1,55	3,37	0,38	0,9854
PP/TiO <sub>2</sub> b6	114	1,46	7,21	0,21	0,9889
	115	1,46	6,77	0,22	0,9888
	116	1,44	6,18	0,23	0,9879
	117	1,47	5,57	0,25	0,9895
	118	1,49	4,92	0,28	0,9904

Para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 o maior valor da  $k_c$  pode estar relacionado a uma morfologia com regiões bem dispersas, fazendo com que no momento que está sendo retirado calor do sistema, as cadeias de PP estão perdendo mobilidade e se ancorando nas nanopartículas, esses núcleos menores, fazem com que o processo de

nucleação e crescimento do cristal seja mais lento, pois precisam atingir o raio crítico para começar a crescer o cristal. Em contrapartida para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b6 o maior valor de  $k_c$  pode estar relacionado a uma morfologia com presença de aglomerados e esses núcleos maiores (aglomerados), fazem com que o processo de nucleação e crescimento do cristal seja mais rápido, pois estão mais próximos do raio crítico para começar a crescer o cristal. Para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1, como visto por MET apresentou uma morfologia bem dispersa, com muitos sítios de nucleação fazendo com que houvesse o crescimento de muitos cristais, que pode ser visto por MOLP. Como ocorreu a formação de muitos cristais, logo eles se colidiram e pararam de crescer, por isso o sistema apresentou um aumento no valor da  $k_c$  e uma  $E_{ac}$  mais alta, pois estava fornecendo energia para o sistema para o crescimento dos cristais, mas estes já estavam colidindo-se.

A **Tabela 9** apresenta os valores da  $E_{ac}$  que foi calculado a partir da linearização da **equação (4)**. Como pode ser visualizado na **Tabela 9** para o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>c1, houve uma redução no valor da  $E_{ac}$  comparado ao PP puro, mas logo em seguida tornou a aumentar sendo mais significativo para o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>c6. Para o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 ficou evidenciado um aumento bem abrupto da  $E_{ac}$ , mas com o aumento da concentração de TiO<sub>2</sub> essa  $E_{ac}$  reduziu drasticamente.

**Tabela 9. Valores da  $E_{ac}$  para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas.**

Amostras	PP puro	PP/TiO <sub>2</sub> c1	PP/TiO <sub>2</sub> c2	PP/TiO <sub>2</sub> c6	PP/TiO <sub>2</sub> b1,5	PP/TiO <sub>2</sub> b2,5	PP/TiO <sub>2</sub> b6
$E_{ac}(\text{kJmol}^{-1})$	80,78	73,46	76,05	115,65	119,22	70,88	52,42

A redução da  $E_{ac}$  justifica o efeito nucleante onde as nanopartículas facilitaram o processo de nucleação, pois durante o resfriamento e perda da mobilidade molecular, as cadeias do PP se ancoram nas nanopartículas para a nucleação e posterior crescimento do cristal. Como já existe um núcleo formado, o sistema necessita de menor energia para esse processo.

No nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 tinha partículas aglomeradas como pode ser visto na MET, com superfícies irregulares fazendo com que o sistema precisasse de maior  $E_{ac}$  e gerando uma  $k_c$  mais lenta para o processo de nucleação e cristalização. Quando aumenta a  $E_{ac}$ , pode tanto estar relacionado a regiões aglomeradas que atrapalham no crescimento dos cristais, mas também a partículas muito pequenas, pois

no momento em que os cristais, após um determinado crescimento passam a se colidir e não conseguem mais crescer aumentam essa energia. Agentes de nucleação aumentam a taxa de nucleação através de nucleações heterogêneas pela diminuindo da barreira de energia livre de superfície, facilitando o processo de nucleação.<sup>138</sup>

No nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 esse aumento acentuado da  $E_{ac}$  pode estar relacionado a maior área superficial de contato das nanopartículas com os cristais, pois foi a amostra que apresentou na MET o menor tamanho de partículas e a maior dispersão, fazendo com que tivesse muitos sítios de nucleação e crescimento de muitos cristais, como pode ser visto na MOLP. Isso fez com que tivesse cristais com menores tamanhos, devido às colisões entre os cristais os impedindo de crescer que também aumenta a  $E_{ac}$ .<sup>145</sup>

Ficou evidenciado então, a partir dos valores da  $k_c$  que as amostras que promoveram maior efeito na cinética de cristalização do PP, foram os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5, PP/TiO<sub>2</sub>b6 e o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 levou mais tempo para haver a cristalização total. Infelizmente, não existem na literatura dados para a comparação com estes sistemas, pois os autores somente apresentaram estudos de conversão do precursor em TiO<sub>2</sub>, análises morfológicas, viscoelásticas, difração de raios X, mas não apresentaram um estudo cinético de cristalização do PP/TiO<sub>2</sub> e comparação com esses dois sistemas.<sup>30, 31, 59</sup>

### 5.7 Estrutura cristalina do PP e nanocompósitos

O comportamento de cristalização dos nanocompósitos é influenciado completamente pelo estado de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, o qual pode ser avaliado por DRX. A **Figura 20** demonstra o perfil dos difratogramas de raios-X do PP puro, dos nanocompósitos para os dois sistemas e do TiO<sub>2</sub> obtidos pelo processo sol-gel in situ. Como pode ser visto na **Figura 20(a)**, existe a presença de sete picos em  $2\theta$  característico em 14° no plano (110) <sub>$\alpha$</sub> , 15.9° (300) <sub>$\beta$</sub> , 16.7° (040) <sub>$\beta$</sub> , 18.5° (130) <sub>$\alpha$</sub> , 20.9° (117) <sub>$\delta$</sub> , 21.5° (111) <sub>$\beta$</sub>  e 25.3° (060) <sub>$\alpha$</sub> <sup>62, 90, 146</sup>, tanto para o PP puro quanto para os nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas. As posições dos picos característicos dependem da estrutura do cristal, mais especialmente da forma e o tamanho da célula unitária.<sup>147</sup>

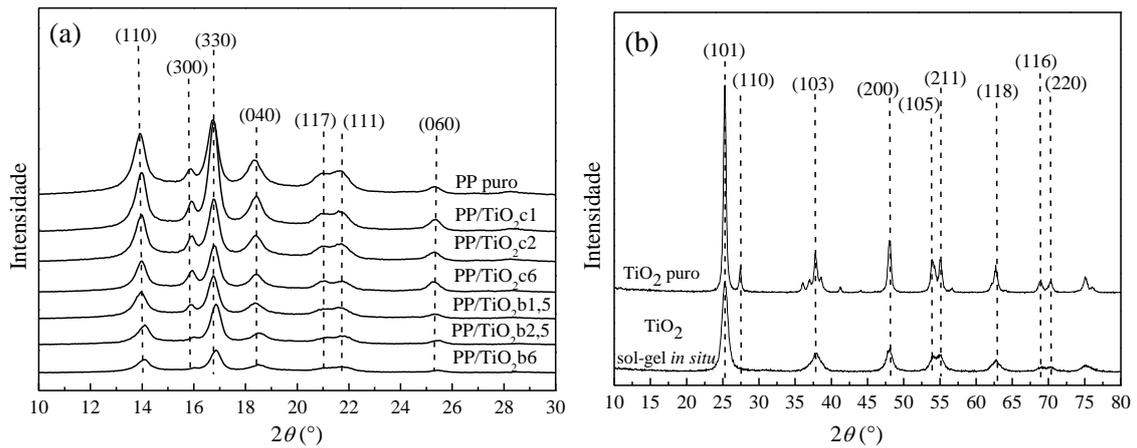


Figura 20. DRX para: (a) PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas e (b)  $\text{TiO}_2$  produzido no sistema sol-gel *in situ*.

Existe uma similaridade nos picos característicos do PP puro e dos nanocompósitos para os dois sistemas com a presença dos mesmos picos nos mesmos  $2\theta$  característico, onde as nanopartículas não mudaram o polimorfismo do PP. Pode ser visualizado que o aumento da concentração de  $\text{TiO}_2$  provoca uma redução da intensidade de todos os picos que, segundo a literatura<sup>44</sup> estão relacionados a redução do tamanho e/ou quantidade dos cristais no ângulo medido. Esses dados podem ser correlacionados com os apresentados na MOLP, onde a presença das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  mudou a morfologia do PP com menores tamanhos e/ou quantidade de cristais. Na **Figura 20(b)** pode ser visualizado que houve a formação do  $\text{TiO}_2$  pelo processo sol-gel *in situ* a partir do  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ , apresentando uma similaridade nos picos característicos do  $\text{TiO}_2$  utilizado no processo convencional.

Dependendo das condições de processamento, cristalização, podem surgir as três formas cristalinas do PP. Farther e colaboradores<sup>90</sup> estudaram nanocompósitos de polipropileno isotático com nanotubos de carbono funcionalizado com silano. Os autores salientaram que o PP puro exibiu as três fases cristalinas: monoclinico  $\alpha$ , trigonal  $\beta$  e triclínico  $\delta$ , da mesma forma que apresentado neste trabalho, a qual dependeu das condições de cristalização. Da mesma forma, Mina e colaboradores<sup>16</sup> investigaram o efeito das condições de processamento e concentração de  $\text{TiO}_2$ . Eles demonstraram a presença das três formas cristalinas, onde a fase  $\delta$  é geralmente desenvolvida durante condições sob pressão durante a cristalização. A presença da fase  $\delta$  pode surgir também pela alta taticidade do polímero.<sup>148</sup> Neste trabalho o pico característico em  $20.9^\circ$  é referente a fase  $\delta$ .

Esses dados estão em concordância com os apresentados na literatura onde Bahloul e colaboradores<sup>33</sup> demonstraram por DRX a presença de TiO<sub>2</sub> nos picos de difração característicos para  $2\theta = 25, 38, 48, 54, 63, 70, 75$  e  $83^\circ$  obtidos a partir do processo sol-gel *in situ* com a presença das três fases cristalinas e mudança da intensidade dos picos  $2\theta$ . Mina e colaboradores<sup>16</sup> realizaram difração de raios X e verificaram que com a adição de diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub> houve mudanças nos picos característicos dos nanocompósitos quando comparado aos picos característicos do PP e TiO<sub>2</sub> puros. Os autores observaram que ocorreu um alargamento de alguns picos e desaparecimento de outros. O alargamento no pico está relacionado a heterogeneidade do tamanho dos cristais enquanto que, menor intensidade ou o desaparecimento de alguns picos estão relacionados à quantidade de cristais formados no ângulo medido em questão.

Também outros estudos como o de Chen e colaboradores<sup>149</sup> que estudaram o efeito do dióxido de silício no comportamento de cristalização e fusão do PP. Os autores demonstraram por difração de raios X de baixo ângulo que tanto o PP puro quanto o PP/SiO<sub>2</sub> cristalizaram primeiro a forma monoclinica, mas também foi cristalizado a forma trigonal.

A **Figura 21** demonstra a deconvolução, através de ajustes com equações Lorentzianas para os picos de cristalização e Gaussinas para as frações amorfas, através do software origin 8.5, para os picos de DRX do PP puro e dos nanocompósitos para os dois sistemas.<sup>150</sup> A linha preta representa o difratograma original da amostra, a vermelha é o difratograma normalizado, a verde representa a área cristalina e a azul à área amorfa (halo amorfo). Após a deconvolução as áreas foram aplicadas na **equação (14)**, para o cálculo do grau de cristalinidade.

A **Tabela 10** demonstra o  $\chi_{cx}$  do PP puro e dos nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas calculados a partir da **equação (6)**. Para os nanocompósitos do sistema convencional todos apresentaram  $\chi_{cx}$  maiores que o PP puro. Nos nanocompósitos do sistema sol-gel *in situ* a amostra PPTiO<sub>2</sub>b1,5 demonstrou menor grau de cristalinidade quando comparado ao PP puro e aos outros nanocompósitos do mesmo sistema. O aumento ou a redução  $\chi_{cx}$  podem estar relacionados à maior ou menor densidade de empacotamento das cadeias para a cristalização respectivamente. As cadeias precisam empacotar no espaço disponível da cavidade do molde. As nanopartículas assim como ajudam na nucleação, dependendo de como estiver sua dispersão, ou seja, se existir a presença de muitos aglomerados podem atrapalhar no momento do empacotamento,

pois quando as cadeias estiverem perdendo mobilidade para se ancorar em alguma nanopartículas pode encontrar pela frente regiões aglomeradas, superfícies irregulares que impedirão as de se organizar.

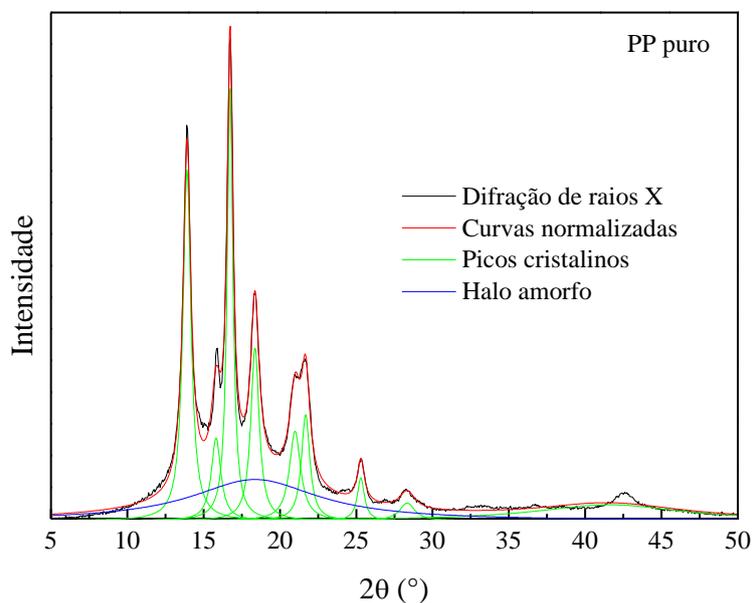


Figura 21. Deconvolução por DRX através de ajustes com equações Lorentzianas para os picos de cristalização e Gaussinas para as frações amorfas para o PP puro.

O  $\chi_{cx}$  por DRX pode ser correlacionado ao módulo elástico por DMA na temperatura ambiente. Tanto para os nanocompósitos do sistema convencional quanto os do sistema sol-gel *in situ* pode ser percebido que o aumento do  $\chi_{cx}$ , no DMA demonstra uma tendência no aumento da rigidez dos nanocompósitos, pois com uma maior quantidade de cristais tende a promover essa característica. Em contrapartida no nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 a redução do  $\chi_{cx}$ , no DMA demonstrou um comportamento contrário, apresentando uma redução da rigidez do nanocompósito.<sup>151</sup>

Tabela 10.  $\chi_{cx}$  para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas.

Amostras	PP puro	PP/TiO <sub>2</sub> c1	PP/TiO <sub>2</sub> c2	PP/TiO <sub>2</sub> c6	PP/TiO <sub>2</sub> b1,5	PP/TiO <sub>2</sub> b2,5	PP/TiO <sub>2</sub> b6
$\chi_{cx}$ por XRD (%)	67	74	70	74	63	78	71

O  $\chi_{cx}$  foi realizado nos corpos de prova obtidos no processamento por injeção. Neste processo existe a influência de algumas variáveis tais como:

- Orientação das cadeias poliméricas durante o processamento por injeção para dentro da cavidade do molde;
- Gradiente de temperatura no resfriamento. Quando a massa fundida chega até a cavidade do molde, o resfriamento começa das camadas mais externas do polímero, massa que toca primeiro a parede fria do molde (40°C), para as camadas mais internas do polímero. Promovendo a cristalização.
- Tempo de residência do polímero dentro da cavidade do molde até a peça obter uma estabilidade dimensional suficiente (cristalização) para ser extraída sem o risco de empenamento, que varia de acordo com tamanho, massa, espessura e complexidade da peça.

### 5.8 Cinética de cristalização por Microscopia óptica de Luz polarizada

As imagens de MOLP de uma fina seção das amostras em isoterma a 125°C após fusão a 180°C, com imagens nos tempo 0s (completamente amorfo, imagem preta), 30s, 1 min e 2min estão demonstradas na **Figura 22** a **Figura 28** para o PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas estudados, onde a área preta representa as regiões amorfas e a área clara representa as regiões cristalinas.

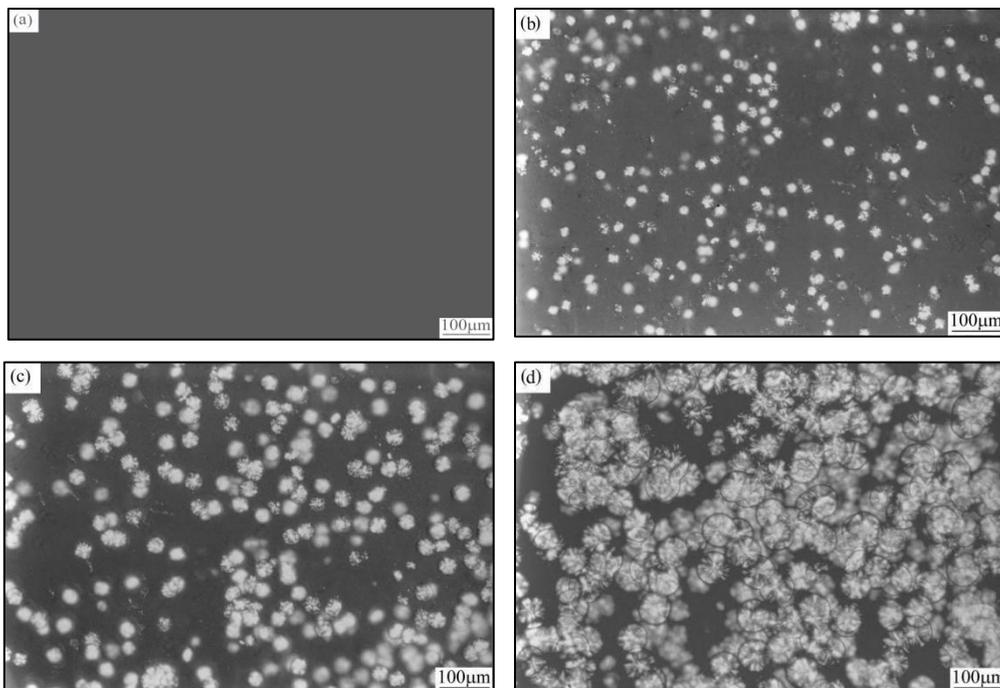


Figura 22. Micrografia de microscopia óptica de luz polarizada para o PP puro: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min.

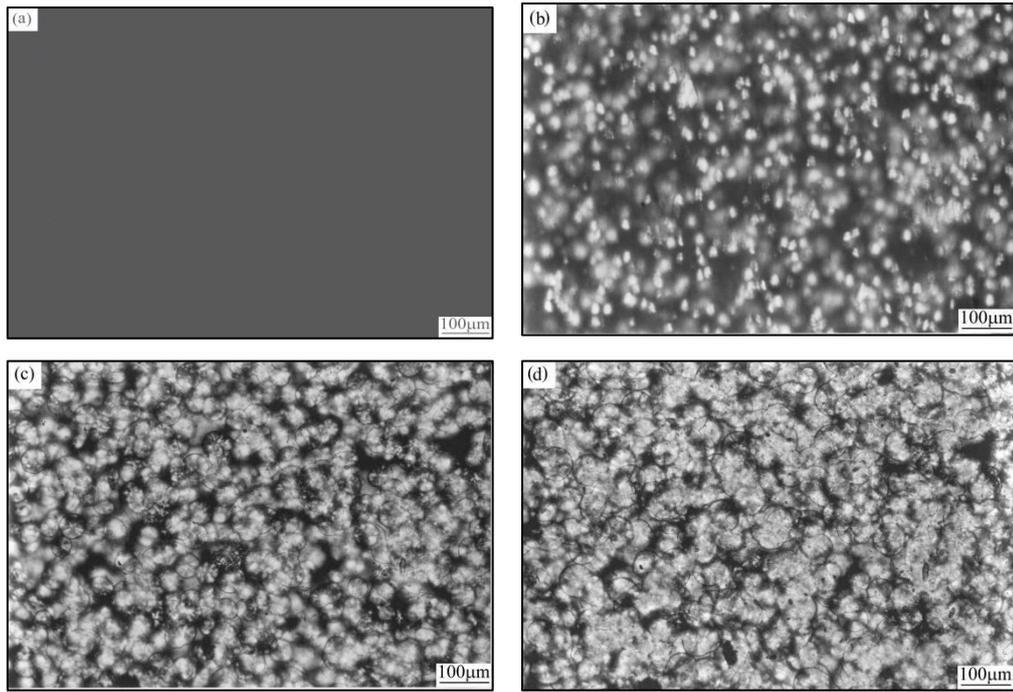


Figura 23. Micrografía de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO<sub>2</sub>c1: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min.

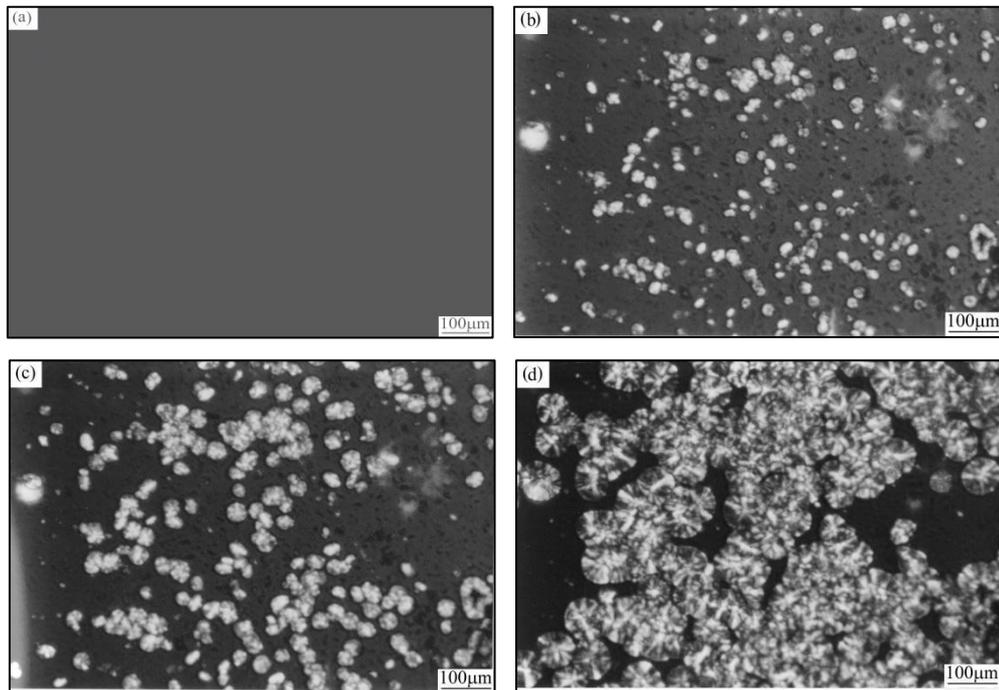


Figura 24. Micrografía de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO<sub>2</sub>c2: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min.

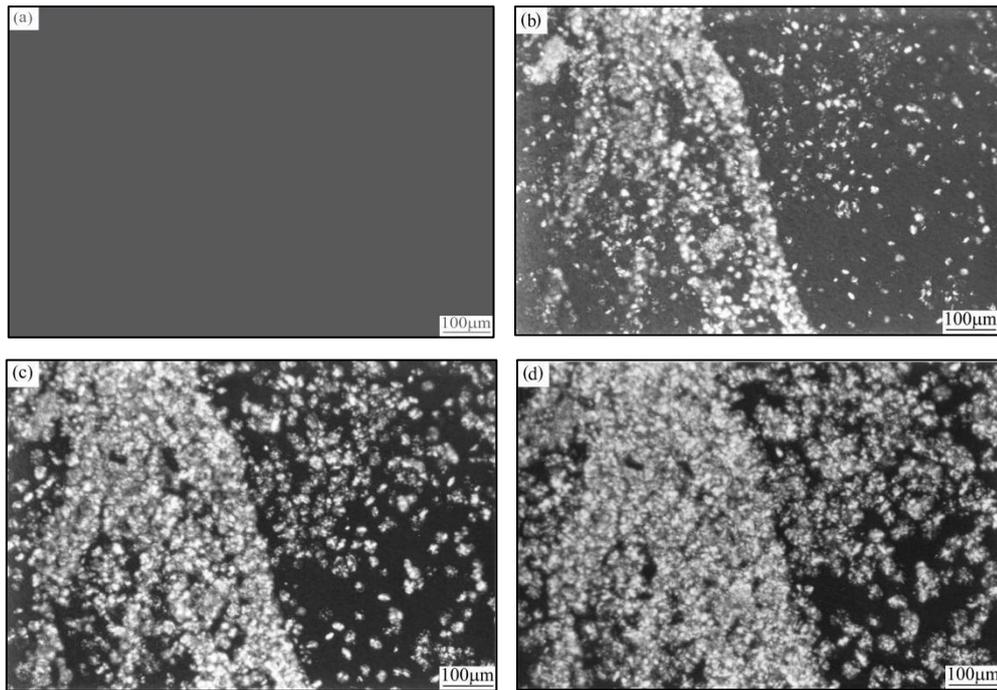


Figura 25. Micrografía de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO<sub>2</sub>c6: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min.

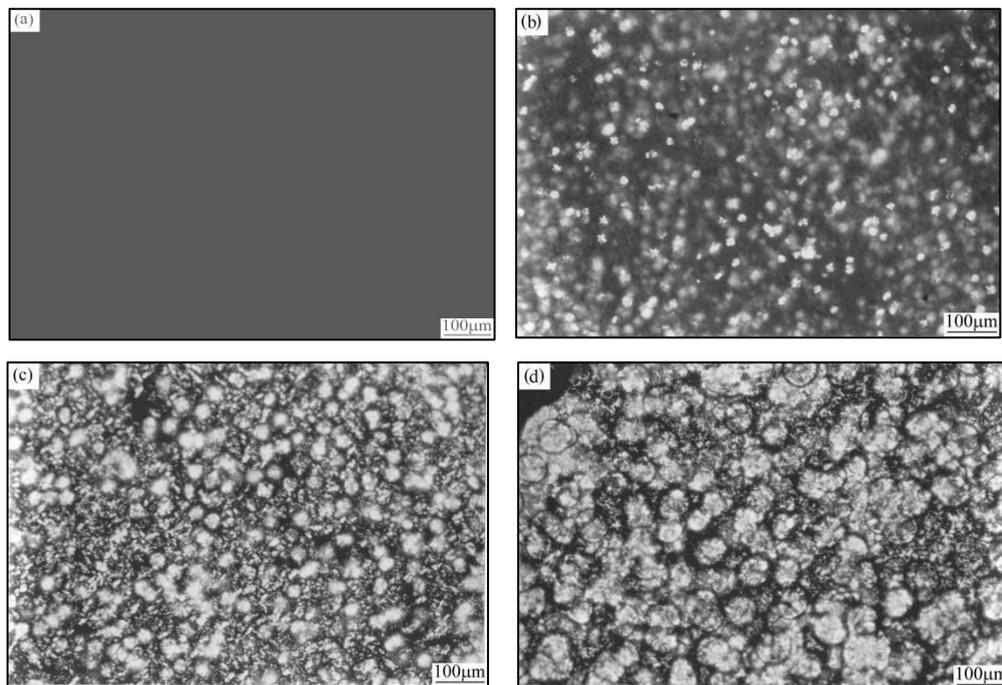


Figura 26. Micrografía de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO<sub>2</sub>b1,5: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min.

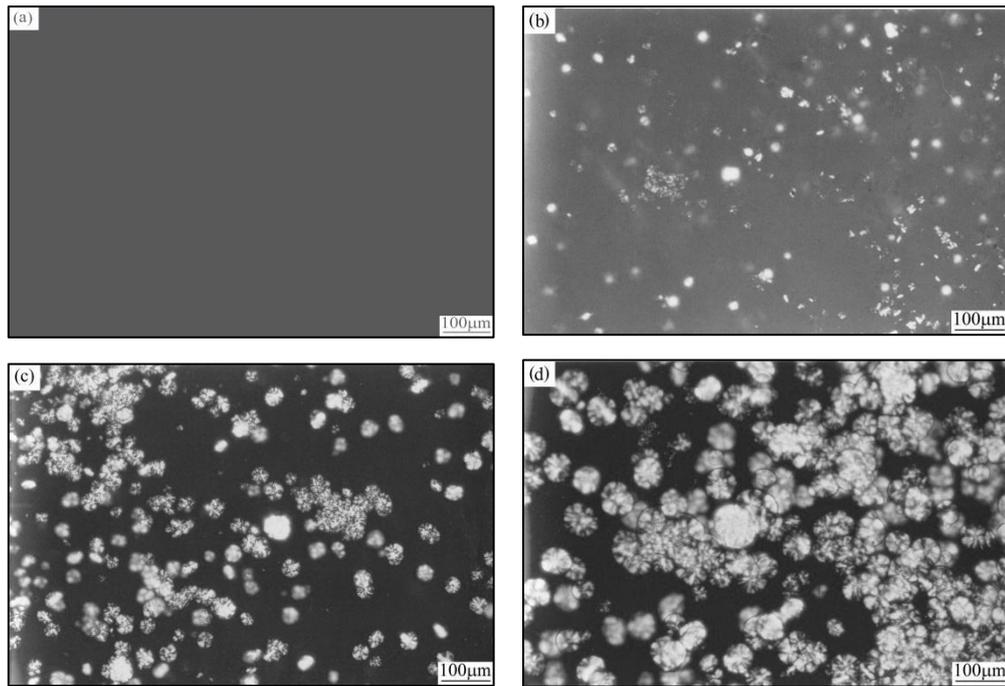


Figura 27. Micrografia de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO<sub>2</sub>b2,5: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min.

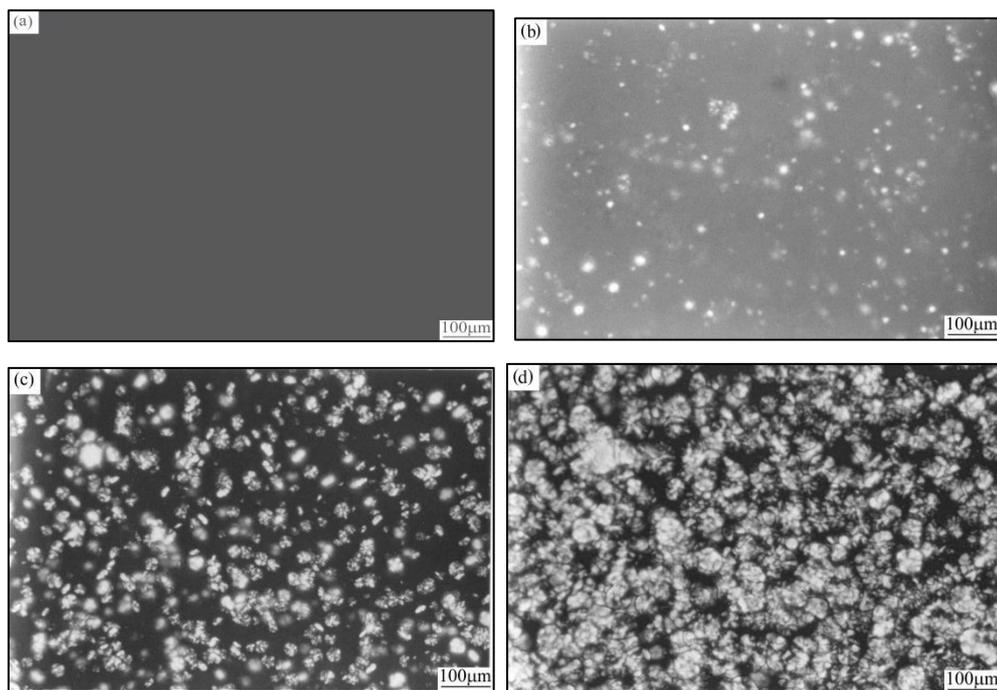


Figura 28. Micrografia de microscopia óptica de luz polarizada para o PP/TiO<sub>2</sub>b6: (a) amorfo, (b) 30s, (c) 1min, (d) 2min.

Como pode ser visualizado com a evolução do tempo começou a formação dos núcleos e posteriormente os cristais, onde no PP puro, **Figura 22(b)**, **Figura 22(c)** e **Figura 22(d)** observou-se uma nucleação e crescimento homogêneos de poucos e grandes cristais quando comparado com os nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas. Em contrapartida, o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>b6 com 30s de isoterma **Figura 28(b)** foi a amostra que não apresentou cristais nesse tempo, exibiu a formação poucas regiões de nucleação. O nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c1 também não foi observado presença de cristais para os mesmos 30s de isoterma **Figura 23(b)**, mas foi a amostra que apresentou maior quantidade de regiões de nucleação.

Para 1 min de isoterma, o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>c1 **Figura 23(c)** demonstrou maior quantidade de cristais crescendo de forma homogênea. Para o mesmo tempo de 1 min o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 **Figura 26(c)** demonstrou maior quantidade de cristais crescendo de forma heterogênea. Para 2 min de isoterma, os nanocompósitos PP/TiO<sub>2</sub>c1 **Figura 23(d)** e PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 **Figura 26(d)** apresentaram comportamentos similares durante a cristalização, cristais do mesmo tamanho e crescendo de forma homogênea. O nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 **Figura 27(d)** apresentou um crescimento mais heterogêneo quando comparado aos outros nanocompósitos para o mesmo sistema. O nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c2 **Figura 24(d)**, demonstrou a formação de muitos cristais pequenos de forma heterogênea e com uma particularidade, onde boa parte dos cristais estavam concentrados em uma única região.

Como pode ser observado a adição de TiO<sub>2</sub> levou a maior formação de núcleos e cristais menores quando comparado ao PP puro. Este fenômeno é devido ao efeito de nucleação que muda a cinética de cristalização do PP, como também pode ser comprovado na cinética de cristalização isotérmica estudada por DSC anteriormente.

O PP possui maiores tamanhos de cristais porque tem uma taxa de cristalização mais lenta e menos núcleos. Contrariamente quando se tem um agente de nucleação, maior número de núcleos é formado na presença desses agentes, com isso, essa taxa de nucleação é facilitada, é mais rápida e o crescimento dos cristais é de forma heterogênea<sup>152</sup>. O tamanho dos cristais nos nanocompósitos é menor, devido ao fato de haver maior número de núcleos, com isso, maior numero de cristais crescendo até o momento que começam a se tocar e não conseguem mais crescer. Essa variação do tamanho dos cristais está relacionada ao grau de dispersão das nanopartículas na matriz do polímero, onde crescem menos os cristais é porque tem mais nanopartículas naquela região e onde crescem mais é porque tem menos partículas naquela região.

Palza e colaboradores<sup>153</sup> investigaram a adição das nanopartículas de sílica na matriz do PP e mostraram que a presença das nanopartículas pode aumentar a densidade de nucleação e o número de cristais. Os resultados indicaram um forte efeito da morfologia e tamanho das partículas na densidade de nucleação do PP, independente de não estarem bem dispersas. Da mesma forma que apresentado nesse trabalho, independente do grau de dispersão do TiO<sub>2</sub> ocorreu a formação de mais núcleos.

O nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c1 apresentou menores tamanhos de cristais devido a uma morfologia mais dispersa das nanopartículas que fez com que a  $k_c$  aumentasse um pouco em relação ao PP puro. O nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c2 apresentou maiores tamanhos de cristais devido a uma morfologia com nanopartículas agregadas fazendo com que o valor da  $k_c$  reduzisse um pouco, devido ao maior tempo gasto no crescimento dos cristais. Para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 apresentou muitos sítios de nucleação e muitos cristais pequenos levando a um aumento significativo da  $E_{ac}$  e uma queda na  $k_c$ . Considerando que a superfície polar e o aumento da área superficial das nanopartículas, o efeito de repulsão entre as cadeias de PP e as partículas de TiO<sub>2</sub> podem impedir a formação de núcleos cristalinos mais estáveis. A interferência na formação de núcleos nesta grandeza de interação pode ser a evidência de que o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 com as nanopartículas dispersas a partir da fusão é um limite para a formação de cristais mais estáveis, o que pode influenciar diretamente nas propriedades macroscópicas do PP.

Os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 (morfologia com menores tamanhos de partículas) e PP/TiO<sub>2</sub>b6 (morfologia com partículas um pouco maiores) apresentaram muitos cristais de tamanhos heterogêneos com um aumento da  $k_c$  para ambas as amostras e, aumento e redução da  $E_{ac}$  respectivamente. Como o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 apresentou muitos sítios de nucleação com cristais pequenos que logo já pararam de crescer por causa do impedimento estérico, tiveram uma aceleração da  $k_c$  mas com um maior gasto energético ( $E_{ac}$ ) para o crescimento dos cristais comparado ao PP puro. Em contrapartida o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b6 apresentou menos sítios de nucleação formando menos cristais, com isso também apresentou um aumento da  $k_c$ , pois cresceram menos cristais e rapidamente, com uma redução abrupta da  $E_{ac}$  por necessitar de menos energia para a cristalização.

Outras formas também foram encontradas na literatura para medir a cinética de cristalização por microscopia óptica de luz polarizada. Onde Koscher e coautores<sup>154</sup> estudaram a influência do cisalhamento na cinética de cristalização do polipropileno. Os

autores observaram que através da microscopia óptica de luz polarizada tanto o cisalhamento quanto o tempo da aplicação do cisalhamento aumentou o número de núcleos, mas não aumentou a taxa de crescimento dos cristais, pois a aplicação do cisalhamento foi em um curto tempo. Segundo a literatura existe o aumento da taxa de crescimento dos cristais quando é aplicado um cisalhamento por um maior tempo. Adicionalmente Krumme<sup>155</sup> mediu a cinética de cristalização de polietileno de alta densidade também por MOLP. A técnica consistiu primeiramente na conversão das imagens para a forma binária (8 bits- escala cinza) e através de um modelo matemático e pela contagens do pixels que iriam aparecendo durante a isoterma era medido a cinética de cristalização.

### 5.9 Avaliação de absorção da radiação UV

A **Figura 29** demonstra as curvas de fotocalorimetria de DSC-PCA, do PP puro e dos nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub> obtidos pelos dois sistemas sob exposição ao UV por 6,5 min onde, nessa análise foram estudadas as modificações no fluxo de calor. O fluxo máximo de calor absorvido por cada amostra pode ser calculado a partir da área abaixo da curva “ΔH” e está representado pela **Tabela 11**, onde quanto maior a área, maior é a energia acumulada na amostra durante a exposição. A abertura do obturador (*shutter*) após 0,5 min de isoterma a 25°C conduziu a incidência de luz UV. A mudança sistemática e progressiva na linha de base é observada no momento da abertura do obturador. Esse fenômeno foi produzido devido à capacidade de absorção do UV pela amostra. A inclinação das curvas diz respeito à velocidade com que a amostra reage na incidência do UV. O tempo necessário para que as amostras atinjam o máximo de absorção UV é o tempo necessário para atingir o pico da curva e o platô é quando a absorção entra em regime estacionário, equilíbrio termodinâmico.

Pode ser percebido que com a adição de TiO<sub>2</sub> o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub> para os dois sistemas estudados apresentou maior sensibilidade ao UV sendo mais significativo para o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>b2,5, quando comparado ao PP puro que apresentou menor foto-sensibilidade ao UV. A **Figura 31** demonstra um esquema do mecanismo de radiação UV pela hidrofiliçidade do TiO<sub>2</sub>.

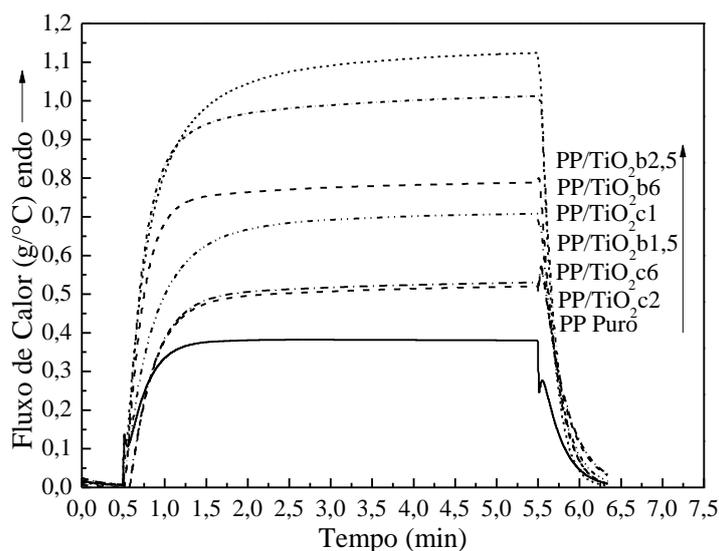


Figura 29. Curvas de fotocalorimetria de DSC-PCA, do PP puro e dos nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas sob exposição ao UV por 6,5 min.

Esse maior fluxo de calor está associado a maior condutividade térmica do material. Quando a radiação UV é incidida no polímero existem dois mecanismos de transferência de calor. Existe a radiação que é sob a forma de ondas eletromagnéticas que ocorre mudança nas configurações eletrônicas dos átomos ou moléculas transferindo o calor. No caso dos nanocompósitos ainda tem a influência das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que são sensíveis a um fóton onde transferem esse calor mais rapidamente. Existe a condução que é através dessa transferência de calor das camadas mais externas do polímero para as camadas mais internas, que em um sólido, é a partir das colisões e difusão das moléculas em movimentos aleatórios. É a transferência de energia das partículas mais energéticas de uma substância para as vizinhas menos energéticas como resultado da interação entre elas. Quanto existe a presença das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, estas contribuem para dissipar mais o calor no polímero. Ambos os mecanismos com a presença de TiO<sub>2</sub> é pela alta difusividade térmica, onde esse calor absorvido e logo dissipado.<sup>156</sup> Como pode ser visto na **Figura 29** o maior fluxo de calor está associado a maiores energias absorvida.

O TiO<sub>2</sub> tem recebido atenção pela sua capacidade de fotoindução. Quando as nanopartículas são irradiadas por uma energia igual ou superior ao gap de energia dos elétrons, estes são transferidos da banda de valência para a banda de condução e vacâncias são criadas onde esses elétrons foram arrancados. Essa fotogeração tende a reduzir de Ti(IV) para Ti(III) e os vazios oxidam (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Então nesse processo os átomos

de oxigênio são retirados e vacâncias do grupo do oxigênio são criadas na superfície. As moléculas de água do ambiente podem ocupar esses sítios vazios e grupos OH absorvidos são criados na superfície o qual aumenta consideravelmente a hidrofiliabilidade da superfície.<sup>157</sup> A **Tabela 11** apresenta os valores das energias absorvidas (fluxo de calor) pelas amostras durante a radiação UV no PP puro e nos nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas.

Tabela 11. Fluxo máximo de calor absorvido por cada amostra.

Amostras	PP puro	PP/TiO <sub>2</sub> c1	PP/TiO <sub>2</sub> c2	PP/TiO <sub>2</sub> c6	PP/TiO <sub>2</sub> b1,5	PP/TiO <sub>2</sub> b2,5	PP/TiO <sub>2</sub> b6
$\Delta H$	1,90	3,87	2,53	2,58	3,38	5,27	4,89

A capacidade do TiO<sub>2</sub> de absorção do UV contribui para uma atividade antibactericida, onde as nanopartículas na presença de luz podem inibir a proliferação das bactérias e conseqüentemente, matando as células, pois essa reação está atribuída a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> na presença de luz UV, pela geração de radicais livres (OH, -O<sub>2</sub>)<sup>157</sup>, como pode ser visualizado na **Figura 30**.

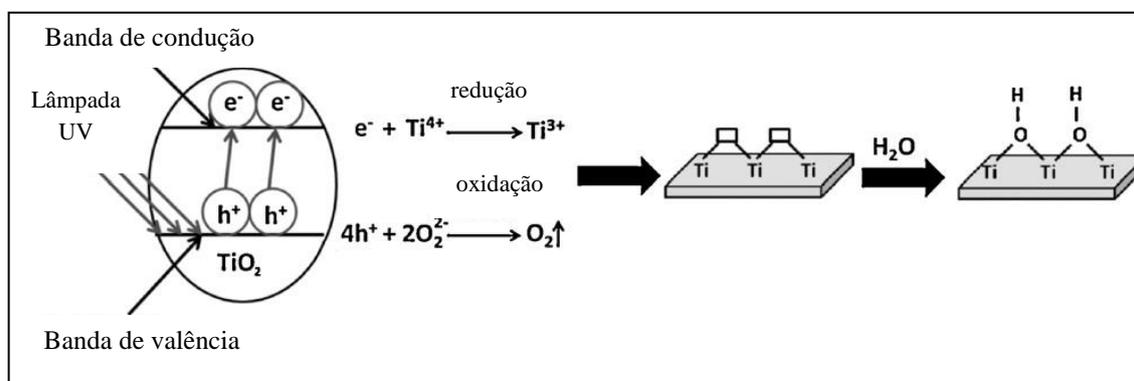


Figura 30. Mecanismo de hidrofiliabilidade do TiO<sub>2</sub>. Adaptado de Madaeni.<sup>157</sup>

A redução do tamanho das nanopartículas, o que leva a uma maior área superficial, também promove uma maior atividade antibactericida. Outro fator importante para essa atividade está na natureza de formação do TiO<sub>2</sub>, dispersão das nanopartículas, onde uma boa dispersão conduza uma maior eficiência nessa atividade e quanto maior for a inibição das bactérias, maior estará sendo a reatividade da fotocatalise com o O<sub>2</sub>.<sup>33</sup>

### 5.10 Comportamento Viscoelástico

Para avaliar as propriedades viscoelásticas do PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas foram realizadas análise de DMA. Como pode ser visualizado na Figura 31(a) referente ao módulo elástico do PP puro e dos nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas, entre a faixa de temperatura de -30 a 50°C, o módulo de armazenamento de quase todas as amostras exceto para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 que teve uma redução da sua rigidez nessa faixa de temperatura, tiveram uma variação pouco significativa.

Na faixa de temperatura de -30 a 8°C, ou seja, abaixo da temperatura de transição vítrea do PP puro e dos nanocompósitos obtidos pelo sistema convencional, que é representado pelo pico do  $\tan\delta$ , também visualizado na **Tabela 12**, as cadeias moleculares nesta região estão com pouca mobilidade molecular. A energia térmica que está sendo fornecida é insuficiente para proporcionar muitos movimentos das cadeias.<sup>158, 159</sup> O PP puro e os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub> obtidos pelo sistema convencional apresentaram uma  $T_g$  em aproximadamente 10°C.

O nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c2 permaneceu com um módulo elástico maior comparado aos outros nanocompósitos e ao PP puro até aproximadamente 50°C, **Figura 31(a)**. Acima de 50°C o módulo elástico começou a apresentar uma diferença um pouco mais significativa para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 que apresentou maior módulo elástico, **Figura 31(b)**. Para os nanocompósitos obtidos pelo sistema sol-gel in situ, o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b2,5 apresentou menor módulo elástico na faixa de temperatura de -30 a 60°C. A partir desta temperatura o nanocompósito apresentou um comportamento similar às outras amostras. Os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 e PP/TiO<sub>2</sub>b6 tiveram um comportamento similar durante toda a análise.

As amostras apresentaram um aumento do módulo elástico que está associada ao aumento de sua rigidez. Contudo, a mudança da área interfacial está intimamente relacionada ao nível de dispersão do TiO<sub>2</sub> e o grau de interação da nanocarga com a matriz polimérica.<sup>160</sup> O aumento pouco significativo do módulo elástico pode estar relacionado a uma fraca adesão interfacial do TiO<sub>2</sub> e a matriz do PP na faixa de temperatura em questão.<sup>161, 162</sup>

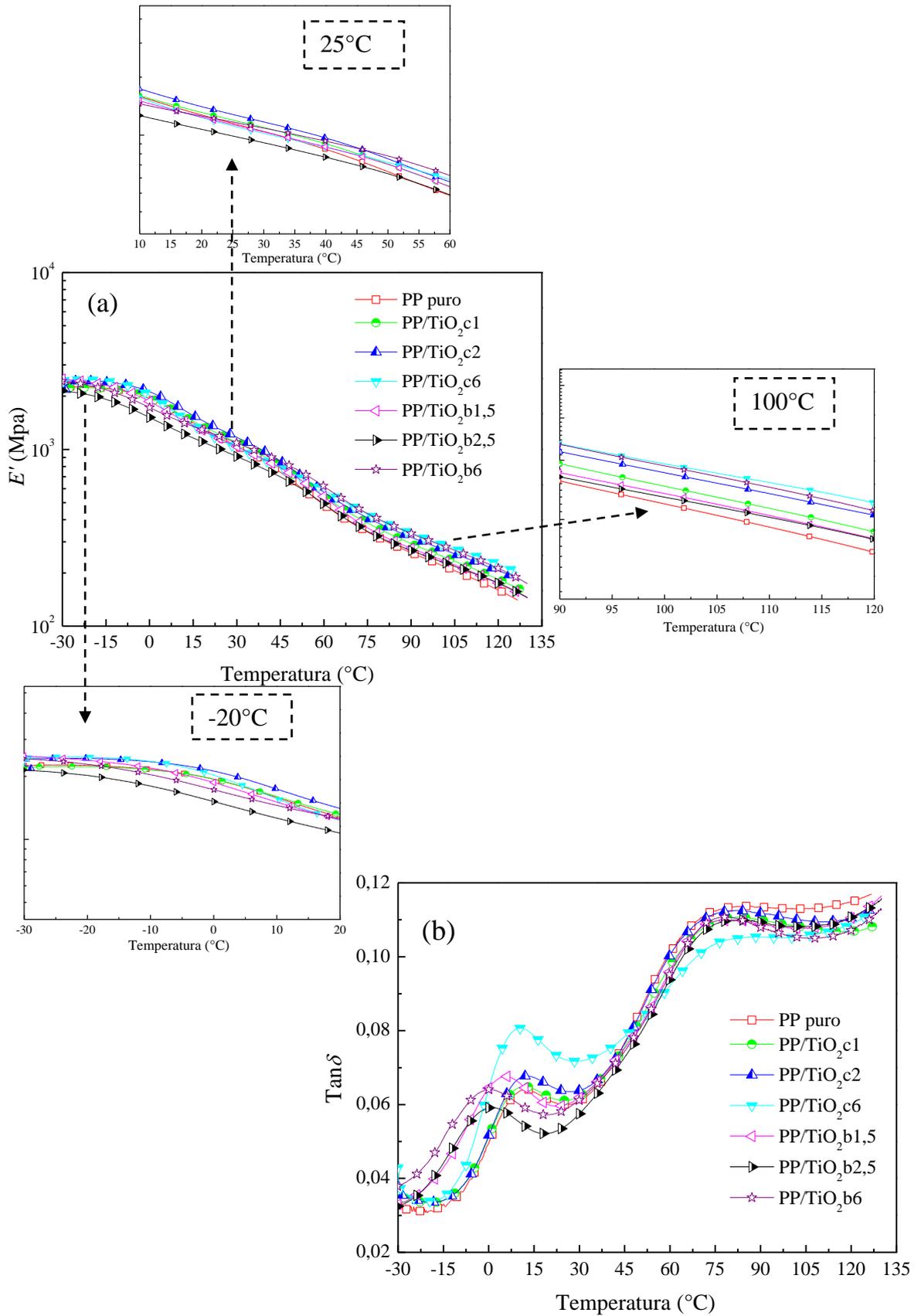


Figura 31. (a) Módulo elástico ( $E'$ ) e (b)  $\text{Tan}\delta$  do PP puro e nanocompósitos para os dois sistemas, convencional e sol-gel *in situ*.

Abaixo da  $T_g$  o comportamento do polímero é dominado pelo volume livre,  $V_f$ , o qual limita a habilidade de movimentação das cadeias, causando um efeito nas propriedades físico-mecânicas e no desempenho do polímero. Enquanto que a baixas temperaturas apenas de 1 a 4 átomos da cadeia estão envolvidos na movimentação molecular, na  $T_g$  cerca de 10 a 50 átomos da cadeia polimérica alcançam energia suficiente para esta movimentação.<sup>163-166</sup>

Baoli e colaboradores<sup>102</sup> avaliaram as propriedades termo-mecânica para as blendas Polipropileno/Poliamida/TiO<sub>2</sub> com e sem a presença de compatibilizante (anidrido maleico). Eles demonstraram que a presença de TiO<sub>2</sub> aumentou o módulo elástico, sendo mais significativo ainda com a presença de anidrido maleico.

Para o  $\tan\delta$ , **Figura 31(b)** o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>c6 apresentou um pico mais elevado na faixa de temperatura de -15 a 50°C, comparado aos outros nanocompósitos e ao PP puro, demonstrando um comportamento menos rígido, mas acima de 50°C houve um comportamento inverso evidenciando uma maior rigidez. A transição  $\alpha$  está na faixa de 50 a 90°C que corresponde a região amorfa-cristalina na região do platô elastomérico e à transição  $\beta$  está na faixa de -10 a 30°C que é correspondente a  $T_g$ . Os nanocompósitos obtidos pelo sistema sol-gel *in situ* apresentaram um leve deslocamento do pico referente a transição da fase  $\beta$  para menores temperaturas, evidenciando uma menor  $T_g$ . Esse comportamento pode ser devido a uma baixa adesão entre a matriz polimérica e as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na faixa de temperatura da  $T_g$ .<sup>51</sup> Outro motivo para a redução da  $T_g$  é que o butanol residual atuou como plastificante. A **Tabela 12** apresenta os valores dos módulos elásticos em diferentes temperaturas e a  $\tan\delta$  do PP puro e os nanocompósitos para os dois sistemas.

Como pode ser evidenciado a partir das temperaturas selecionadas e demonstradas na **Tabela 12**, o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 apresentou maiores valores de módulo elástico, à baixa temperatura, temperatura ambiente e altas temperaturas, justificando sua boa dispersão das nanopartículas podendo ser demonstrado nas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Bikiaris e coautores<sup>167</sup> exploraram o efeito nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos do PP/nanotubos de carbono tratados com ácido nítrico e sulfúrico. Foi demonstrado que os nanocompósitos aumentaram a rigidez com o aumento do tempo do tratamento com o ácido, indicando um maior efeito de reforço, pelo fato de ter havido uma melhor dispersão da nanocarga e menor a concentração de agregados.

Tabela 12. Valores de módulo elástico ( $E'$ ),  $\tan\delta$  e  $T_g$  para o PP puro e nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas.

Sistemas	$E'$ (MPa)			$T_g$ (°C)
	-20 °C	25 °C	100 °C	
PP puro	2114	1149	222	12,3
PP/TiO <sub>2</sub> c1	2064	1195	251	11,7
PP/TiO <sub>2</sub> c2	2250	1279	275	12,9
PP/TiO <sub>2</sub> c6	2271	1115	293	10,3
PP/TiO <sub>2</sub> b1,5	2386	1133	237	5,4
PP/TiO <sub>2</sub> b2,5	2019	998	235	1,0
PP/TiO <sub>2</sub> b6	2283	1169	290	0,5

Venkatesh e colaboradores<sup>168</sup> investigaram o efeito nas propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos de PP/argila montmorillonita compatibilizada. Ambos com e sem o compatibilizante a argila promoveu efeito de reforço nos nanocompósitos. O nanocompósito com 9% de argila sem compatibilizante apresentou maior módulo elástico em todas as temperaturas quando comparado ao PP puro e os outros nanocompósitos.

O aumento da rigidez nos nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c2, PP/TiO<sub>2</sub>c6 e PP/TiO<sub>2</sub>b6 pode estar relacionado a um maior grau de cristalinidade. Para o nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>b1,5 pode ser devido ao fato da morfologia ter apresentado a melhor dispersão, menores tamanhos de partículas, com isso, maior área superficial, promovendo o efeito de reforço, ou seja, transferência de esforço das nanopartículas para o polímero elevando a sua rigidez.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho investigou a influência da adição do  $\text{TiO}_2$  em diferentes concentrações a uma matriz de PP. Estes nanocompósitos foram obtidos por dois métodos: processo convencional e processo sol-gel *in situ*. No primeiro, o  $\text{TiO}_2$  nanométrico foi incorporado diretamente ao PP a partir da mistura no estado fundido, e no segundo utilizou-se o precursor  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  para gerar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  através de reações de hidrólise-condensação. Assim, o efeito do  $\text{TiO}_2$  na matriz de PP e do método de preparação foram avaliados por cinéticas de formação do  $\text{TiO}_2$  por FTIR, MET, análises térmicas de TGA, DSC,  $\chi_c$  por DRX, MOLP, PCA e DMA. Para 10 min e  $250^\circ\text{C}$  foram as condições que promoveram maior conversão do  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  em  $\text{TiO}_2$ . Na MET o sistema sol-gel *in situ* especificamente o nanocompósito de PP/ $\text{TiO}_2$ b1,5 pode produzir nanopartículas bem mais dispersas na matriz do PP quando comparado aos outros nanocompósitos que refletiu muito nas propriedades térmicas. Na cinética de degradação, os nanocompósitos puderam demonstrar um aumento na estabilidade térmica do PP nos estágios iniciais de perda de massa, sendo que, o nanocompósito de PP/ $\text{TiO}_2$ b1,5 foi a amostra que mais contribuiu para a estabilidade térmica aumentando  $100^\circ\text{C}$  na  $T_{onset}$ . A aplicação do método FWO foi satisfatória para o PP puro e os nanocompósitos, pois entre as frações de conversão de 0,1-0,8, os valores de  $\alpha$  encontrados obtiveram um  $R^2 \geq 0,998$ . A  $E_{ad}$  demonstrou mudanças nos mecanismos de degradação com a adição de  $\text{TiO}_2$ , por influência tanto da dispersão das nanopartículas como a presença de mais de um estágio de degradação. O processo de cristalização do PP nos nanocompósitos também foi fortemente afetado. Para os dois sistemas estudados as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  causaram variações nas temperaturas de cristalização com mudança no  $\chi_c$  em função da dispersão das nanopartículas. O processo de cristalização foi bem descrito pela equação de Avrami o qual pode ser observado, uma boa linearização dos dados experimentais que apresentaram um  $R^2 \geq 0,988$ . Adicionalmente, os processos de nucleação e crescimento dos cristais foram bem afetados, como apontados no DSC e MOLP com nucleação e crescimento de cristais heterogêneos. Com relação a cristalinidade, tanto o PP puro quanto os nanocompósitos obtidos pelos dois sistemas apresentaram os mesmos picos cristalinos no DRX, sem mudança do polimorfismo do PP, mas com heterogeneidade no tamanho dos cristais. Outra propriedade afetada foi a rigidez dos sistemas em estudo, quantificadas pelo módulo de armazenamento,  $E'$ , e  $\tan\delta$  por DMA. Observou-se que o efeito no aumento de  $E'$  foi

mais pronunciado a temperaturas acima de 100°C para ambos os sistemas. Por outro lado, a influência nos valores de  $T_g$  foi maior para o sistema sol-gel *in situ*, apresentado uma redução abrupta pela baixa adesão superficial entre as nanopartículas e o PP. E finalmente, na análise PCA pode ser percebido que a presença de TiO<sub>2</sub> causou um maior fluxo de calor com a incidência da radiação UV. As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são sensíveis a um fóton. Quando tem a incidência dessa radiação UV existem duas formas de transferência de calor: por radiação e condução, que nos nanocompósitos foram maiores o fluxo de calor devido a maior difusividade térmica presente no sistema. O nanocompósito de PP/TiO<sub>2</sub>2,5 apresentou maior fluxo de calor. Concluindo, ambas as metodologias formam satisfatórias na preparação dos nanocompósitos que aumentaram a estabilidade térmica dos nanocompósitos e  $\chi_c$ . Contudo, a metodologia sol-gel *in situ* produziu tamanhos de partículas bem menores e mais dispersas, tendo um melhor efeito nas análises térmica sendo uma técnica de preparação de nanocompósitos muito promissora, fácil produção em escala industrial, mas ainda pouco explorada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Paul, D. R.; Robeson, L. M.; *Polymer* **2008**, 49.
2. Ning Wu; Xin Xia; Qufu Wei; Huang, F.; *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* **2010**, 18.
3. Tiwari, R. R.; Paul, D. R.; *Polymer* **2011**, 52.
4. Jones, P. J.; Cook, R. D.; McWright, C. N.; Nalty, R. J.; Choudhary, V.; Morgan, S. E.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 121.
5. Zammarano, M.; Maupin, P. H.; Sung, L. P.; Gilman, J. W.; McCarthy, E. D.; Kim, Y. S.; Fox, D. M.; *Acs Nano* **2011**, 5.
6. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D.; *Progress in Polymer Science* **2008**, 33.
7. Kiliaris, P.; Papaspyrides, C. D.; *Progress in Polymer Science* **2010**, 35.
8. Mirigul Altan; Huseyin Yildirim; Uysal., A.; *The Online Journal of Science and Technology* **2011**, 1.
9. Tiwari, R. R.; Paul, D. R.; *Polymer* **2012**, 53.
10. Spencer, M. W.; Wetzal, M. D.; Troeltzsch, C.; Paul, D. R.; *Polymer* **2012**, 53.
11. Esthappan, S. K.; Kuttappan, S. K.; Joseph, R.; *Materials & Design* **2012**, 37.
12. Yoo, Y.; Spencer, M. W.; Paul, D. R.; *Polymer* **2011**, 52.
13. Spencer, M. W.; Hunter, D. L.; Knesek, B. W.; Paul, D. R.; *Polymer* **2011**, 52.
14. Hubert, P. J.; Kathiresan, K.; Wakabayashi, K.; *Polym Eng Sci* **2011**, 51.
15. El-Dessouky, H.; Lawrence, C.; *Journal of Nanoparticle Research* **2011**, 13.
16. Forhad Mina, M.; Seema, S.; Matin, R.; Jellur Rahaman, M.; Bijoy Sarker, R.; Abdul Gafur, M.; Abu Hashan Bhuiyan, M.; *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94.
17. Sirirat Wacharawichanant; Supakanok Thongyai; Siripattanasak, T.; Tipsri, a. T.; *Iranian Polymer Journal* **2009**, 18.
18. Kumar, A. P.; Depan, D.; Singh Tomer, N.; Singh, R. P.; *Progress in Polymer Science* **2009**, 34.
19. Kanny, K.; Moodley, V. K.; *Journal of Engineering Materials and Technology* **2007**, 129.
20. Esthappan, S. K.; Kuttappan, S. K.; Joseph, R.; *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97.

21. Nayak, S. K.; Samal, S. K.; Mohanty, S.; *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2008**, 21.
22. Liang, J. Z.; *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 118.
23. Thamaphat, K.; Limsuwan, P.; Ngotawornchai, B.; *Journal Kasetsart* **2008**, 42.
24. Xu, L.; Yang, M.; *Materials Letters* **2008**, 62.
25. Allen, N. S.; Edge, M.; Corrales, T.; Catalina, F.; *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 61.
26. Guo, Z.; Chen, J.; Zeng, X.; Wang, G.; Shao, L.; *Journal of Materials Science* **2004**, 39.
27. El-Dessouky, H.; Lawrence, C.; *Journal of Nanoparticle Research* **2010**.
28. Yu, K.; Zhao, J.; Guo, Y.; Ding, X.; Hari, B.; Liu, Y.; Wang, Z.; *Materials Letters* **2005**, 59.
29. Supaphol, P.; Thanomkiat, P.; Junkasem, J.; Dangtungee, R.; *Polymer Testing* **2007**, 26.
30. Bahloul, W.; Oddes, O.; Bounor-Legaré, V.; Mélis, F.; Cassagnau, P.; Vergnes, B.; *AIChE Journal* **2011**, 57.
31. Bahloul, W.; Bounor-Legaré, V.; David, L.; Cassagnau, P.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2010**, 48.
32. Ohtani, B.; Adzuma, S.; Miyadzu, H.; Nishimoto, S.-i.; Kagiya, T.; *Polymer Degradation and Stability* **1989**, 23.
33. Bahloul, W.; Mélis, F.; Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P.; *Materials Chemistry and Physics* **2012**, 134.
34. Barlier, V.; Bounor-Legaré, V.; Boiteux, G.; Davenas, J.; Léonard, D.; *Appl Surf Sci* **2008**, 254.
35. Sangermano, M.; Malucelli, G.; Amerio, E.; Bongiovanni, R.; Priola, A.; Di Gianni, A.; Voit, B.; Rizza, G.; *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291.
36. Lin, J.-C.; Chang, L. C.; Nien, M. H.; Ho, H. L.; *Composite Structures* **2006**, 74.
37. T. ZAHARESCU; S. JIPA; M. ADRIAN; SUPAPHOL, P.; *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS* **2008**, 10.
38. Chen, W.; Qu, B.; *Chem Mater* **2003**, 15.
39. Chen, H.-S.; Su, C.; Chen, J.-L.; Yang, T.-Y.; Hsu, N.-M.; Li, W.-R.; *Journal of Nanomaterials* **2011**, 2011.
40. Kheamrutai Thamaphat; Pichet Limsuwan; Ngotawornchai, B.; *Kasetsart Journal (Nat. Sci.)* **2008**, 42.

41. Omrani, A.; Afsar, S.; Safarpour, M. A.; *Materials Chemistry and Physics* **2010**, 122.
42. L.Yu. Ostrovskaya; A.P. Dementiev; P. Milani; I.N. Kholmanov; Matveeva, L. A.; *PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE* **2005**, 6.
43. Bu, S. J.; Jin, Z. G.; Liu, X. X.; Yang, L. R.; Cheng, Z. J.; *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, 25.
44. Meng, X.; Wang, H.; Qian, Z.; Gao, X.; Yi, Q.; Zhang, S.; Yang, M.; *Polym Composite* **2009**, 30.
45. Toshihiro Shinbara; Takashi Makino; Keiji Matsumoto; Mizuguchia, J.; *J Appl Phys* **2005**, 98.
46. Meng, X.; Qian, Z.; Wang, H.; Gao, X.; Zhang, S.; Yang, M.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, 46.
47. Sun, L.; Qin, Y.; Cao, Q.; Hu, B.; Huang, Z.; Ye, L.; Tang, X.; *Chemical Communications* **2011**, 47.
48. Kibanova, D., Efficiency of clay-TiO<sub>2</sub> nanocomposites on the photocatalytic elimination of a model hydrophobic air pollutant. In 2010.
49. Barlier, V.; Bounor-Legaré, V.; Boiteux, G.; Léonard, D.; Davenas, J.; *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 115.
50. Fa, W.; Gong, C.; Tian, L.; Peng, T.; Zan, L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122.
51. Hamming, L. M.; Qiao, R.; Messersmith, P. B.; Catherine Brinson, L.; *Composites Science and Technology* **2009**, 69.
52. Parthasarathi V; G., T.; *Journal of Textile and Appared Technology and Management* **2009**, 6.
53. Chiu, C.-W.; Lin, C.-A.; Hong, P.-D.; *Journal of Polymer Research* **2011**, 18.
54. Li, W.; Schlarb, A. K.; Evstatiev, M.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 113.
55. Li, W.; Karger-Kocsis, J.; Schlarb, A. K.; *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, 294.
56. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C.; *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, 18.
57. Barlier, V.; Léonard, D.; Boiteux, G.; Davenas, J.; Boisson, F.; Bounor-Legaré, V.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, 355.
58. Sharma, S. K.; Nayak, S. K.; *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94.

59. Bahloul, W.; Bounor-Legaré, V.; Seytre, G.; Cassagnau, P.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2011**, 57.
60. Martínez-Pérez, C. A.; García-Casillas, P. E.; Camacho-Montes, H.; Monreal-Romero, H. A.; Martínez-Villafañe, A.; Chacón-Nava, J.; *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 434–435.
61. Yuan, Q.; Rajan, V. G.; Misra, R. D. K.; *Materials Science and Engineering: B* **2008**, 153.
62. Yang, G.; Li, X.; Chen, J.; Yang, J.; Huang, T.; Liu, X.; Wang, Y.; *Colloid Polym Sci* **2012**, 290.
63. Zhang, P.; Liu, X.; Li, Y.; *Materials Science and Engineering: A* **2006**, 434.
64. Zhang, X.; Zhang, D.; Liu, T.; *Energy Procedia* **2012**, 17, Part B.
65. Zhao, S.; Cai, Z.; Xin, Z.; *Polymer* **2008**, 49.
66. Shangguan, Y.; Song, Y.; Peng, M.; Li, B.; Zheng, Q.; *European Polymer Journal* **2005**, 41.
67. Min-Kang Seo; Jae-Rock Lee; Park, S.-J.; *Materials Science and Engineering A* **2005**, 404.
68. Huang, H.; Han, B.; Wang, L.; Miao, N.; Mo, H.; Zhou, N.-L.; Ma, Z.-M.; Zhang, J.; Shen, J.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 119.
69. Xu, W.; Liang, G.; Zhai, H.; Tang, S.; Hang, G.; Pan, W.-P.; *European Polymer Journal* **2003**, 39.
70. Ou, B.; Ou, Y.; Li, D.; Jing, B.; Gao, Y.; Zhou, Z.; Liu, Q.; *Polym Composite* **2012**, 33.
71. Lecouvet, B.; Bourbigot, S.; Sclavons, M.; Bailly, C.; *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97.
72. Aboulkas, A.; El harfi, K.; El Bouadili, A.; *Energy Conversion and Management* **2010**, 51.
73. Jeffery D. Peterson; Sergey Vyazovkin; Wight, C. A.; *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202.
74. Georgieva, V.; Vlaev, L.; Gyurova, K.; *Journal of Chemistry* **2013**, 2013.
75. Budrugaec, P.; Segal, E.; *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93.
76. Liufu, S.-C.; Xiao, H.-N.; Li, Y.-P.; *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 87.
77. Motaung, T. E.; Luyt, A. S.; Bondioli, F.; Messori, M.; Saladino, M. L.; Spinella, A.; Nasillo, G.; Caponetti, E.; *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97.

78. Paik, P.; Kar, K. K.; *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93.
79. Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K. M.; Stavrev, S. Y.; Docoslis, A.; Vassiliou, A.; Bikiaris, D. N.; *Thermochimica Acta* **2007**, 465.
80. Cheng, H.; Sahoo, N.; Lu, X.; Li, L.; *J Therm Anal Calorim* **2012**, 109.
81. Khaled, S. M.; Sui, R.; Charpentier, P. A.; Rizkalla, A. S.; *Langmuir* **2007**, 23.
82. Erceg, M.; Kovačić, T.; Perinović, S.; *Thermochimica Acta* **2008**, 476.
83. Marazzato, C.; Peneva, Y.; Lefterova, E.; Filippi, S.; Minkova, L.; *Polymer Testing* **2007**, 26.
84. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; *Macromol Rapid Comm* **2006**, 27.
85. Sánchez-Jiménez, P. E.; Pérez-Maqueda, L. A.; Perejón, A.; Criado, J. M.; *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95.
86. Amash, A.; Zugenmaier, P.; *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 63.
87. Avrami, M.; *J.Chem.Phys.* **1939**, 7.
88. Avrami, M.; *The Journal of Chemical Physics* **1940**, 8.
89. Avrami, M.; *The Journal of Chemical Physics* **1941**, 9.
90. Zhou, Z.; Wang, S.; Lu, L.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, 45.
91. Ivanova, T.; Harizanova, A.; Surtchev, M.; *Materials Letters* **2002**, 55.
92. Wan-song, C.; Yue-tao, Y.; Hai-yan, W.; Xiao-jun, L.; Shu-yi, Z. In *A study on the nanocrystalline titanium dioxide synthesized by ultrasonic-assisted sol-gel process*, Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications, 2008. SPAWDA 2008. Symposium on, 5-8 Dec. 2008, 2008; 2008; pp 407-410.
93. Ninsonti, H.; Sangsrichan, S.; Kangwansupamonkon, W.; Phanichphant, S.; Pookmanee, P.; *Journal of Microscopy Society of Thailand* **2009**, 23.
94. Lenza, R. F. S.; Vasconcelos, W. L.; *Materials Research* **2002**, 5.
95. Gallinella, E.; Cadioli, B.; *Vibrational Spectroscopy* **1997**, 13.
96. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D.; *Progress in Polymer Science* **2008**, 33.
97. Ferreira, C. I.; Bianchi, O.; Oviedo, M. A. S.; Oliveira, R. V. B.; Mauler, R. S.; *Polímeros Ciência e Tecnologia* **2013**.
98. Rault, F.; Pleyber, E.; Campagne, C.; Rochery, M.; Giraud, S.; Bourbigot, S.; Devaux, E.; *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94.
99. Carli, L. N.; Bianchi, O.; Machado, G.; Crespo, J. S.; Mauler, R. S.; *Materials Science and Engineering: C* **2013**, 33.

100. Dou, Q.; Zhu, X.; Peter, K.; Demco, D.; Möller, M.; Melian, C.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, 48.
101. Ou, B.; Li, D.; *Polymer Bulletin* **2009**, 63.
102. Ou, B.; Li, D.; Liu, Y.; *Composites Science and Technology* **2009**, 69.
103. Sun, D.; Zhang, R.; Liu, Z.; Huang, Y.; Wang, Y.; He, J.; Han, B.; Yang, G.; *Macromolecules* **2005**, 38.
104. Santos, K. S. Efeito das Condições de Processo sobre a Morfologia de Nanocompósitos de Polipropileno com Argilas Organofílicas. UFRGS, 2011.
105. Castel, C. D. Estudo Comparativo da Obtenção de Nanocompósitos de Polipropileno/Montmorilonita Utilizando Diferentes Rotas de Síntese. UFRGS, 2012.
106. Castel, C. D. Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno montmorilonita. UFRGS, Porto Alegre, 2008.
107. Miyazaki, K.; Nakatani, H.; *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94.
108. Silva, R.; Salles, C.; Mauler, R.; Oliveira, R.; *Polym Int* **2010**, 59.
109. Gianelli, W.; Ferrara, G.; Camino, G.; Pellegatti, G.; Rosenthal, J.; Trombini, R. C.; *Polymer* **2005**, 46.
110. Rabello, M. S.; White, J. R.; *Polymer* **1997**, 38.
111. Li, W.; Li, H.; Zhang, Y.-M.; *Journal of Materials Science* **2009**, 44.
112. Liaw, W.-C.; Chen, K.-P.; *European Polymer Journal* **2007**, 43.
113. Mallakpour, S.; Dinari, M.; *Progress in Organic Coatings* **2012**, 75.
114. Kuan, H.-C.; Chiu, S.-L.; Chen, C.-H.; Kuan, C.-F.; Chiang, C.-L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 113.
115. Pistor, V.; Zattera, A. J.; *Journal of Elastomers and Plastics* **2012**.
116. Turmanova, S.; Genieva, S.; Vlaev, L.; *Journal of Thermodynamics* **2011**, 2011.
117. Sánchez-Jiménez, P. E.; Pérez-Maqueda, L. A.; Perejón, A.; Criado, J. M.; *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94.
118. Bianchi, O.; Repenning, G. B.; Canto, L. B.; Mauler, R. S.; Oliveira, R. V. B.; *Polymer Testing* **2013**, 32.
119. Diebold, U.; *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2002**, 76.
120. Jha, N.; Ramaprabhu, S.; *Journal of Nanofluids* **2012**, 1.
121. Bianchi, O.; Dal Castel, C.; Oliveira, R. V. B. d.; Bertuoli, P. T.; Hillig, E.; *Polímeros* **2010**, 20.
122. Yao, F.; Wu, Q.; Lei, Y.; Guo, W.; Xu, Y.; *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93.

123. Day, M.; Cooney, J. D.; MacKinnon, M.; *Polymer Degradation and Stability* **1995**, 48.
124. Chan, J. H.; Balke, S. T.; *Polymer Degradation and Stability* **1997**, 57.
125. Zhang, Y.-Q.; Lee, J.-H.; Rhee, J. M.; Rhee, K. Y.; *Composites Science and Technology* **2004**, 64.
126. Antunes, M.; Realinho, V.; Velasco, J. I.; *Journal of Nanomaterials* **2010**, 2010.
127. Luo, Y.-B.; Li, W.-D.; Wang, X.-L.; Xu, D.-Y.; Wang, Y.-Z.; *Acta Mater* **2009**, 57.
128. Esthappan, S. K.; Kuttappan, S. K.; Joseph, R.; *Materials & Design* **2012**, 37.
129. Fina, A.; Tabuani, D.; Frache, A.; Camino, G.; *Polymer* **2005**, 46.
130. Li, Y.; Chen, C.; Li, J.; Sun, X. S.; *Polymer* **2011**, 52.
131. Entezam, M.; Khonakdar, H. A.; Yousefi, A. A.; Jafari, S. H.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; *Materials & Design* **2013**, 45.
132. Jiang, J.; Li, G.; Tan, N.; Ding, Q.; Mai, K.; *Thermochimica Acta* **2012**, 546.
133. Ding, Q.; Zhang, Z.; Wang, C.; Jiang, J.; Li, G.; Mai, K.; *Thermochimica Acta* **2012**, 536.
134. Naffakh, M.; Marco, C.; Gómez-Fatou, M. n. A.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115.
135. Ferreira, C. I.; Dal Castel, C.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S.; *Thermochimica Acta* **2013**, 553.
136. Svoboda, P.; Trivedi, K.; Svobodova, D.; Mokrejs, P.; Vasek, V.; Mori, K.; Ougizawa, T.; Inoue, T.; *Materials Chemistry and Physics* **2011**, 131.
137. Chen, J. H.; Yao, B. X.; Su, W. B.; Yang, Y. B.; *Polymer* **2007**, 48.
138. Lonkar, S. P.; Singh, R. P.; *Thermochimica Acta* **2009**, 491.
139. Chen, J. H.; Chang, Y. L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103.
140. Freire, E.; Bianchi, O.; Martins, J. N.; Monteiro, E. E. C.; Forte, M. M. C.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **2012**, 358.
141. Chen, J.-H.; Chang, Y.-L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103.
142. Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Bikiaris, D. N.; Karayannidis, G. P.; *Thermochimica Acta* **2005**, 427.
143. Cho, K.; Li, F.; Choi, J.; *Polymer* **1999**, 40.
144. Li, J.; Zhou, C.; Wang, G.; Tao, Y.; Liu, Q.; Li, Y.; *Polymer Testing* **2002**, 21.
145. Ten, E.; Jiang, L.; Wolcott, M. P.; *Carbohydr Polym* **2012**, 90.
146. Obadal, M.; Čermák, R.; Stoklasa, K.; *Macromol Rapid Comm* **2005**, 26.

147. Lin, F. Preparation and Characterization of Polymer TiO<sub>2</sub> Nanocomposites via In-situ Polymerization. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2006.
148. Burgt, F. P. T. J., *Crystallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects*. Dutch, Germany, 2002.
149. Chen, M.; Tian, G.; Zhang, Y.; Wan, C.; Zhang, Y.; *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100.
150. Echeverrigaray, S. G. Processamento Reativo de Nanocompósitos iPP-POSS. UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, 2009.
151. Canevarolo, S. V.; *Ciência de Polímeros Artliber: São Carlos - SP*, 2007; p.
152. Lv, Z.; Yang, Y.; Wu, R.; Tong, Y.; *Materials & Design* **2012**, 37.
153. Palza, H.; Vera, J.; Wilhelm, M.; Zapata, P.; *Macromolecular Materials and Engineering* **2011**, 296.
154. Koscher, E.; Fulchiron, R.; *Polymer* **2002**, 43.
155. Krumme, A.; *Polymer Testing* **2004**, 23.
156. Çengel, Y. A.; *Transferencia de Calor e Massa: Uma Abordagem Prática* Terceira Edição ed.; MC Graw Hill: Mexico, 2009; p.
157. Madaeni, S. S.; Ghaemi, N.; Alizadeh, A.; Joshaghani, M.; *Appl Surf Sci* **2011**, 257.
158. Bhuiyan, A.; Mina, M.; Seema, S.; Khan, M.; Rahman, M.; Gafur, M.; *Journal of Polymer Research* **2011**, 18.
159. Saq'an, S.; Zihlif, A. M.; Ragosta, G.; *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2008**, 21.
160. Santos, K. S. Efeito das Condições de Processo sobre Morfologia de Nanocompositos de Polipropileno com argila organofílica. UFRGS, 2011.
161. *Journal of Nanomaterials* **2011**, 2011.
162. Lv, Y.; Huang, Y.; Kong, M.; Li, G.; *Polymer Testing* **2013**, 32.
163. Jia, Q. M.; Zheng, M.; Zhu, Y. C.; Li, J. B.; Xu, C. Z.; *European Polymer Journal* **2007**, 43.
164. Aklonis, J. J.; Macknight, W. J.; *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. 2nd ed.; A Wiley Interscience Publication: New York, 1983; p 295.
165. Menard, K. P.; *Dynamic Mechanical Analysis: A practical Introduction*. . CRC Press: New York, 1999; p 205.
166. Sperling, L. H.; *Introduction to Physical Polymer Science*. Wiley Interscience Publication: Bethlehem, Pennsylvania, 2006; p 866.

167. Bikiaris, D.; Vassiliou, A.; Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K. M.; Jannakoudakis, A.; Docoslis, A.; *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93.
168. Venkatesh, G. S.; Deb, A.; Karmarkar, A.; Chauhan, S. S.; *Materials & Design* **2012**, 37.