

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

**EFEITOS DE DIFERENTES TIPOS DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE TITÂNIO NAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS
FOTODEGRADÁVEIS OBTIDOS VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU**

Kácris Idianês Matos da Silva

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Agosto de 2013.

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

**EFEITOS DE DIFERENTES TIPOS DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE TITÂNIO NAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS
FOTODEGRADÁVEIS OBTIDOS VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil e co-orientação do Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Agosto de 2013

*“ Se eu vi mais longe, foi por estar de pé
sobre ombros de gigantes.”*

(Isaac Newton)

BANCA EXAMINADORA

Marcelo Priebe Gil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Marcos José Leite Santos– Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Ricardo Vinícius Bof de Oliveira – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Sérgio Ribeiro Teixeira – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Guilherme Mariz de Oliveira Barra – Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Florianópolis, Santa Catarina.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me permitir realizar este trabalho. Pela Sua força e luz que me capacita para realizar tudo aquilo que Ele me destina.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil pela orientação dada ao longo desses 6 anos, desde a iniciação científica até hoje. Também agradeço pela paciência, pela confiança em mim depositada, pela dedicação, pela amizade e seu profissionalismo.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcos José Leite Santos pela co-orientação, pela dedicação, entusiasmo, disponibilidade e paciência.

Agradeço aos meus pais, Deodato e Avani, por terem dedicado suas vidas para que os meus sonhos e dos meus irmãos pudessem ser realizados, por me apoiarem de forma incondicional, por todo o amor e dedicação.

Agradeço à minha irmã Preta por todo o apoio e carinho.

Agradeço aos meus irmãos Jader e Ana Paula que, mesmo estando longe, sempre me apoiaram. Também agradeço a minha cunhada Andrea e meu cunhado Mathias pelos momentos de descontração e pelos chocolates.

Agradeço ao Guilherme pela paciência, amor e companheirismo.

Agradeço aos meus sobrinhos Simon, Jonas, Matheus, Thiago, Lara e Niklas simplesmente por existirem.

Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular: Adriana Pinheiro, Jorge Milani, Joice Klitzke, Fernando Gomes, Alessandra Caovilla, Jorge Ferreira, Adão Bergamo, Nayara Prado, Lucilene Oliveira, Anike Virgili, Júlia Blauth, Adriana Steinmetz. Agradeço a amizade, as alegrias, o companheirismo e as trocas de experiências.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces da UFRGS.

Aos colegas do Laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas da UFRGS.

Aos amigos que fiz ao longo dessa jornada: Dr. Rafael Pavão das Chagas, Dra. Ana Helena Ulbrich, Dr. Daniel Thiele, Dr. Marcelo Mignoni, Dr. Jones Limberger, Dra. Janine Botton, Marceo Auler, Édson Comin, Vinícius Pistor, Cláudia Fontoura, Sidney Kühn, Evelise Fonseca, Marcela Caovilla, Bárbara Leal, Vinicius Praia, Gabriel Cardoso, Cristiano Favero, Bruna Cunha, Isadora Dalla Vecchia e Roberta Campedelli. Obrigada por fazerem parte dos meus dias, pelas horas de estudo e pela diversão.

Aos Professores Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. e Dra. Adriana Curi Auib Casagrande pelo apoio intelectual e financeiro. Por estarem sempre dispostos a ajudar quando foi preciso.

Ao Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza pela colaboração.

Ao Prof. Dr. Raúl Quijada Abarca, da Universidad de Chile, pelas análises de GPC.

Ao Jesum Fernandes pela sua essencial colaboração na realização desse trabalho. Pela disponibilidade e paciência.

Aos meus amigos de infância por compreenderem minha ausência e por sempre torcerem por mim.

Ao Instituto de Química da UFGRS.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Trabalhos completos publicados em congressos:

– PE/TiO₂ Nanocomposites Obtained Via In Situ Polymerization

11° Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado no período de 16 à 20 de outubro de 2011, Campos do Jordão, São Paulo, Brasil.

– Preparação de Nanocompósitos Fotodegradáveis de PLA/PE/TiO₂

1° Workshop de Materiais Híbridos Multifuncionais, realizado no período de 18 à 19 de abril de 2013, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

– Produção de Nanocompósitos de poli(L-ácido láctico)/PE/TiO₂ Foto e Biodegradável

– Efeito das Partículas de TiO₂ na Fotodegradação de Compósitos Obtidos Via Polimerização In Situ.

12° Congresso Brasileiro de Polímeros, será realizado no período de 22 à 26 de setembro de 2013, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	I
AGRADECIMENTOS.....	II
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	IV
LISTA DE FIGURAS	VIII
ABREVIATURAS.....	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 POLIETILENO	3
2.1.1 Polietileno de Baixa Densidade.....	4
2.1.2. Polietileno Linear de Baixa Densidade.....	4
2.1.3 Polietileno de Ultra Baixa Densidade	5
2.1.4 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular	5
2.1.5 Polietileno de Alta Densidade	6
2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO	8
2.2.1. Propriedades Fotocatalíticas do TiO ₂ Aplicados Para a Degradação de Polímeros	8
2.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	9
2.3.1 Nanocompósitos Poliméricos contendo TiO ₂	11
2.3.1.1. Polietileno/TiO ₂	11
2.3.1.2. Polilactato/ TiO ₂	17
2.4. FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	20
2.4.1. Fotodegradação de Polímeros Através de Sensibilizadores.....	21
3. PARTE EXPERIMENTAL	24
3.1. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS	24
3.2. SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	24

3.3.	SÍNTESE DAS NANOFITAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	24
3.4.	PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	25
3.5.	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	25
3.6.	PREPARAÇÃO DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS.....	26
3.7.	PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE TiO ₂ PARA ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	26
3.7.1.	Injeção dos Nanocompósitos.....	26
3.8.	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	27
3.8.1.	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	27
3.8.2.	Análise Termogravimétrica (TGA)	27
3.8.3.	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	28
3.8.4.	Análise de Infravermelho	29
3.8.5.	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	29
3.8.6.	Difração de Raios-X (DRX).....	30
3.8.7.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	31
3.8.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
3.9.	FOTODEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PE/TIO ₂	32
3.9.1.	Evolução de Dióxido de Carbono Durante Processo de Fotodegradação.	32
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1.	PRODUÇÃO DO PEAD VIA POLIMERIZAÇÃO <i>IN SITU</i>	35
4.1.1.	Caracterização Térmica das Amostras.....	36
4.1.2.	Medidas de Massa Molar Médias das Amostras	38
4.2.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE NANOTUBOS, NANOFITAS, NANOESFERAS E MICROESFERAS DE TiO ₂	40
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ E DO COMPÓSITO CONTENDO TiO ₂ MICROPARTICULADO.....	41
4.3.1.	Síntese e Caracterização.....	41

4.3.2.	Estabilidade Térmica	45
4.3.3.	Análise estrutural por difratometria de raios-X.....	49
4.3.4.	Morfologia.....	52
4.3.5.	Propriedades Dinâmico-Mecânicas	54
4.4.	FOTODEGRADAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	59
4.4.1.	Análise Estrutural por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	60
4.4.2.	Evolução do Dióxido de Carbono durante Fotodegradação	68
4.4.3.	Monitoramento da fotodegradação através de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
5.	CONCLUSÕES	72
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes estruturas do polietileno.	4
Figura 2: Estrutura Cristalina do (a) Anatase e (b) Rutilo.	8
Figura 3: MEV dos filmes PELBD/PEBD/TiO ₂ (0,5 % TiO ₂ em peso), onde (a) fase dispersa formada por PEBD/TiO ₂ , (b) imagem ampliada da fase dispersa 1 em (a), (c) imagem ampliada da fase dispersa 2 em (a), (d) morfologia final das nanopartículas de TiO ₂ . ⁶⁶	12
Figura 4: Imagens polarizadas dos cristais esféricos do nanocompósito. (a) PELBD / PEBD, (b) PELBD / PEBD/ TiO ₂ (0,5% TiO ₂ em peso). ⁶⁶	13
Figura 5: Efeito do teor de TiO ₂ no alongamento de ruptura (ϵ_r) dos filmes. ⁶⁷	14
Figura 6: Atividade catalítica dos diferentes tipos de TiO ₂ . ⁶⁹	17
Figura 7: Imagens de MEV do TiO ₂ e PLA/X-TiO ₂ . (a) TiO ₂ , (b) PLA/1-TiO ₂ , (1,0 % m/m), (c) PLA/3-TiO ₂ , (3,0 % m/m), (d) PLA/10-TiO ₂ , (10,0 % m/m). ⁷¹	18
Figura 8: Micrografias de MET do PLA/0,5-TiO ₂ (a) PLA/1,0-TiO ₂ (b) PLA/2,0-TiO ₂ (c) e PLA/5,0-TiO ₂ (d). ⁷¹	20
Figura 9: Perda de massa dos filmes de PEBD e PEBD/TiO ₂ sob exposição solar. ⁹	22
Figura 10: Variação da concentração de CO ₂ nas amostras de PE e PE/TiO ₂ (1 %) com o tempo de irradiação UV. ⁷⁵	23
Figura 11: Foto do Reator Parr 4843 utilizado nas reações de polimerização	26
Figura 12: Reator de Quartzo.	33
Figura 13: Simulador solar/ Lâmpada de Xe (300 W).....	33
Figura 14: Estrutura do precursor catalítico Cp ₂ ZrCl ₂	35
Figura 15: Influência do solvente na atividade catalítica durante a polimerização do etileno.....	36
Figura 16: Curvas de DSC do PEAD sintetizado em diferentes solventes.	37
Figura 17: Curvas de distribuição de massa molar determinadas por GPC: a) polietileno sintetizado em hexano; b) ciclohexano; c) tolueno.....	39
Figura 18: Imagem de MET das (a) nanoesferas, (b) nanotubos, (c) nanofitas e (d) microesferas de TiO ₂	40
Figura 19: Curvas de DSC dos nanocompósitos de PE/TiO ₂ (a) nanoesfera; (b) nanotubo; (c) nanofita; e para o compósito de PE/TiO ₂ (d) microesfera.	43

Figura 20: Curvas de TGA do polietileno puro e dos nanocompósitos de PE/TiO ₂ (a) nanoesfera (TG), (b) DTG; (c) nanotubo (TG) e (d) DTG; (e) nanofita (TG) e (f) DTG.; e para o compósito de PE/TiO ₂ (g) microesfera (TG) e (h) DTG.	47
Figura 21: Difractogramas de Raios-X do polietileno puro, dos nanocompósitos contendo 2 % de TiO ₂ (nanoesfera, nanotubo e nanofita) e do compósito contendo 2% de TiO ₂ (microesfera).....	50
Figura 22: Imagem de MET dos nanocompósitos contendo 2% de (a) e (b) nanoesferas de TiO ₂ ; (c) e (d) nanotubos de TiO ₂ ; (e) e (f) nanofitas de TiO ₂ ; e do compósito contendo 2% de (g) e (h) microesferas de TiO ₂	54
Figura 23: Variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura do polietileno, dos nanocompósitos de PE/TiO ₂ (a) nanoesfera, (b) nanotubo, (c) nanofita e do compósito de PE/TiO ₂ (d) microesfera.	55
Figura 24: Variação da Tan δ do PE puro com os nanocompósitos de PE/TiO ₂ (a) nanoesfera; (b) nanotubo; (c) nanofita e com o compósito de PE/TiO ₂ (d) microesfera em função da temperatura.	58
Figura 25: Espectro de infravermelho do filme de PE.....	60
Figura 26: Espectros de infravermelho do filme de PE/TiO ₂ nanoesfera antes e após a exposição solar.....	61
Figura 27: Espectros de infravermelho do filme de PE/TiO ₂ nanotubo antes e após a exposição solar.....	63
Figura 28: Espectros de infravermelho do filme de PE/TiO ₂ nanofita antes e após a exposição solar.....	64
Figura 29: Espectros de infravermelho do filme de PE/TiO ₂ microesfera antes e após a exposição solar.....	65
Figura 30: Formação dos radicais responsáveis pela degradação do PE/TiO ₂ . ⁹	66
Figura 31: Mecanismo de fotodegradação do PE/TiO ₂ . ⁷⁵	67
Figura 32: Variação da concentração de CO ₂ para o PE puro em comparação com os: (a) nanocompósitos PE/TiO ₂ nanoesfera; (b) nanocompósitos PE/TiO ₂ nanotubo; (c) nanocompósitos PE/TiO ₂ nanofita; (d) compósitos PE/TiO ₂ microesfera com o tempo de irradiação.	68
Figura 33: Produção máxima de CO ₂ por cada formato de TiO ₂ no tempo máximo de exposição UV (8 horas).....	70
Figura 34: Imagens de MEV das amostras de (a) PE puro antes e (b) após fotodegradação; (c) PE/TiO ₂ nanoesfera antes e (d) PE/TiO ₂ após fotodegradação; (e)	

PE/TiO₂ nanotubo antes e (f) PE/TiO₂ nanotubo após fotodegradação; (g) PE/TiO₂ nanofita antes e (h) PE/TiO₂ nanofita e após fotodegradação;(i) PE/TiO₂ microesfera antes e (d) PE/TiO₂ microesfera após fotodegradação..... 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado das Polimerizações de Etileno. ^a	15
Tabela 2: Resultado das Polimerizações de Etileno – Propriedades Mecânicas.	15
Tabela 3: Características das diferentes nanopartículas de TiO ₂	16
Tabela 4: Propriedades térmicas dos nanocompósitos de PELBD/TiO ₂ obtidos através da análise de DSC.	17
Tabela 5: T _{máx} e T _g do PLA e dos nanocompósitos de PLA/X-TiO ₂	19
Tabela 6: Propriedade Mecânica do PLA e dos nanocompósitos PLA/X-TiO ₂	19
Tabela 7– Massa e atividade de PEAD obtida em reação padrão de polimerização do etileno utilizando o Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO em diferentes solventes.....	35
Tabela 8: Propriedades Térmicas do Polietileno puro	37
Tabela 9– Reação de Polimerização do Etileno Utilizando o Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO/TiO ₂	42
Tabela 10– Propriedades Térmicas do PE puro e do PE/TiO ₂	45
Tabela 11- Estabilidade Térmica do PE puro e do PE/TiO ₂	48
Tabela 12 - Parâmetros dos picos de difração dos planos (110) e (200) do polietileno, dos nanocompósitos de do compósito de PE/TiO ₂	51
Tabela 13 - Módulo de armazenamento à 23 °C do PE puro e do PE/TiO ₂	57

ABREVIATURAS

PE – Polietileno

PS – Poliestireno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PEUAPM – Polietileno de ultra alto peso molecular

PEUBD – Polietileno de ultra baixa densidade

PP – Polipropileno

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

TGA – Análise termogravimétrica

DMA – Análise dinâmico – mecânica

FTIR – ATR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – Modo de reflexão atenuada

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

GPC – Cromatografia por permeação em gel

CG – Cromatografia gasosa

DRX – Difractometria de raios-x

FID – Detector de ionização de chama

EDS – Detector de energia dispersiva de raios – x

UV – Vis – Ultravioleta – visível

UV – Ultravioleta

NCP – Nanocompósito Polimérico

MAO – Metil aluminoxano

dMMAO – Metil aluminoxano modificado seco

T_m – Temperatura de fusão

T_c – Temperatura de cristalização

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_{onset} – Temperatura de degradação

$T_{máx}$ – Temperatura onde a taxa de degradação é máxima

T_f – Temperatura final

AM – air mass
TG – termogravimétrica
DTG – derivada termogravimétrica
NTs – nanotubos
Mw/Mn – distribuição de pesos moleculares
CH₃ – metila
TiO₂ – óxido de titânio
Cu – cobre metálico
NaI – Iodeto de sódio
Xe – xenônio
ICI – Imperial Chemical Industrial
O₂ – oxigênio gasoso
N₂ – nitrogênio gasoso
Cp₂ZrCl₂ – Dicloreto de bis(ciclopentadienila) de zircônio
OPW – cera oxidada de polietileno
DMC – dimetilcilotrisiloxano
Mn – manganês
PLA – polilactato
MPS – γ -metacriloxipropiltrimatoxisilano
Pt – platina metálica
NH₄F – fluoreto de amônio
Ti – titânio metálico
NaOH – hidróxido de sódio
HCl – ácido clorídrico
TCB – 1, 2, 4 - triclorobenzeno
BHT – 2, 6 - di - t - butil - 4 - metilfenol

RESUMO

Neste trabalho, serão apresentados os resultados referentes a síntese e caracterização de nanocompósitos de polietileno reforçados com nanoesferas, nanotubos e nanofitas de TiO_2 e do compósito de polietileno reforçado com microesferas de TiO_2 . A primeira etapa do trabalho envolveu a síntese e caracterização do polietileno e das partículas de TiO_2 . Inicialmente foi realizado um estudo para se determinar o melhor solvente para a polimerização *in situ* utilizando como sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Após análises de atividade, massa molar e distribuição de massa molar das amostras obtidas em hexano, ciclohexano e tolueno, foi escolhido o tolueno à 60°C , como melhor solvente. Nano e micropartículas aproximadamente esféricas foram obtidas comercialmente, contudo nanofitas e nanotubos foram sintetizados através de rota química e eletroquímica respectivamente, apresentando pequena distribuição de tamanhos. A segunda etapa envolveu a caracterização dos compósitos. Foram realizadas análises morfológicas, térmicas, estruturais e análises de produto de fotodegradação através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), difração de raio-X (DRX), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), infravermelho (FTIR/ATR) e evolução de CO_2 . Observou-se que a concentração de TiO_2 na matriz polimérica não influencia a temperatura de fusão e cristalinidade dos polímeros e não resulta em melhora na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas dos materiais. Através de análises dos picos de difração dos planos (110) e (200) do polietileno nos nanocompósitos e no compósito quando comparados ao polietileno puro, pode-se observar que a presença das nanopartículas afeta o tamanho dos cristalitos. Para realizar experimentos de fotodegradação, as amostras foram irradiadas com uma lâmpada de Xenônio, simulando a irradiação solar. O monitoramento das amostras irradiadas foi realizado através de análises de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e evolução de CO_2 , sendo possível observar uma grande influência da carga inorgânica na degradação do polímero.

ABSTRACT

In this work, we present the results from synthesis and characterization of polyethylene nanocomposites reinforced with TiO₂ nanospheres, nanotubes and nanoribbons and composites reinforced with TiO₂ microspheres. The primary step was the synthesis and characterization of polyethylene and TiO₂ particles. At first it was evaluated the ideal solvent for *in situ* polymerization using Cp₂ZrCl₂/MAO as catalyst system. After evaluating activity, molecular weight and molecular weight distribution of the samples obtained in hexane, toluene and cyclohexane, the toluene at 60°C, was found to be the best solvent. Spherical nano and microparticles were obtained commercially, nanoribbons and nanotubes were synthesized by chemical and electrochemical route, respectively, presenting narrow size distribution. The second part of this work concerned the characterization of the composites. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), x-ray diffraction (XRD), Differential Thermal analyses (DSC), Dynamic-mechanical analysis (DMA), infrared spectroscopy (FTIR/ATR) and CO₂ evolution experiments were carried out to analyze the morphology, structure, thermal properties and photodegradation of the materials. According to the results the melting and crystallinity temperatures of polymers is not dependent on the concentration of TiO₂ in the matrix and it does not improve thermal stability or mechanical properties. By analyzing the XRD diffraction peaks of the (110) and (200) planes of the polyethylene pure, in the nanocomposites and in the composite, it was observed that the presence of the TiO₂ affects the crystallite size. Photodegradation experiments were carried out using Xenon lamp, in order to simulate sunlight irradiation. The irradiated samples were monitored with infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and CO₂ evolution. According to the results, it was possible to observe a strong influence of the inorganic load on the polymer degradation.

1. INTRODUÇÃO

O polietileno (PE) tem sido largamente utilizado em embalagens para alimentos, indústria e agricultura. Muitos destes bens de consumo são de uso único, resultando no descarte de grandes quantidades de plástico. Devido a sua inércia química, o PE não é naturalmente biodegradável quando descartado no meio-ambiente,^{1,2} e não se decompõe nos aterros sanitários, causando um sério problema ambiental.³ Além disso, na tentativa de evitar o descarte no meio ambiente esses materiais têm sido queimados, gerando gases poluentes. Uma outra alternativa tem sido a reciclagem, que em termos de economia sustentável é uma boa alternativa, contudo os custos de reciclagem através dos métodos atuais, ainda são elevados e a energia necessária para manter as plantas de reciclagem torna o processo inviável energeticamente.⁴ Uma alternativa muito interessante que tem sido investigada por vários grupos de pesquisa é o desenvolvimento de materiais que apresentem propriedades mecânicas adequadas para processos industriais, mas que ao mesmo tempo sejam naturalmente degradáveis no meio-ambiente após o descarte.

Nanocompósitos constituídos por polímeros e materiais inorgânicos tem atraído grande interesse, uma vez que a inclusão de certos materiais inorgânicos na matriz polimérica, acelera processos de fotodegradação e, ainda em muitos casos, estes nanocompósitos apresentam propriedades físicas ainda melhores que dos polímeros puros. Estes materiais, por integração de constituintes complementares, podem exibir tanto alta permissividade, a partir de inclusões inorgânicas, como alta resistência à ruptura, flexibilidade mecânica e fácil processabilidade a partir de matrizes poliméricas.^{5,6}

Neste contexto, o uso de nanopartículas de óxido de titânio como carga inorgânica na produção dos nanocompósitos tem apresentado grande potencial para promover a fotodegradação destes plásticos ao serem descartados no meio ambiente. Nanopartículas de TiO_2 são fotocatalisadores, e tem sido utilizados com sucesso para purificação de água, degradação de poluentes orgânicos e para matar bactérias em fase líquida⁷ e na produção nanocompósitos fotodegradáveis a partir de blendas de (PS)- TiO_2 ⁸ e PEBD- TiO_2 .⁹

O processo de fotodegradação é iniciado quando um fóton, com energia maior que a energia de gap do TiO₂, é absorvido pelas partículas de TiO₂, resultando na excitação de um elétron, gerando um par elétron-buraco, que será transferido para a superfície do óxido, e ali reagirá com as moléculas adsorvidas, formando radicais ativos, tais como O₂^{•-}, HOO[•], e HO[•]. Estes radicais ativos são capazes de oxidar ligações C-H e levar à degradação das moléculas orgânicas.⁹

Os métodos mais comuns de preparação dos nanocompósitos são realizados a partir de blendas mecânicas,^{9,10} mistura de soluções,¹¹ polimerização radicalar *in situ*¹² e síntese das nanopartículas *in situ*.¹³ Estes processos apresentam algumas dificuldades como a agregação das nanopartículas e separação de fases, devido à incompatibilidade entre a matriz polimérica e a carga, o que resulta em nanocompósitos com propriedades físicas inferiores. Um modo de se contornar estes problemas é através da polimerização *in situ*, utilizando catalisadores metallocenos na presença de nanopartículas de titânio, que pode romper a aglomeração das nanopartículas, que permanecem homoganeamente dispersas dentro da matriz de um polímero processável e reforçado.¹⁴

Dentro deste contexto este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno a partir da polimerização catalítica na presença de nanopartículas de dióxido de titânio e a caracterização das propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos, assim como do efeito das diferentes nanopartículas de TiO₂ na estabilidade dos materiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIETILENO

Dentre os hidrocarbonetos poliméricos, a estrutura do polietileno (PE) é a mais simples. Sua estrutura plana na fase cristalina obedece a conformação zig-zag, sendo constituída pela repetição do monômero $-(CH_2)_n-$ e finalizada com grupos CH_3 . O polietileno é um polímero termoplástico, parcialmente cristalino, geralmente branco e opaco, flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa da fase amorfa e cristalina. Em condições normais, o polietileno não é tóxico, podendo ser usado em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos.

O fato do PE apresentar características como boa processabilidade, baixo custo e boas propriedades físicas contribui para a alta comercialização deste material. Apesar da composição química se manter constante, o PE pode apresentar diferentes propriedades físicas e químicas devido às condições de polimerização, dando origem a diferentes tipos de polietileno, sendo o grau e tipo de ramificação da cadeia polimérica a principal diferença entre eles.

A produção comercial do polietileno teve início em 1937 com um depósito de patente pela empresa inglesa ICI (Imperial Chemical Industrial Ltd.). O polietileno produzido pelo processo ICI foi obtido através da polimerização do etileno sob altas pressões,¹⁵ produzindo um polímero denominado de polietileno de baixa densidade (PEBD). Polietilenos com estrutura linear, como o polietileno linear de alta densidade (PEAD), começaram a ser produzidos a partir de 1954 em condições de baixa pressão e temperatura devido à utilização de catalisadores de óxido metálico (Processo Phillips)¹⁶ e de catalisadores de metais de transição (Processo Ziegler-Natta).¹⁷ No final dos anos 70 começaram a ser comercializados polímeros olefínicos com estruturas intermediárias a do PEAD e do PEBD. Surgem então os polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD), os quais são obtidos através do processo Ziegler-Natta a partir da copolimerização do etileno com uma α -olefina.¹⁸ Somente no final dos anos 80, com a utilização dos catalisadores metalocênicos, foi alcançado um maior controle sobre o processo e a produção do PE com uma distribuição mais estreita de massa molecular. Em 1993, a Dow Chemical introduziu os catalisadores homogêneos de geometria restrita para produzir PE com α -olefinas do tipo 1-octeno.¹⁹

Os polietilenos caracterizam-se por apresentarem desde cadeias pouco ramificadas até cadeias altamente ramificadas, o que implica em propriedades físicas,

ópticas e mecânicas diferentes. Estes materiais podem ser classificados quanto à sua densidade²⁰ e presença de ramificações em até cinco tipos:²¹

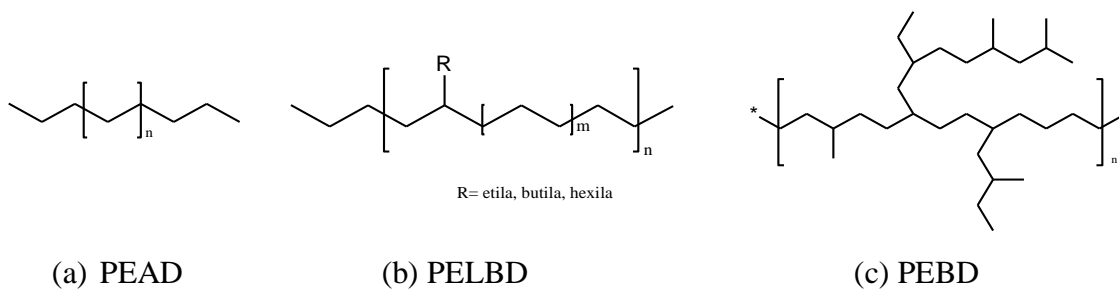


Figura 1: Diferentes estruturas do polietileno.

2.1.1 Polietileno de Baixa Densidade

O polietileno de baixa densidade (PEBD) caracteriza-se por conter cadeias longas ramificadas aleatoriamente, que às vezes podem ser tão longas quanto a cadeia principal do polímero (Figura 1(c)). Em relação à estrutura cristalina, o PEBD, quando comparado ao polietileno linear, apresenta cristaltos menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina.²² Devido a sua baixa cristalinidade e alta transparência, a sua maior aplicação é no segmento de filmes para embalagens. Apresenta alta resistência ao impacto, flexibilidade, tenacidade, estabilidade e boa processabilidade. É produzido via polimerização radicalar, utilizando pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 °C.²¹

2.1.2. Polietileno Linear de Baixa Densidade

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) caracteriza-se por apresentar uma arquitetura molecular intermediária a do PEAD e a do PEBD. Tipicamente, as resinas de PELBD são produzidas na indústria com três diferentes classes de catalisadores, tais como, catalisadores Ziegler, catalisadores de óxido de cromo (Phillips)²³, e catalisadores metallocênicos, pela copolimerização do etileno com α -olefinas, tais como, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, conforme Figura 1(b). Algumas propriedades físicas do PELBD são dependentes do tamanho da cadeia presente nas ramificações. As ramificações de cadeia curta têm influência, tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade,

dureza e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Já as ramificações de cadeia longa presentes no PEBD apresentam um efeito mais pronunciado sobre a reologia do fundido devido à redução do tamanho molecular e ao aumento dos entrelaçamentos.^{21, 24} O baixo teor de ramificações curtas e a ausência de ramificações longas no PELBD resultam em um aumento no seu grau de cristalinidade quando comparado ao PEBD. Por essa razão, as ramificações de cadeias curtas controlam a cristalinidade dos polímeros e a morfologia dos cristais. Com cadeias lineares de baixo grau de ramificações curtas, o PELBD cristaliza em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o PEBD. Conseqüentemente, o PELBD apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão. Porém, em decorrência da maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura no estado fundido, o seu processamento é mais difícil comparado ao PEBD.²¹

O PELBD é um termoplástico muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações. É utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos.²¹

2.1.3 Polietileno de Ultra Baixa Densidade

O polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) é uma resina poliolefínica sintetizada com catalisadores metallocênicos que contêm ramificações longas obtidas através da incorporação do 1-octeno em reações de copolimerização. É um polietileno com maior resistência, mais flexibilidade e melhores propriedades óticas, quando comparado ao PELBD.

O principal uso do PEUBD é como resina modificadora, principalmente para PEAD, PEBD e polipropileno (PP). A adição de PEUBD aos PE e ao PP melhora a resistência ao impacto, a flexibilidade e a resistência ao rasgamento desses polímeros.^{21,25}

2.1.4 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) caracteriza-se por possuir cadeias longas, sem ramificações e com alta densidade. É produzido utilizando-se catalisadores do tipo Ziegler-Natta. As características de resistência à abrasão, ao

impacto e a produtos químicos, autolubrificação, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos tornam o PEAUPM adequado para uso em aplicações diversificadas, tais como, mineração (revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos), indústria química (tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas, misturadores, revestimentos de tanques metálicos e de concreto), indústria alimentícia e de bebidas (guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento, bombas e cepos de corte) e papel e celulose (tampas de caixa de sucção, réguas e perfis).²¹

2.1.5 Polietileno de Alta Densidade

O polietileno de alta densidade (PEAD) caracteriza-se por ser preferencialmente linear e altamente cristalino, pois apresenta um baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é de aproximadamente 132 °C e sua densidade é obtida entre 0,95 e 0,97 g/cm³. A sua massa molar numérica média fica entre 50.000 e 250.000 g/mol.²¹

A linearidade das cadeias e, por consequência, a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes. As forças intermoleculares (Forças de Van der Waals) agem com maior intensidade, e, como consequência, a cristalinidade do PEAD é maior do que a do PEBD.

Em geral, o PEAD, exibe uma baixa reatividade química. As regiões mais reativas da molécula são as duplas ligações finais e as ligações C-H terciárias em ramificações. Ele é relativamente resistente ao calor. Processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou no vácuo, resultam na ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Sob elevadas temperaturas, o oxigênio ataca a macromolécula, reduzindo a sua massa molar. Sob baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa (especialmente com luz de $\lambda > 400$ nm).²¹ O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida quanto em fase gasosa. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases (CO₂, O₂, N₂) do que o PEBD.²⁶

O PEAD pode ser obtido a partir de catalisadores Ziegler-Natta e catalisadores metalocênicos, mas a maioria das indústrias utiliza os catalisadores Ziegler-Natta em suas plantas industriais.

Os polímeros produzidos por catalisadores metalocênicos apresentam limitações em relação ao seu processamento, devido à sua estreita distribuição de massa molar ($M_w/M_n \approx 2$), o que aumenta a viscosidade dos polímeros aumentando também o tempo e a energia de processamento, principalmente para injeção e sopro. Por outro lado, os polímeros produzidos por catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta têm vantagens no processamento devido à sua larga polidispersão ($M_w/M_n \approx 5$ à 10),²⁷ o que diminui a viscosidade dos polímeros, diminuindo também o tempo e a energia de processamento.

As propriedades térmicas e mecânicas do PEAD, tais como a cinética de cristalização, a cristalinidade final e a morfologia da amostra, são fortemente influenciadas pela massa molar. O PEAD com baixa massa molar é frágil, quebradiço sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” no ensaio de tração. O aumento no teor das ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado pela variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração. Portanto, as propriedades mecânicas são muito afetadas pelo teor de ramificação e pela massa molar do polímero, além da orientação da orientação das cadeias poliméricas. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente 10 vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias, e por consequência, aumenta a rigidez do polímero.^{21, 28}

Com relação às propriedades elétricas, o PEAD é um material completamente isolante e por isso é muito utilizado no revestimento de fios e cabos. Além disso, possui uma boa processabilidade e alta ductibilidade.²⁹

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, por injeção e extrusão. Pelo processo de injeção, ele é utilizado na fabricação de baldes, bacias, tampas para garrafas, potes para alimentos, etc. Enquanto pelo processo de sopro, destaca-se a confecção de bombonas, tanques e tambores, embalagens para detergentes, cosméticos, defensivos agrícolas e brinquedos. Pelo processo de extrusão é aplicado no isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, sacos para lixo, sacolas de supermercado, etc.

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Desde a sua produção comercial, no início do século XX, o dióxido de titânio (TiO_2) é o pigmento branco mais utilizado em plásticos industriais. O TiO_2 possui um alto índice de refração comparado com outros pigmentos, além de uma ótima estabilidade química. Não é tóxico, possui boa estabilidade térmica e dispersibilidade. Comercialmente existem duas formas usuais que diferem pela estrutura cristalina: o rutilo e o anatase. Ambas apresentam o mesmo sistema cristalino, mas o anatase forma pirâmides com o eixo vertical mais longo que o rutilo, como mostra a Figura 2.

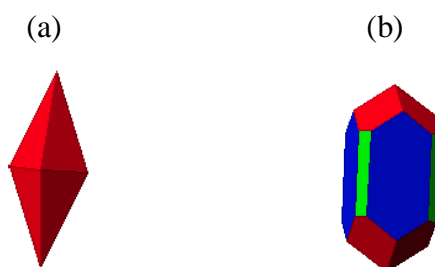


Figura 2: Estrutura Cristalina do (a) Anatase e (b) Rutilo.³⁰

O rutilo tem um índice de refração mais alto o que provoca um maior espalhamento da luz e é mais utilizado em plásticos, enquanto o anatase é mais utilizado em papéis e elastômeros.³¹

As nanopartículas de TiO_2 possuem excelentes propriedades, tais como boa natureza magnética e atividade fotocatalítica atraente.³² Tem-se observado um crescimento exponencial das pesquisas nas áreas de nanociência e nanotecnologia utilizando TiO_2 como nanocarga.^{33, 34} Este crescimento deve-se ao fato de que novas propriedades físicas e químicas surgem quando o tamanho do material torna-se cada vez menor e estas propriedades podem variar conforme o formato dos nanomateriais.³⁵

2.2.1. Propriedades Fotocatalíticas do TiO_2 Aplicados Para a Degradação de Polímeros

Em 1972, Fujishima e Honda descobriram o fenômeno da dissociação fotocatalítica da água através de um eletrodo de TiO_2 sob radiação ultravioleta (UV).^{36, 37} Desde então, muitos esforços vêm sendo feitos na pesquisa de novos materiais utilizando TiO_2 , que conduziu a muitas aplicações promissoras em áreas que vão desde sensores, dispositivos fotovoltaicos, fotocatalise e foto-/eletrocromico.^{38, 39}

Através do processo de fotocatalise do TiO_2 foi observado experimentalmente que a inclusão de nanopartículas de TiO_2 , aumenta o processo de degradação de espécies orgânicas. Ainda a utilização de TiO_2 em salas de operação, e expondo-as à luz ultravioleta, resultou em uma diminuição do número de bactérias no ar e nas superfícies. Desde então, o TiO_2 é utilizado para dar propriedade anti-bacteriana aos materiais.⁴⁰

2.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos (NCP) constituem uma nova classe de materiais que envolvem a dispersão de cargas que possuem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (10^{-9} m), em uma matriz polimérica orgânica. Os NCP têm atraído muito interesse nos últimos anos, uma vez que tais materiais, por integração de constituintes complementares, podem exibir alta permissividade, alta resistência à ruptura, flexibilidade mecânica e fácil processabilidade a partir de matrizes poliméricas⁵ sem agregar as desvantagens que geralmente são observadas nos compósitos convencionais.

Compósitos contendo cargas com dimensões micrométricas, necessitam de uma quantidade de carga na ordem de 15 a 60 % em peso para proporcionar um incremento nas propriedades mecânicas e térmicas, mas essas concentrações de carga causam prejuízos nas propriedades ópticas e reológicas. Por outro lado, o uso de partículas com dimensões nanométricas proporcionam melhores propriedades mecânicas em níveis bem mais baixos, na ordem de 2 a 5%, sem comprometer as outras propriedades como as térmicas, ópticas e reológicas.⁴¹ Tal efeito pode ser explicado pelo fato de que as propriedades mecânicas de um polímero reforçado são determinadas, entre outros fatores, pela área de ligação interfacial entre a carga e a matriz polimérica, a qual é determinada pela razão largura/espessura das cargas. Dessa forma, quanto menor for a ordem de grandeza da carga, menor será a quantidade necessária para melhorar as propriedades mecânicas. A incorporação de cargas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica,⁴² maior estabilidade térmica,⁴³ ou com propriedades ópticas,⁴⁴ magnéticas⁴⁵ ou elétricas superiores.⁴⁶

Na obtenção dos nanocompósitos, a dispersão da nanocarga e a homogeneidade da amostra são condições essenciais para obter materiais com melhores propriedades, quando comparados aos compósitos e polímeros puros tradicionais, pois a má distribuição das nanocargas na matriz pode atuar como um concentrador de tensões, podendo agir negativamente nas propriedades do material. Além disso, se a dispersão

não for apropriada, o contato entre a grande área superficial das nanocargas e a matriz é comprometido, e os agregados de nanocarga podem atuar como defeito no material.

As poliolefinas, como o polietileno, por exemplo, apresentam um custo de produção relativamente baixo, são de fácil processabilidade e reciclabilidade, além de encontrar uma extensa faixa de aplicação, desde materiais com propriedades de barreira até componentes automotivos.⁴⁷ O uso e o desenvolvimento de NCP possibilitam a abertura de um novo caminho para aplicações já existentes das poliolefinas ou aplicações em novas áreas, como por exemplo, a substituição do aço ou alumínio, possibilitando a redução do peso em partes da estrutura de automóveis e em dutos para extração e transporte de petróleo e derivados.⁴⁸

Os NCP podem ser preparados por diferentes métodos, tais como mistura por fusão,^{49,50} mistura por dissolução^{51, 52} e polimerização *in situ*.^{53, 54, 55, 56} Este último, por se tratar de um processo de polimerização via síntese direta na presença das cargas, está sendo considerado uma metodologia eficaz na produção de nanocompósitos poliméricos. Devido à alta viscosidade dos polímeros no estado fundido, o meio reacional da polimerização *in situ* apresenta menor viscosidade e permite uma melhor dispersão das nanopartículas, proporcionando uma melhor compatibilidade entre as fases.

- **Mistura por fusão:** A mistura em polímero fundido é bastante utilizada para fabricar compósitos a partir de polímeros termoplásticos. Neste processo, as nanocargas são dispersas em uma matriz polimérica pelo efeito de cisalhamento gerado durante o processamento do polímero fundido. A desvantagem desta técnica é que as nanocargas podem ser danificadas.⁵⁷
- **Mistura por dissolução:** Consiste na dispersão das nanocargas em um solvente e então são misturados com uma solução polimérica por mistura mecânica, agitação magnética ou uma combinação dessas duas técnicas.⁵⁸
- **Polimerização *in situ*:** O método de polimerização *in situ* para produção de nanocompósitos poliméricos envolve mistura da carga no monômero puro (ou múltiplos monômeros), ou uma solução de monômeros, seguida pela polimerização, na presença do sistema catalítico e da carga dispersa. Depois de decorrido o tempo de polimerização, o nanocompósito é precipitado em um solvente adequado, depois é lavado e secado.⁵⁹

Utilizando o processo de polimerização *in situ*, vários outros tipos de nanocompósitos de polietileno já foram preparados empregando diferentes tipos de

nanocargas, tais como nanocompósito de PE/argila,⁶⁰ nanocompósito de PE/nanotubo de carbono,⁶¹ nanocompósito de PE/alumina.⁶²

2.3.1 Nanocompósitos Poliméricos contendo TiO₂

Em geral, NCP contendo TiO₂ podem ser preparados pelos mesmos métodos utilizados para os nanocompósitos poliméricos: mistura por fusão⁶³, mistura por dissolução⁶⁴ e polimerização in situ.⁶⁵ Dentre os três tipos descritos anteriormente (seção 2.2.), a polimerização in situ é considerada a técnica mais promissora na produção de NCP devido a sua capacidade de obtenção de nanocompósitos com distribuição homogênea das nanopartículas na matriz polimérica.

2.3.1.1. Polietileno/TiO₂

Wang e colaboradores⁶⁶ estudaram a dispersão das nanopartículas de TiO₂ na matriz do polietileno. As nanopartículas foram pré-dispersas no PEBD e posteriormente, esta mistura foi adicionada à matriz do PELBD. A composição final dos nanocompósitos foi de 75% PELBD, 24,5% PEBD, 0,5% de TiO₂. Os autores também estudaram a influência das nanopartículas na reologia do polímero e a influência do TiO₂ no tamanho dos cristais na estrutura do NCP. A dispersão das nanopartículas na matriz polimérica foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram observados pontos de aglomeração de TiO₂, que foram ocasionados pela maior dificuldade de escomanento do TiO₂ em comparação ao polietileno na preparação das misturas. Na Figura 3 são apresentadas as micrografias.

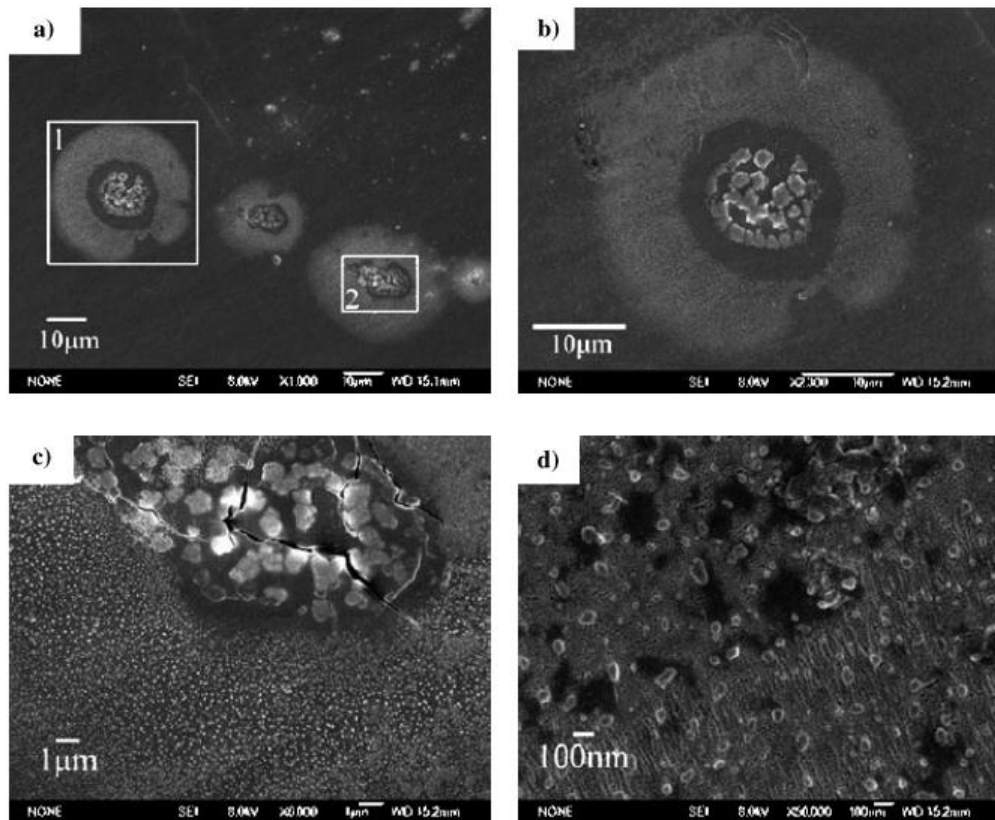


Figura 3: MEV dos filmes PELBD/PEBD/TiO₂ (0,5 % TiO₂ em peso), onde (a) fase dispersa formada por PEBD/TiO₂, (b) imagem ampliada da fase dispersa 1 em (a), (c) imagem ampliada da fase dispersa 2 em (a), (d) morfologia final das nanopartículas de TiO₂.⁶⁶

Os autores também observaram que a cristalização do polietileno é fortemente influenciada pela introdução das nanopartículas de TiO₂. Como resultado, o tamanho dos cristais esféricos do PE diminui enquanto o número de cristais esféricos aumenta, conforme está apresentado na Figura 4.

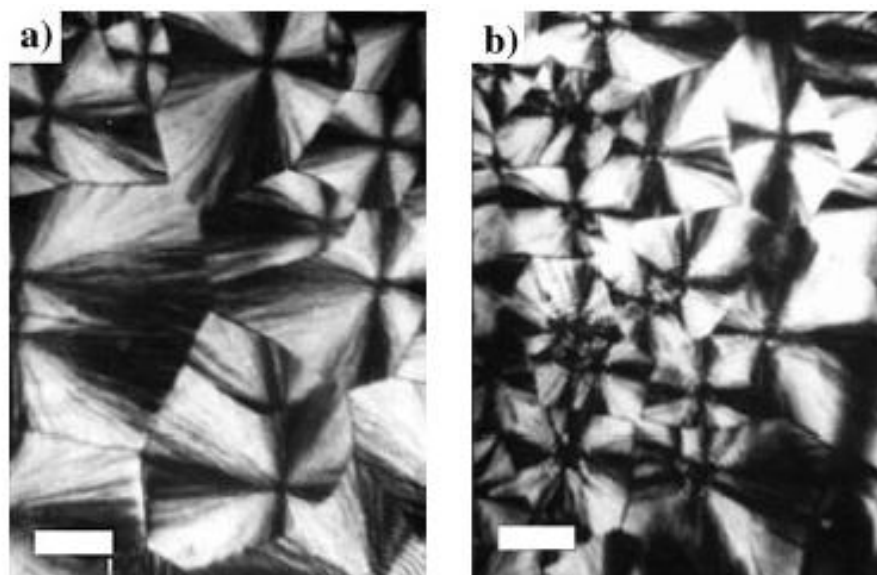


Figura 4: Imagens polarizadas dos cristais esféricos do nanocompósito. (a) PELBD / PEBD, (b) PELBD / PEBD/ TiO₂ (0,5% TiO₂ em peso).⁶⁶

Zan e colaboradores⁶⁷ produziram filmes nanocompósitos de PE/OPW/TiO₂, através da incorporação das nanopartículas de TiO₂ (modificadas organicamente com dimetilcilotrissiloxano DMC) em PE comercial, na presença de cera oxidada de polietileno (OPW). O objetivo da pesquisa foi investigar se a OPW poderia melhorar a dispersão das nanopartículas de TiO₂ na matriz polimérica e melhorar a propriedade mecânica de alongamento na ruptura (ϵ_r) do filme nanocompósito de PE/OPW/TiO₂ (1,0; 2,0; 3,0 % OPW/TiO₂ m/m) em comparação com o filme de PE/TiO₂ (1% TiO₂ m/m).

Os valores de ϵ_r obtidos para o NCP de PE/TiO₂ ($59,16 \pm 13$ %) foram menores do que os valores de ϵ_r obtidos para o PE puro ($94,57 \pm 17$ %). Essa diferença é justificada pela aglomeração das nanopartículas na matriz do PE, já que as aglomerações de carga induzem defeitos na matriz polimérica, formando pontos de ruptura. O filme de PE/OPW/TiO₂ apresentou valores de ϵ_r ($156,24 \pm 16$ %) muito maiores do que o PE puro e o filme de PE/TiO₂. Esta diferença é atribuída à excelente dispersão das nanopartículas de TiO₂ na matriz polimérica.

Os autores também verificaram os efeitos da quantidade de TiO₂ nos valores de ϵ_r (Figura 5). Pode-se observar que os filmes de PE/OPW/TiO₂ apresentam valores de ϵ_r muito maiores do que o PE puro. Entretanto, o valor de ϵ_r atinge o máximo com o teor de 1 % de TiO₂ e diminui com teores maiores. Segundo Zan, essa diminuição foi

causada pela possível aglomeração das nanopartículas com o aumento do teor de TiO_2 e pela possível co-cristalização do OPW com o PE.

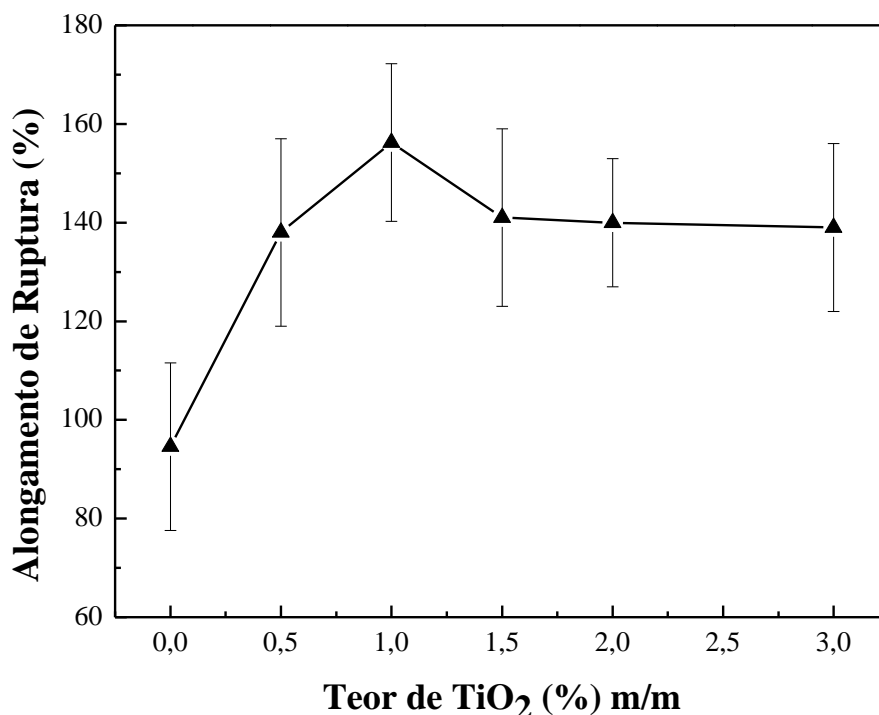


Figura 5: Efeito do teor de TiO_2 no alongamento de ruptura (ϵ_r) dos filmes.⁶⁷

Al-Harathi e colaboradores⁶⁸ sintetizaram, via polimerização *in situ*, nanocompósitos de polietileno/ TiO_2 dopado com manganês e estudaram o efeito do TiO_2/Mn nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos.

Os autores observaram uma forte correlação entre a carga e o grau de ramificação do polímero produzido. Foi observado que a mudança no comportamento de fusão do polietileno também está relacionada com a quantidade de ramificações de cadeias curtas da matriz. Estas cadeias curtas diminuem a espessura lamelar da estrutura cristalina, reduzindo a temperatura de fusão do polímero. A estabilidade térmica do polietileno também aumentou com a adição de TiO_2/Mn na matriz do polímero. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultado das Polimerizações de Etileno.^a

Entrada	Carga (mg)	T_f (°C)^f	X_c^f	T_{degradação} (°C)^g
1	0 ^b	136	67	452
2	15	137	62	475
3	15 ^c	137	64	478
4	15 ^d	135	71	468
5	15 ^e	130	71	469

^aCondições de polimerização: solvente tolueno= 100 mL), Temperatura= 30 °C, Catalisador (Cp₂ZrCl₂)= 20,5 μmol, 1% de Mn no TiO₂, [Al]/[Zr]= 700, Pressão de etileno= 5 bar, tempo de reação= 30 min.

^bPadrão, ^ctempo de reação= 60 min., ^dtempo de reação= 120 min., ^ePressão de etileno= 2 bar, ^fdeterminado por DSC, ^gdeterminado por TGA⁶⁸

Os autores apresentaram a correlação entre o tempo de reação e propriedades mecânicas, tais como: módulo de elasticidade, resistência à tração e tensão na ruptura. Pode-se observar que o módulo elástico e a resistência à tração aumentaram, com a adição do TiO₂/Mn e este aumento é ainda melhor em relação ao tempo de reação, o que deve ser causado pela boa adesão entre o polímero e TiO₂/Mn, fazendo com que ocorra a transferência de carga do polímero para a nanopartícula. A tensão na ruptura também aumenta consideravelmente com a adição na nanocarga dopada, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2: Resultado das Polimerizações de Etileno – Propriedades Mecânicas.

Entrada	Carga (mg)	Tempo (minutos)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tensão na Ruptura (%)
1	0 ^b	30	17	325	7
2	15	30	17	338	454
3	15 ^c	60	33	342	1040

^aCondições de polimerização: solvente tolueno= 100 mL), Temperatura= 30 °C, Catalisador (Cp₂ZrCl₂)= 20,5 μmol, 1% de Mn no TiO₂, [Al]/[Zr]= 700, Pressão de etileno= 5 bar, tempo de reação= 30 min.

^bPadrão, ^ctempo de reação= 60 min.⁶⁸

Jongsomjit e colaboradores⁶⁹ sintetizaram nanocompósitos de PELBD/TiO₂ via polimerização in situ do etileno/1-hexeno através do sistema catalítico Cp₂ZrCl₂/dMMAO (Metilaluminoxano modificado seco) com diferentes tamanhos de

nanopartículas de TiO₂ e investigaram a atividade catalítica e as propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos. O TiO₂ foi impregnado com dMMAO e adicionado ao reator (0,4 g de dMMAO/TiO₂) na razão de [Al]/[Zr]= 2270. Os tamanhos das nanopartículas utilizados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Características das diferentes nanopartículas de TiO₂.

Tipo	Área	Tamanho	% Anatase ^b	% Rutilo ^b
	Superficial (m ² /g)	Cristalitos ^a (nm)		
TiO ₂ (A)	240	6,1	100	0
TiO ₂ (J)	50	23,1	80,4	19,6
TiO ₂ (D)	47	21,2	90,7	9,3
TiO ₂ (R)	160	6,9	0	100

^a baseada nas medidas de raios-x

^b calculado pela equação da referência ⁷⁰

Os autores observaram, através da técnica de MEV/EDS, que os teores de [Al]_{dMMAO} foram de 12,5, 11,8, 10,4 e 10,2 % para TiO₂ (A), TiO₂ (J), TiO₂ (D), TiO₂ (R), respectivamente. O maior teor de [Al]_{dMMAO} foi atribuído à maior área superficial do TiO₂ (A) juntamente com a ausência da fase rutilo na nanopartícula. Também foi possível observar que a presença da fase rutilo diminui a quantidade de [Al]_{dMMAO} presente nas nanopartículas de TiO₂.

As atividades catalíticas foram maiores para os nanocompósitos contendo as seguintes nanopartículas: TiO₂ (A) > TiO₂ (J) > TiO₂ (D) > TiO₂ (R), conforme mostra a Figura 6. Os autores observaram que a presença da fase rutilo do TiO₂ pode resultar em uma diminuição da atividade devido à baixa quantidade de sítios ativos presentes. Além disso, a baixa estabilidade do dMMAO também fez com que a atividade catalítica diminuísse.

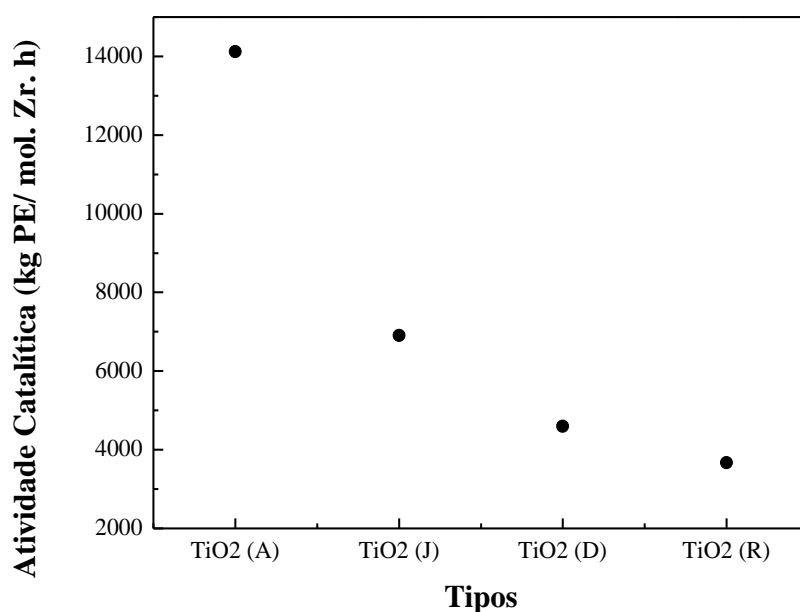


Figura 6: Atividade catalítica dos diferentes tipos de TiO₂.⁶⁹

Através dos resultados de DSC, que estão apresentados na Tabela 4, os autores observaram baixos valores de cristalinidade para os nanocompósitos, as quais foram atribuídos à alta taxa de inserção de 1-hexeno.

Tabela 4: Propriedades térmicas dos nanocompósitos de PELBD/TiO₂ obtidos através da análise de DSC.

Tipo	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	Cristalinidade (%)
TiO ₂ (A)	- ^a	- ^a	- ^a
TiO ₂ (J)	78,7	5,16	1,8
TiO ₂ (D)	91,9	19,58	6,9
TiO ₂ (R)	81,9	17,98	6,3

^a Valor não observado através da análise de DSC.

2.3.1.2. Polilactato/ TiO₂

Shen e colaboradores⁷¹ estudaram de que forma as nanopartículas de TiO₂ influenciam as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de PLA/TiO₂ (1,0; 3,0; 5,0; 10,0 % m/m) sintetizados via polimerização *in situ*. As nanopartículas

foram modificadas organicamente com butanona e MPS (γ - metacriloxipropiltrimetoxi-silano) para aumentar a adesão das nanopartículas com a matriz polimérica.

Os autores observaram através de MEV (Figura 7) pontos com aglomeração de nanopartículas. Como todo o processo de polimerização foi feito sob vigorosa agitação, os autores concluíram que estas aglomerações foram causadas pelas forças de Van der Waals, forças de Coulomb e pela força de ligação química, pois os pontos de aglomeração são muito próximos uns dos outros e são difíceis de serem eliminados.

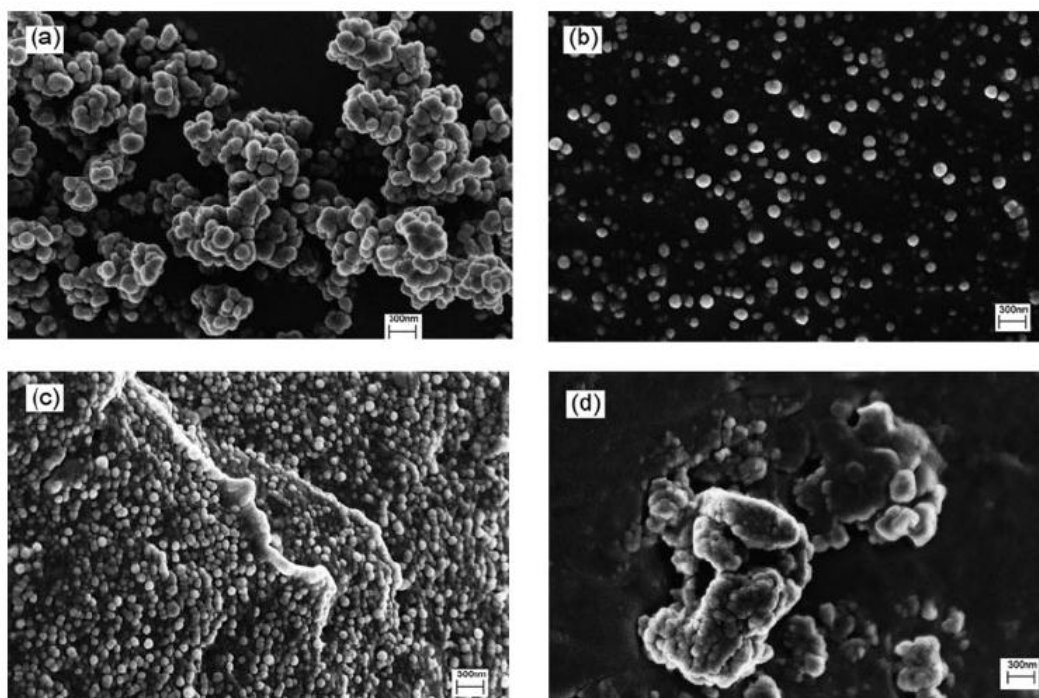


Figura 7: Imagens de MEV do TiO_2 e $\text{PLA}/\text{X}-\text{TiO}_2$. (a) TiO_2 , (b) $\text{PLA}/1-\text{TiO}_2$, (1,0 % m/m), (c) $\text{PLA}/3-\text{TiO}_2$, (3,0 % m/m), (d) $\text{PLA}/10-\text{TiO}_2$, (10,0 % m/m).⁷¹

Também foi observado um aumento da estabilidade térmica dos polímeros com a presença das nanopartículas. De acordo com Shen e colaboradores, as nanopartículas podem aumentar a estabilidade térmica de um polímero, devido a restrição da mobilidade das cadeias moleculares do PLA e, simultaneamente, atua como isolante térmico durante o transporte térmico. Como resultado, todos os nanocompósitos apresentaram maior estabilidade térmica do que a PLA puro, e este efeito das partículas pode ser aumentado com o aumento do teor de nanopartículas de TiO_2 . Assim, A $T_{\text{máx}}$ dos nanocompósitos aumenta à medida que o teor de TiO_2 aumenta. Com relação à T_g , os autores observaram que quando o teor de TiO_2 aumenta, a T_g dos nanocompósitos aumenta em relação ao PLA puro, enquanto a intensidade diminui entre os

nanocompósitos. Isto ocorre porque o TiO₂ restringe a mobilidade das cadeias moleculares do PLA enquanto ligações de hidrogênio são formadas entre o grupo carbonil do PLA e o grupo hidroxil da superfície das partículas. Os valores da T_{máx} e da T_g estão sendo mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: T_{máx} e T_g do PLA e dos nanocompósitos de PLA/X-TiO₂.

	PLA	PLA/1-TiO₂	PLA/3-TiO₂	PLA/5-TiO₂	PLA/10-TiO₂
% TiO₂	0	1	3	5	10
T_{máx} (°C)	310.0	327.5	335.3	336.9	369.4
T_g (°C)	48.5	54.5	53.4	52.8	49.6

Os autores observaram que a resistência à tração, alongamento na ruptura e o módulo de Young do PLA/1-TiO₂ e do PLA/3-TiO₂ melhoraram a um certo grau, quando comparados com os valores do PLA puro, como mostra a Tabela 6. Os autores atribuíram essa melhora à dispersão mais eficaz das nanopartículas na matriz do PLA, o que resulta em uma maior resistência do nanocompósito.

Tabela 6: Propriedade Mecânica do PLA e dos nanocompósitos PLA/X-TiO₂.

	PLA	PLA/1-TiO₂	PLA/3-TiO₂	PLA/5-TiO₂	PLA/10-TiO₂
% TiO₂	0	1	3	5	10
Resistência à tração (MPa)	9.37	9.45	17.2	10.5	3.35
Alongamento na ruptura (%)	245.3	250.0	261.8	178.6	39.4
Módulo de Young (MPa)	125.3	138.3	287.5	253.5	202.0

Wang e colaboradores⁷² prepararam nanocompósitos de PLA/TiO₂ através da mistura por fusão e investigaram os efeitos das nanopartículas nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. As nanopartículas de TiO₂ foram funcionalizadas com ácido lático antes da polimerização. Os resultados mostraram que as partículas de TiO₂ tiveram uma boa distribuição quando o teor foi inferior à 2 % (m/m). Como mostra a Figura 8.

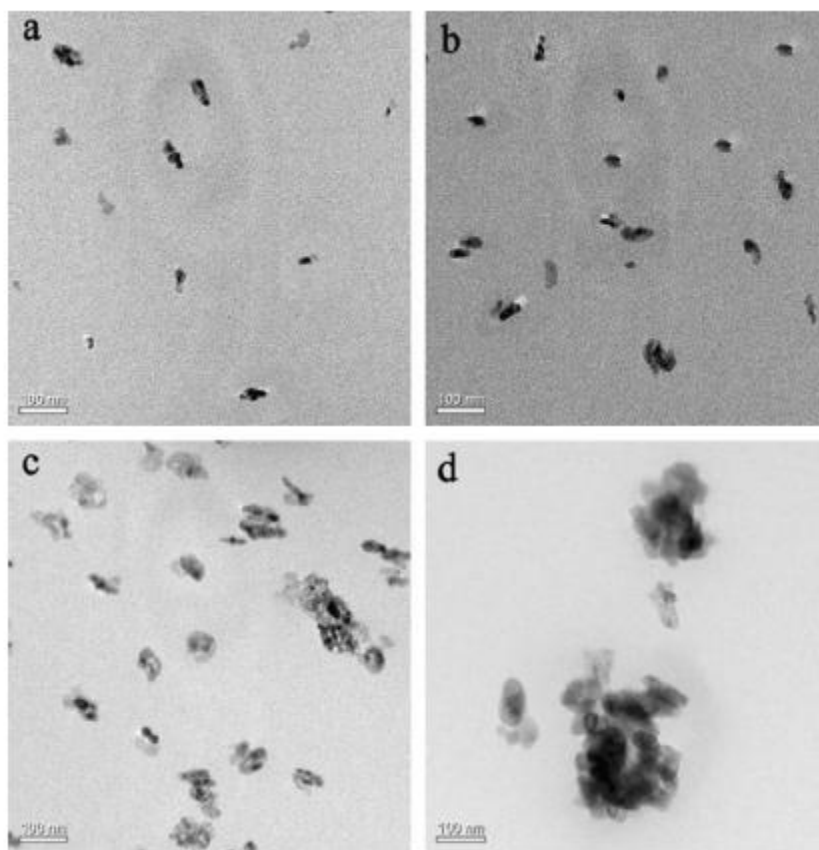


Figura 8: Micrografias de MET do PLA/0,5-TiO₂ (a) PLA/1,0-TiO₂ (b) PLA/2,0-TiO₂ (c) e PLA/5,0-TiO₂ (d).⁷¹

Os autores observaram um ligeiro aumento na cristalinidade do nanocompósito com a adição do TiO₂ (cristalinidade do PLA = 35%; cristalinidade PLA/ 5% TiO₂ = 40%). Embora a resistência à tração com 1% de TiO₂ na matriz polimérica tenha aumentado ligeiramente, o alongamento na ruptura aumentou 10 vezes quando comparado ao PLA puro.

2.4.FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A fotodegradação de um polímero ocorre através da ativação da macromolécula polimérica promovida pela absorção de um fóton de luz pelo polímero.⁷³ Esta degradação geralmente resulta em dois tipos de reação: quebra de cadeia e ligações cruzadas. A quebra de cadeia produz espécies de baixa massa molar, enquanto as ligações cruzadas formam espécies insolúveis, devido às suas maiores massas molares.⁷⁴

2.4.1. Fotodegradação de Polímeros Através de Sensibilizadores.

No caso da degradação foto iniciada, a luz é absorvida pelos fotoiniciadores, que são fotoclivados em radicais livres e dão início à degradação das macromoléculas do polímero. Na fotodegradação térmica ocorrem simultaneamente a fotodegradação e os processos de degradação térmica. Já o fotoenvelhecimento é geralmente iniciado por irradiação solar UV, ar e poluentes, enquanto que água, solventes orgânicos, temperatura e estresse mecânico aceleram o processo.⁷³

O processo de fotodegradação só ocorre sozinho em condição de atmosfera inerte (vácuo, argônio ou nitrogênio). Quando o ar (oxigênio) está presente, a degradação fotooxidativa ocorre simultaneamente. Quase todos os polímeros passam pelas seguintes etapas neste tipo de degradação fotooxidativa:⁷³

- 1) Etapa de iniciação: formação dos radicais livres;
- 2) Etapa de propagação: reações dos radicais poliméricos livres com oxigênio: produção de radicais poliméricos oxi- e peróxi- e produção de radicais poliméricos secundários, resultando na quebra das cadeias;
- 3) Etapa de terminação: reações entre os diferentes tipos de radicais livres, formando ligações cruzadas.

A fotodegradação do polietileno tem sido estudada por vários grupos de pesquisa^{9, 73-77}. Zan e colaboradores⁹ relataram a produção de filmes nanocompósitos de PEBD/TiO₂ fotodegradáveis, variando a quantidade de nanoesferas de TiO₂ entre 0 %, 1,0 % e 2,0 % (m/m) na matriz polimérica. Foi observado que a perda de massa foi de 26,15 % como para o filme contendo 2,0 % de TiO₂ e de 16,8 % para o filme contendo 1,0 % de TiO₂, após 250 horas de exposição solar em ambos os casos. Entretanto, nos filmes de PEBD puro não se observou mudanças significativas na perda de massa, considerando as mesmas condições experimentais, conforme mostra a Figura 9.

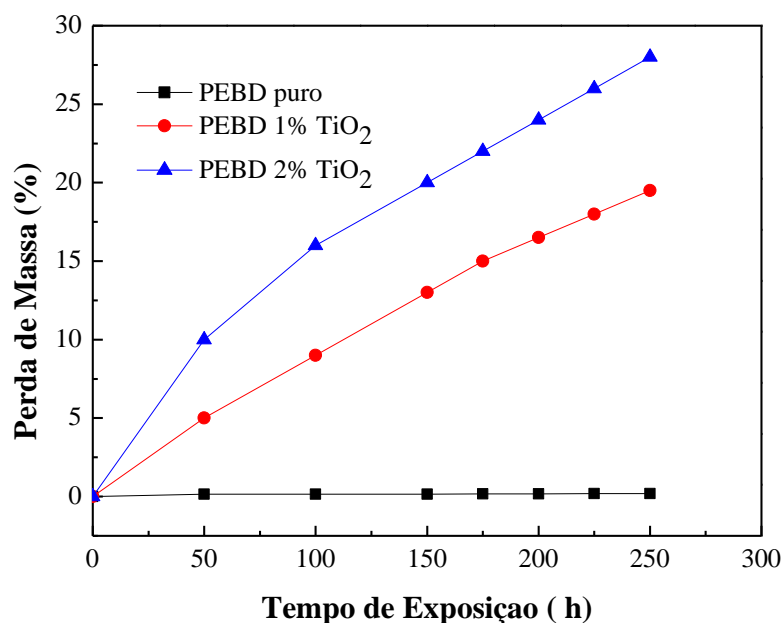


Figura 9: Perda de massa dos filmes de PEBD e PEBD/TiO₂ sob exposição solar.⁹

Zhao e colaboradores⁷⁵ investigaram a degradação fotocatalítica da fase sólida do PE. Neste trabalho foram obtidos filmes de PE/TiO₂ com diferentes concentrações de nanocarga (0,02; 0,1 e 1,0 % (m/m)) para serem comparados com a degradação do PE puro. Os filmes foram expostos à luz UV por 300 horas. Os autores monitoraram, através de cromatografia gasosa, a produção de dióxido de carbono (CO₂) durante o processo de fotólise. A variação da concentração de CO₂ para o PE puro aumentou com o tempo de irradiação e, então, se manteve estável após 5 horas, enquanto que o filme de PE/TiO₂ (1,0 %) aumentou continuamente com o tempo de irradiação, conforme mostra a Figura 10.

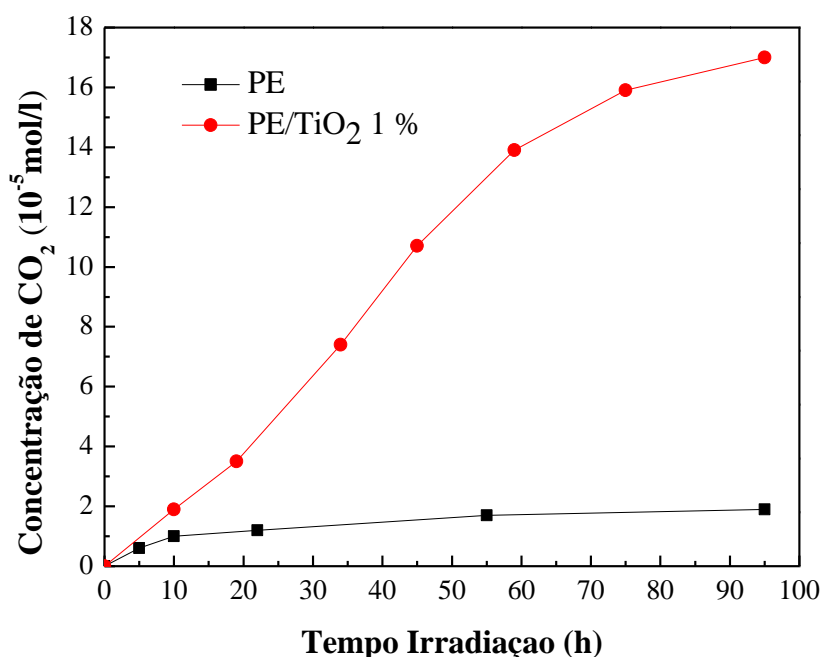


Figura 10: Variação da concentração de CO₂ nas amostras de PE e PE/TiO₂ (1 %) com o tempo de irradiação UV.⁷⁵

Daro e colaboradores⁷⁸ prepararam filmes finos de PE contendo diferentes fotoiniciadores. Esses aditivos auxiliaram na foto-oxidação dos filmes em condições de intemperismo natural e acelerado (utilizando-se uma lâmpada de xenônio). Entre os fotoiniciadores utilizados pelos autores estão o carboxilato de ferro, alquil éter e alquil éster, aril- e aralquil- cetonas. As amostras foram analisadas por espectroscopia de infravermelho e por cromatografia de permeação em gel (GPC).

Os autores observaram que a fotodegradação causada pela lâmpada de xenônio foi muito maior do que a fotodegradação causada pela luz solar e essa diferença foi atribuída ao efeito da temperatura (39-43 °C com xenônio e 25 °C com luz solar). Os autores concluíram que a cisão da cadeia principal é o processo dominante em condições naturais de intemperismo. Quando os filmes foram irradiados com lâmpada de xenônio, o processo dominante é o de ligação cruzada. A fragmentação dos filmes foi observada somente quando quantidades elevadas de fotoiniciadores foram utilizadas, em ambas condições de intemperismo natural e acelerado.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1.MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS

Cp_2ZrCl_2 (Aldrich) foi utilizado como recebido. Tolueno foi destilado, sob argônio, na presença de sódio e benzofenona antes de seu uso. Etileno e Argônio (White Martins Co.) foram desoxigenados e secos através de coluna de BTS (BASF) e ativado com peneira molecular (3Å) antes de seu uso. MAO (Akzo, 12,9 % em peso de Al em solução de tolueno) foi utilizado como recebido. Dióxido de titânio comercial P25 (nanoesfera, 70% de Anatase e 30% de Rutilo) foi recebido como doação da Evonik Industries do Brasil. Nanotubos e nanofitas de TiO_2 foram sintetizados como descrito abaixo nas seções 3.2 e 3.3. Todas as manipulações foram realizadas usando linhas de vácuo e técnica de Schlenk, sob atmosfera de argônio.

3.2.SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Nanotubos de TiO_2 foram obtidos através de anodização de chapas de titânio (Ti) metálico. Foi utilizada uma fonte galvanostática controlada de 0-50 V de tensão e corrente de até 1 A, utilizando um contra eletrodo de platina (Pt). Os discos de titânio foram anodizados em uma solução de Etilenoglicol + 10 % (g/L) água + 0,6 % (g/L) Fluoreto de amônio (NH_4F). Durante a anodização, os eletrodos de Ti e Pt foram mantidos a uma distância de cerca de 20 mm, submersos em 400 mL da solução e agitados através de um banho de ultrassom, sendo a temperatura controlada entre 20-25 °C. A diferença de potencial utilizada foi de 50 V e as amostras foram anodizadas por 1 h. Após a anodização os nanotubos foram aquecidos a 450 °C para promover a cristalização na fase anatase.

3.3.SÍNTESE DAS NANOFITAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Nanofitas de TiO_2 foram sintetizados conforme a literatura.⁷⁹ 1,6 g de TiO_2 comercial (P25) foi adicionada a uma solução aquosa de 10 mol/L de NaOH. A mistura foi tratada hidrotérmicamente em uma autoclave revestido de Teflon, a 200 ° C durante 36 horas, sem agitação. Posteriormente, a amostra foi lavada com água destilada até que o valor do pH da solução de lavagem fosse menor do que 7, filtrou-se e secou-se em estufa a 80°C por 6 horas. As nanofitas obtidas formaram um pó branco que foi

caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3.4.PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Antes de sua utilização para obtenção dos nanocompositos, a amostra de dióxido de titânio foi transferida para um Schlenk e aquecida à temperatura de 80 °C, por 8 horas, sob vácuo e guardado sob atmosfera de argônio, para remover a água aderida na sua superfície e presa em poros. A suspensão de dióxido de titânio (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 % m/m) em tolueno (10 mL) foi obtida deixando-se a nanocarga em banho de ultrassom durante 1 h para possibilitar a dispersão do dióxido de titânio no solvente. Após este período a suspensão foi transferida via cânula diretamente para o reator Parr.

3.5.REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização do PEAD foram realizadas em um reator Parr modelo 4843 (Figura 11) equipado com agitação mecânica e controlador interno de temperatura, com alimentação contínua de etileno. O reator foi seco em um forno a 120 °C durante 12 h antes de cada reação de polimerização e resfriado sob vácuo por 60 min. Inicialmente, sob atmosfera inerte de argônio, uma quantidade adequada de solvente (90 mL), suspensão de dióxido de titânio e o co-catalisador metilaluminoxano (MAO) ($[Al]/[Zr] = 1000$) foram consecutivamente introduzidos no reator, e então o sistema foi saturado com etileno. Após atingir o equilíbrio térmico a reação de polimerização foi iniciada com a adição do catalisador metallocênico Cp_2ZrCl_2 (1 μ mol) dissolvido em tolueno (10 mL) à 60 °C e pressurização do reator. O volume total dentro do reator para todas as reações foi de 100 mL. A pressão interna total foi mantida constante (74 psi) assim como a agitação (500 rpm). As polimerizações foram realizadas por 15 min e interrompidas pela despressurização do reator e adição de etanol acidificado (HCl 1%). Os polímeros foram então lavados com etanol acidificado, água destilada e etanol, e secos, sob vácuo, a 60 °C por 12 h. Todas as reações foram realizadas em duplicatas ou triplicatas (quando necessário).

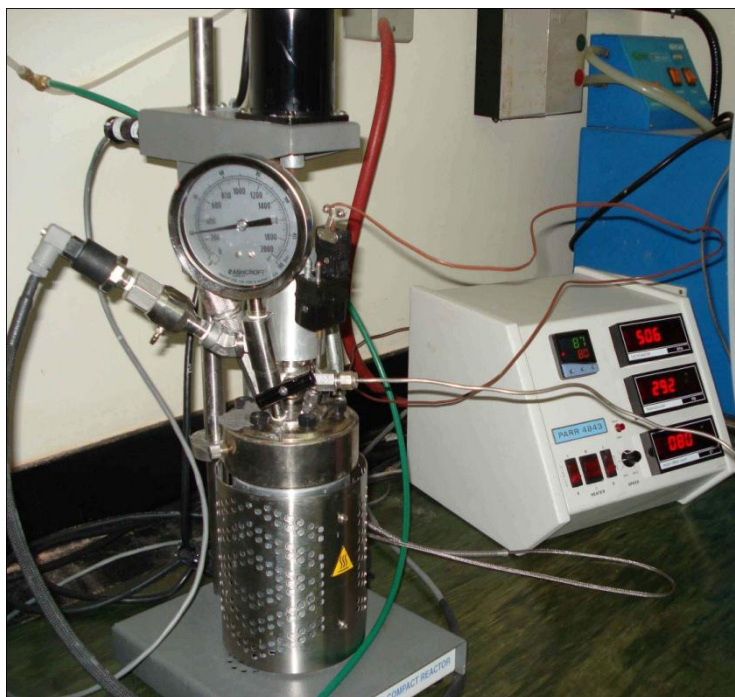


Figura 11: Foto do Reator Parr 4843 utilizado nas reações de polimerização

3.6.PREPARAÇÃO DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS

Os filmes nanocompósitos foram preparados em uma prensa *Carver série Monarch, modelo 3710 ASTM*. Os polímeros foram pré-aquecidos por 5 minutos a 150 °C entre as chapas, sem pressão e, então, foram pressionados durante 1 minuto a 12 ton/cm² na mesma temperatura. Decorrido este tempo, a pressão foi aliviada e os filmes foram resfriados até a temperatura ambiente. Os filmes tinham espessura de 0,15 mm ± 0,02.

3.7.PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE TiO₂ PARA ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Foi obtida uma suspensão de nanopartículas de TiO₂ em acetona. A suspensão permaneceu por 1h em banho de ultrassom. Posteriormente uma alíquota foi coletada com uma pipeta e adicionada sobre um "grid" de carbono-Cu.

3.7.1. Injeção dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos de PEAD/ TiO₂ foram injetados em uma miniinjetora (Haake minijet II) com temperatura de cilindro de 190 °C e do molde à temperatura ambiente

com a finalidade de obter corpos de prova para posterior realização da análise de microscopia eletrônica de transmissão.

3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

3.8.1. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Através do DSC, foram determinadas as temperaturas de fusão (T_m), de transição vítrea (T_g) e cristalinidade (χ_c) dos polímeros utilizando um calorímetro diferencial *TA Instruments modelo DS 2010* e o calorímetro diferencial *TA Instruments modelo Q 20*. Os termogramas foram obtidos, sob fluxo de nitrogênio de 70 ± 5 mL/min e 50 mL/min respectivamente, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, realizando-se dois ciclos de 40 até 180 °C. Os valores da temperatura de fusão e transição vítrea foram obtidos durante o segundo ciclo porque a análise dos resultados do primeiro ciclo traduz a história térmica do polímero. Através do ponto mínimo da curva calorimétrica é possível determinar a temperatura de fusão do polímero. Os pontos da linha de base que delimitaram as áreas integradas foram arbitrados em cada caso. A cristalinidade do polímero foi calculada segundo a equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\phi \cdot \Delta H_f^\circ} \cdot 100$$

Onde X_c representa o teor de cristalinidade, ΔH_f o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica), ΔH_f° o calor de fusão do polímero completamente cristalino e ϕ a fração de material cristalizável na matriz polimérica (teor de polietileno). O calor de fusão do PEAD completamente cristalino é de 293 J/g.⁸⁰

3.8.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi medida por TGA em um analisador *TA instruments modelo Universal V2.6D*. As amostras (5 mg) foram aquecidas de 60 à 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de N_2 .

A termogravimetria é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta

técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc.⁸¹

A instrumentação consiste em uma microbalança acoplada a um forno com temperatura programável e controle de atmosfera.

3.8.3. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises de DMA foram realizadas em um analisador dinâmico-mecânico *TA instruments modelo Q 800*, operando em modo de tensão. As dimensões da amostra foram de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram realizadas a 1 Hz. A temperatura foi elevada de -80 a 130 °C, com uma velocidade de 3 °C/min.

Os experimentos de DMA possibilitam a análise do comportamento viscoelástico dos materiais em função da temperatura ou da frequência. Esta análise, de um modo geral, consiste em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação ou a tensão resultante sofrida por este. A partir do DMA é possível determinar o valor do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') ou do fator de perda ($\tan \delta$).⁸²

O módulo de armazenamento (E') é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica, sendo este em fase com a onda de tensão.

$$E' = E_0 \cos \delta$$

Onde $E_0 = \sigma_0 / \varepsilon_0$, σ_0 = tensão inicial; ε_0 = deformação inicial; δ = ângulo de defasagem.

O módulo de armazenamento (E') é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica, sendo este em fase com a onda de tensão.

$$E' = E_0 \cos \delta$$

Onde $E_0 = (\sigma_0/\epsilon_0)$, σ_0 = tensão inicial; ϵ_0 = deformação inicial; δ = ângulo de defasagem.

O módulo de perda representa o comportamento viscoso do material e este fica fora de fase com a onda de tensão.

$$E'' = E_0 \text{ sen } \delta$$

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

$$H = \pi E'' \epsilon_m^2$$

Onde ϵ_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo.⁸³

A razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento é a Tan delta ($\text{Tan } \delta$) e é um indicador de quão eficientemente o material perde energia devido a rearranjos moleculares e fricção interna. A $\text{Tan } \delta$ é geralmente chamada de tangente de perda ou amortecimento.⁸⁴

$$\text{Tan } \delta = E''/E'$$

3.8.4. Análise de Infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) consiste em registrar as frequências características devidas a interação de uma onda eletromagnética com as ligações químicas que constituem o material. A radiação infravermelha geralmente não é suficientemente energética para causar transações eletrônicas, porém pode induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais associados com o estado eletrônico fundamental da molécula.⁸⁵ As análises foram realizadas em um FTIR, com módulo de reflexão total atenuada, da *Bruker modelo alfa* (FTIR/ATR) com varreduras de espectro de 4000 à 400 cm^{-1} e resolução de 24 scans.

3.8.5. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A análise de GPC é uma técnica bastante difundida, utilizada para medir massas molares médias e sua distribuição em materiais poliméricos. A técnica constitui-se basicamente pela passagem da amostra em solução diluída, através de uma coluna cromatográfica empacotada com partículas de géis porosos. Estes poros possuem

tamanhos variados, da mesma ordem de grandeza das dimensões das cadeias poliméricas em solução. As moléculas, eluídas por uma corrente de solvente, 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) aditivado com 0,05% de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (antioxidante BHT), fluem através dos poros, ou são excluídas de acordo com as suas dimensões. Este processo faz com que as moléculas menores, as quais têm maior facilidade de fluir através dos poros, sejam retardadas em relação as maiores, chegando por último ao detector.⁸⁶ Foram determinados a partir das análises de GPC, as massas molares médias (Mw), as massas molares numéricas médias (Mn) e as distribuições das massas molares ou polidispersão (Mw/Mn).

As análises foram realizadas em um cromatógrafo da Waters modelo Alliance GPC 2000, equipado com um refratômetro diferencial e três colunas Styragel HT (HT3, HT5, HT6E) que foram previamente calibradas com padrões de poliestireno. Como solvente foi utilizado TCB à 135 °C. As amostras dos polímeros e dos nanocompósitos foram colocadas em um extrator soxhlet com decalina, sob refluxo por 8 horas, à 160 °C. A solução do polímero em decalina foi resfriada até a temperatura ambiente e filtrada. O polímero foi lavado com etanol, água deionizada e seco em estufa à vácuo por 4 horas. Essas análises foram realizadas no Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas da Universidad de Chile y CIMAT, em Santiago- Chile.

3.8.6. Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku (DMAX 2200) equipado com um tubo de Cu e um monocromador secundário. O goniômetro usado foi o Siemens D500 e o detector foi o cintilador (NaI e Tl). As amostras foram analisadas na forma de filme, na temperatura ambiente.

A dimensão do cristal (C) foi calculada pela equação de Scherrer, descrita a seguir:

$$C = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

onde C é o tamanho do cristal, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (0,154 nm), β é a largura na meia altura em radianos e θ é o ângulo de Bragg do plano referente ao pico.

A largura na meia altura sofreu alguns artifícios matemáticos para ser obtida em nanômetros, como descrito a seguir:

$$\beta = \frac{\beta' \times 2 \times \pi}{360}$$

onde β é a largura na meia altura em radianos e β' é a largura na meia altura em grau (°).

3.8.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET das nanocargas e nanocompósitos foram realizadas em um equipamento JEOL JEM1200 EXII operando a 80 kV. Aspectos relacionados à técnica de MET podem ser explorados nos trabalhos que seguem.^{87, 88}

A morfologia e dispersão dos nanocompósitos de PEAD/TiO₂ foi examinada através de cortes ultrafinos (~80 nm) perpendiculares ao sentido de fluxo na região central dos corpos de prova injetados, foram obtidos em um crioultramicrotomo Leica EM UC à -120 °C utilizando navalha de vidro. Os cortes foram coletados em telas de Cu de 300 mesh.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão permite a detecção de partículas com dimensões na ordem de 0,1 mm a 0,3 nm, fornecendo informações em nível superficial ou atômico da microestrutura dos materiais (tais como: dimensões, tipos de estruturas, dispersão, orientação e tamanho das cargas inorgânicas em matrizes poliméricas).⁸¹ Essa técnica baseia-se na transmissão de um feixe de elétrons por um filamento (geralmente tungstênio) controlado por um conjunto de lentes eletromagnéticas em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10⁻⁵ mmHg. O feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra (com espessura de aproximadamente 70-100 nm) e a parcela de elétrons transmitidos pela amostra é projetada sobre uma tela fosforescente ou filme fotográfico, onde a imagem pode ser visualizada.

3.8.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV dos nanocompósitos foram realizadas em um equipamento EVO50 (*Carl Zeiss*) operando à 10 kV.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é utilizada no estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra.

No MEV, a imagem é formada coletando-se um sinal partículas em função da posição do feixe sobre a amostra. No caso da detecção de elétrons secundários, que produz o tipo mais comum de imagem, é produzido um sinal elétrico a cada ponto varrido na superfície da amostra. Ao mesmo tempo, este sinal é varrido através da tela de um tubo de raios catódicos, enquanto o brilho deste sinal é modulado por um amplificador de corrente do detector. A varredura do feixe de elétrons sobre a amostra é, portanto, sincronizada com a varredura do sinal intensificado no tubo de raios catódicos, preservando assim a correspondência espacial entre a amostra e a imagem.⁸¹

3.9.FOTODEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PE/TIO₂

Filmes de nanocompósitos foram irradiados com luz policromática utilizando uma lâmpada de Xenônio (300 W). A intensidade da luz foi ajustada para 1W/cm². Os filmes foram irradiados por três períodos de 7 horas e 20 min, o que equivale a exposição solar por cerca de 10, 20 e 30 dias (intensidade da radiação solar AM 1.5 é de 100 mW/cm²).⁸⁹ AM é a sigla para a expressão de língua inglesa *air mass*, e o número 1.5 representa o efeito filtro da atmosfera terrestre para uma onda de luz, incidindo sobre a superfície terrestre.⁹⁰

Foram obtidos espectros de infravermelho das amostras após os diferentes tempos de irradiação, utilizando o sistema descrito na seção 3.8.4.

Foram obtidas micrografias através de microscopia eletrônica de varredura, das amostras após irradiação de luz equivalente a 30 dias, utilizando o sistema descrito na seção 3.8.8.

3.9.1. Evolução de Dióxido de Carbono Durante Processo de Fotodegradação

As medidas de evolução de CO₂ foram realizadas em um reator de quartzo com parede dupla (Figura 12), por onde circula água com finalidade de controlar a temperatura do sistema durante os experimentos. O volume máximo do reator é de 18 mL. As partes indicadas pelas setas vermelhas A e B são válvula com septo e entrada para água, respectivamente.

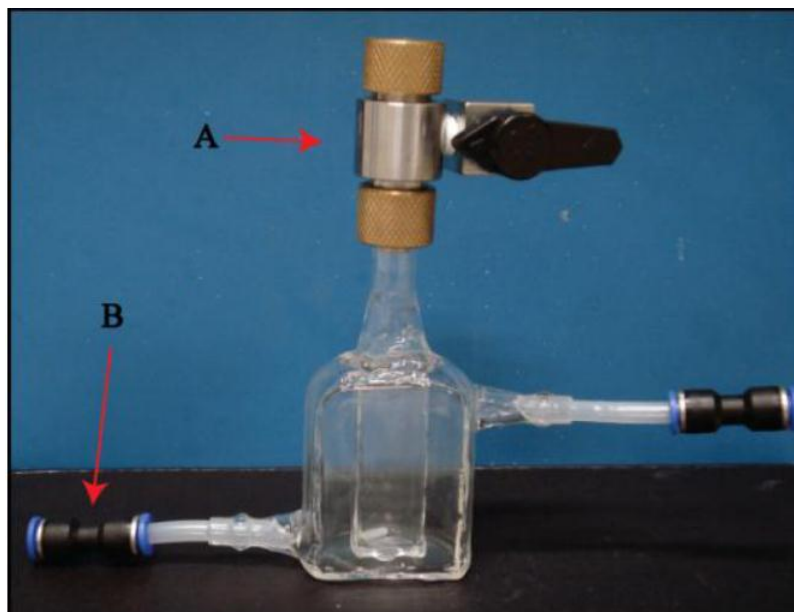


Figura 12: Reator de Quartzo.

As dimensões dos filmes nanocompósitos foram de 0,15 x 7,0 x 30 mm. Foi utilizado como fonte de excitação um simulador solar da Oriel com potencia de 300 W com uma lâmpada de Xe (seção 3.9.3), posicionado a uma distância de 10 mm da janela de quartzo do reator (Figura 13). Os gases produzidos foram analisados em função do tempo de exposição a radiação luminosa na superfície do fotocatalisador. A cada intervalo de 1 hora foi retirada uma alíquota de gás de 50 μ L do reator.

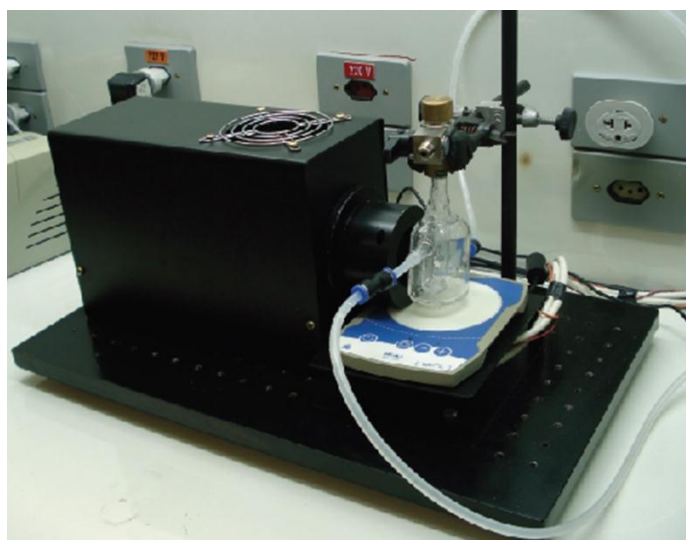


Figura 13: Simulador solar/ Lâmpada de Xe (300 W)

Os gases produzidos foram quantificados pela técnica de cromatografia gasosa (CG) usando um equipamento da marca Agilent modelo 6820 GC. Os gases H₂ e CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ foram analisados com um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização de chama (FID) respectivamente, usando Ar (99,999%) como gás de arraste. Uma coluna empacotada (1,75 m) recheada com peneira molecular de 5Å foi utilizada para separar os produtos. Os produtos gerados na reação foram recolhidos com uma seringa de gás estanque Hamilton com volume gasoso máximo de 100 µL para quantificar os gases produzidos na reação, realizando medidas em intervalos de 1 em 1 hora.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. PRODUÇÃO DO PEAD VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

Foram realizadas reações de polimerização do etileno empregando o precursor catalítico Cp_2ZrCl_2 (Figura 14) em meio homogêneo, cocatalisador MAO, com uma razão molar de $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$, em tolueno, ciclohexano e hexano, à 60°C .

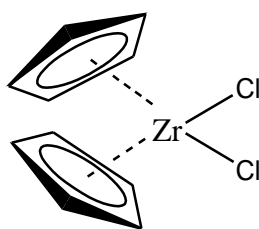


Figura 14: Estrutura do precursor catalítico Cp_2ZrCl_2

Através da polimerização *in situ* se espera promover uma dispersão mais homogênea da nanocarga na rede polimérica, sendo esta a principal vantagem esperada do método *in situ* em relação ao método de produção de nanocompósitos de polietileno por fusão da matriz polimérica, onde as nanopartículas não podem ser rompidas sob forças de cisalhamento. A Tabela 7 mostra a massa média obtida através dos processos de síntese do PEAD obtido com os diferentes solventes e a atividade das amostras.

Tabela 7– Massa e atividade de PEAD obtida em reação padrão de polimerização do etileno utilizando o $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ em diferentes solventes.

Entrada	Solvente	m_{PEAD} (g)	Atividade ^a ($\times 10^3$)
1	Hexano	$2,24 \pm 0,44$	$9,0 \pm 1,7$
2	Ciclohexano	$5,54 \pm 0,54$	$22,2 \pm 2,1$
3	Tolueno	$7,46 \pm 0,02$	$29,8 \pm 0,1$

Condições: Reator Parr; 1 μmol de catalisador $T = 60^\circ\text{C}$, 15 min, $\text{Al/Zr} = 1000$; $P = 5 \text{ atm}$; Cocat. = MAO. ^aAtividade em kg PE/molZr.h .

Como pode ser observado, o sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ mostrou-se ativo na polimerização do etileno em hexano, ciclohexano e tolueno. A massa de amostra produzida e a atividade das amostras obtidas com tolueno (entrada 3) são maiores e para

medidas em triplicata, esta rota se mostrou mais reprodutível. Sugere-se que a maior atividade catalítica observada na Entrada 3 está relacionada à maior solubilidade do precursor Cp_2ZrCl_2 em tolueno. Na Figura 15 pode ser melhor visualizado o efeito do solvente na atividade catalítica durante a polimerização do etileno. A atividade catalítica observada para o sistema utilizando hexano como solvente foi de 9.000 kg de PE/mol[Zr]h, com o sistema utilizando tolueno como solvente ocorreu um aumento significativo na atividade catalítica, subindo para 29.800 kg de PE/mol[Zr]h.

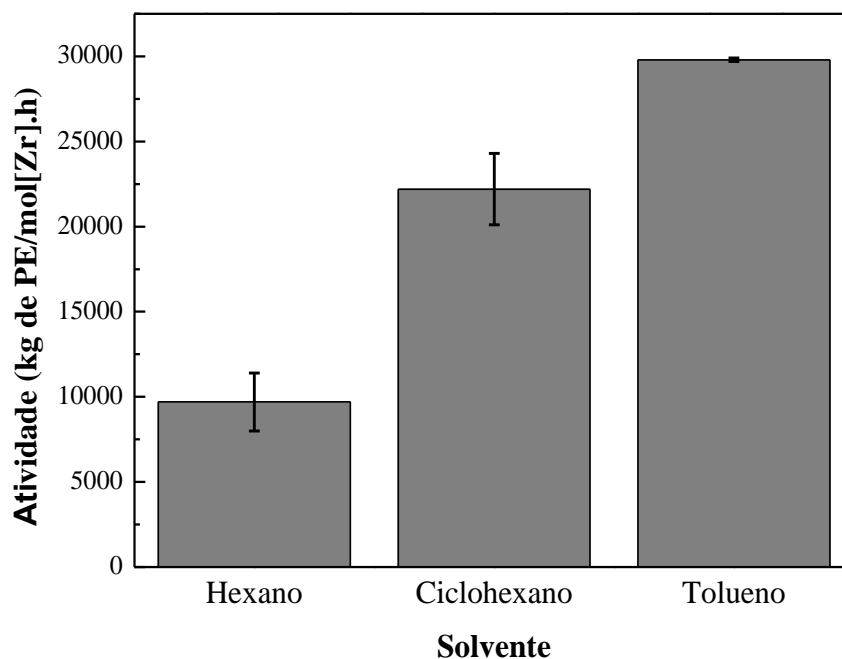


Figura 15: Influência do solvente na atividade catalítica durante a polimerização do etileno.

4.1.1. Caracterização Térmica das Amostras

As propriedades térmicas dos polímeros obtidos em reações de polimerização variando os solventes foram avaliadas através de medidas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) (Figura 16).

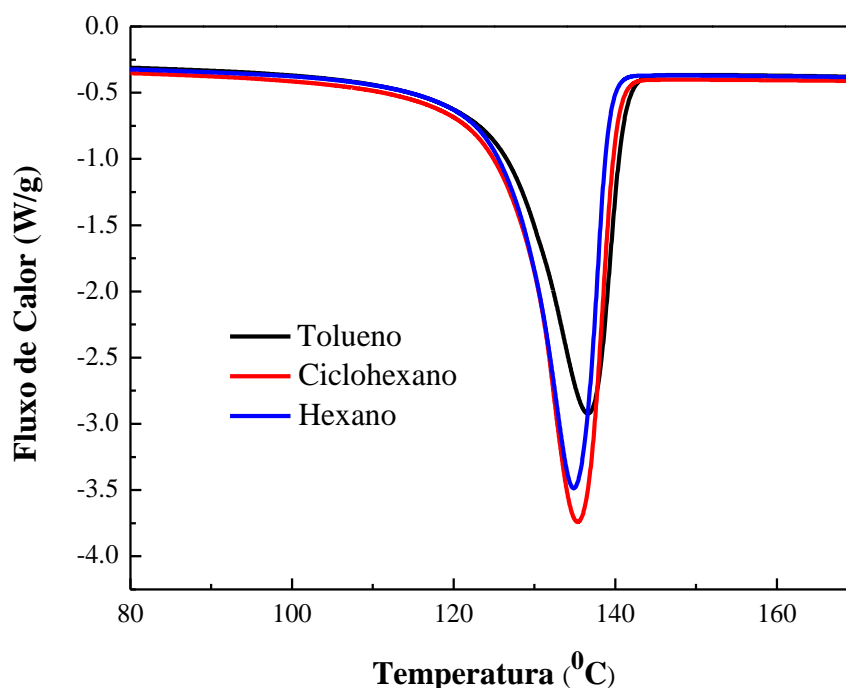


Figura 16: Curvas de DSC do PEAD sintetizado em diferentes solventes.

A Tabela 8 mostra os dados de temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (X_c) obtidos da Figura 16. As cadeias poliméricas podem se apresentar em um arranjo ordenado (cristalino) ou desordenado (amorfo). Este arranjo está relacionado com a distribuição do monômero na cadeia polimérica, afetando diretamente a T_m e X_c .

Tabela 8: Propriedades Térmicas do Polietileno puro

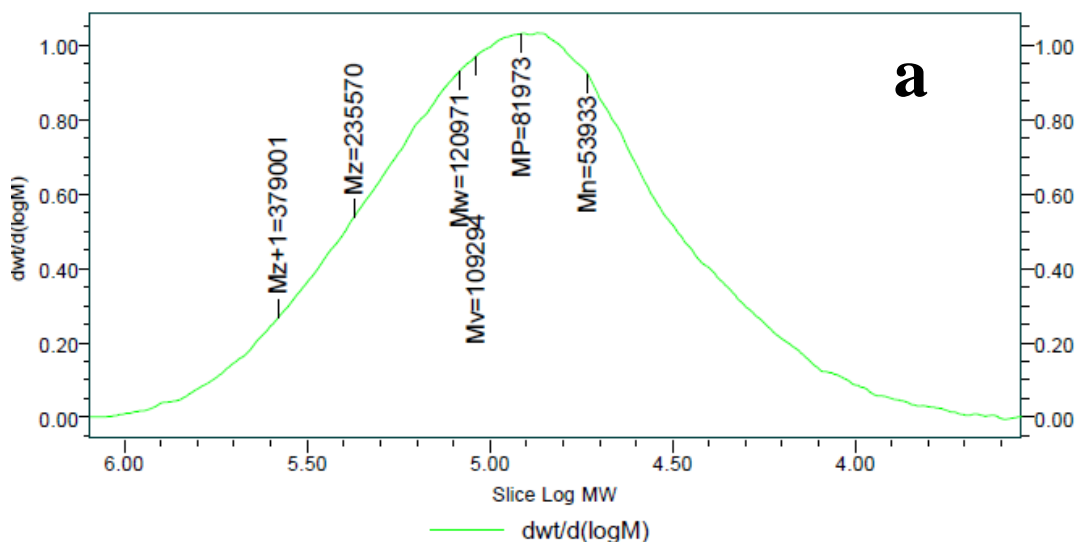
Entrada	Solvente	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
1	Hexano	136,0	152,4	52,0
2	Ciclohexano	135,4	176,7	60,3
3	Tolueno	136,6	168,7	57,6

A temperatura de fusão de um polímero é o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Essa definição de T_m é devido ao fato de existirem cristais com diferentes tamanhos na estrutura de polímeros semicristalinos, e assim, existe uma faixa de temperatura (e não um valor único, como no caso dos materiais puros de baixa massa

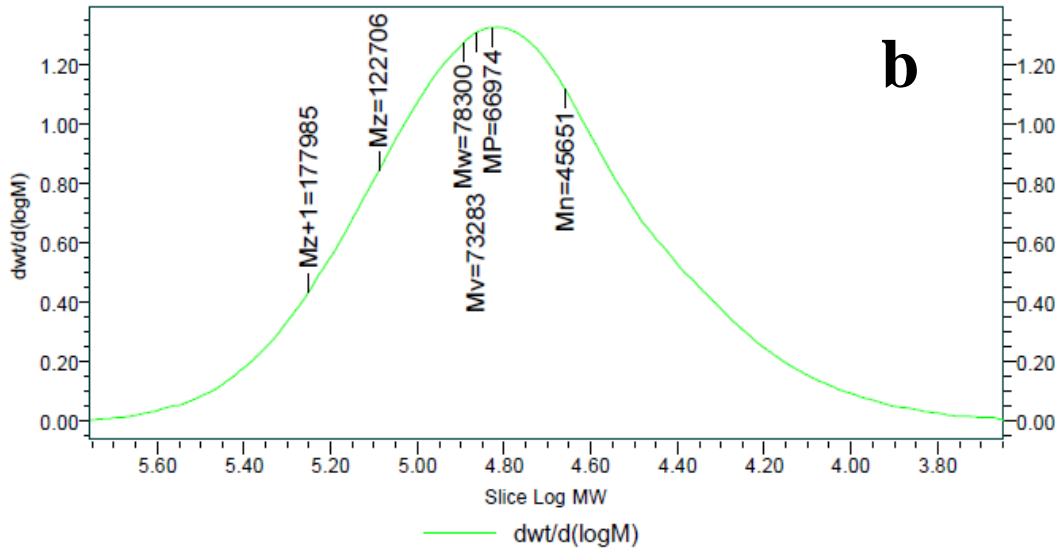
molecular) onde todos os cristais fundirão, provocando um aumento de volume total da amostra. No ponto de fusão a energia do sistema atinge o nível energético necessário para vencer as forças intermoleculares entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o viscoso (fundido).⁹¹ Através dos resultados descritos na Tabela 8, pode se observar que não houve mudanças significativas na temperatura de fusão e na cristalinidade dos polímeros.

4.1.2. Medidas de Massa Molar Médias das Amostras

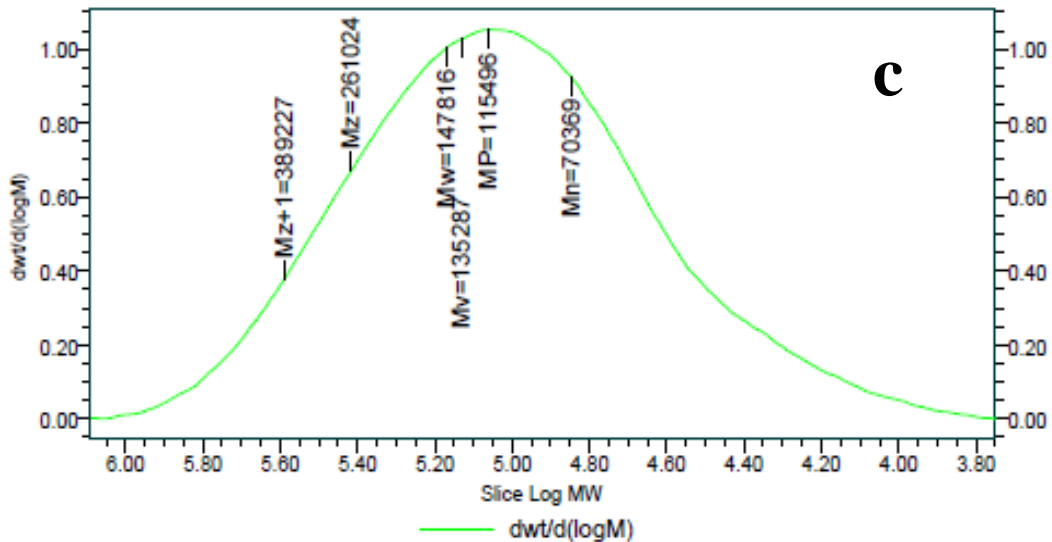
Os polietilenos sintetizados com hexano, ciclohexano e tolueno apresentaram massa molar média de 121.000 g/mol, 78.000 g/mol e 147.000 g/mol, respectivamente e um índice de polidispersão de aproximadamente 2,0. Na Figura 17 é possível observar a distribuição de massa molar para os três casos.



Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	53933	120971	81973	235570	379001	109294	2.242975		



Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	45651	78300	66974	122706	177985	73283	1.715180		



Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	70369	147816	115496	261024	389227	135287	2.100587		

Figura 17: Curvas de distribuição de massa molar determinadas por GPC: a) polietileno sintetizado em hexano; b) ciclohexano; c) tolueno.

A polidispersão dos polímeros obtidos através de catalisadores metallocênicos é geralmente estreita ($M_w/M_n \leq 2$), este resultado é atribuído à existência de apenas um sítio catalítico ativo. Embora uma distribuição estreita resulte em melhores propriedades mecânicas, esses polímeros não apresentam boas propriedades reológicas, que são necessárias para processabilidade eficiente da resina, especialmente para altas massas

molares.⁹² De acordo com os resultados descritos na Figura 17, todos os polímeros apresentaram maior distribuição de massa molar, com valores próximos aos esperados para polimerização homogênea.⁹³

4.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE NANOTUBOS, NANOFITAS, NANOESFERAS E MICROESFERAS DE TiO₂

A Figura 18 mostra as micrografias das nano e micropartículas de TiO₂ utilizadas neste trabalho. A Figura 18a mostra nanopartículas esféricas com diâmetro de cerca de 5 nm. Os nanotubos observados na Figura 18b foram sintetizados pelo método descrito na seção 3.2, o diâmetro externo dos nanotubos é de cerca de 200 nm e a espessura da parede é cerca de 5 nm. A Figura 18c mostra as imagens das nanofitas de TiO₂ sintetizadas pelo método descrito na seção 3.3. As nanofitas tem uma largura média de 40 nm e uma espessura de cerca de 5 nm (não mostrado). A Figura 18d mostra as imagens de microesferas com diâmetro médio de 0,2 μm.

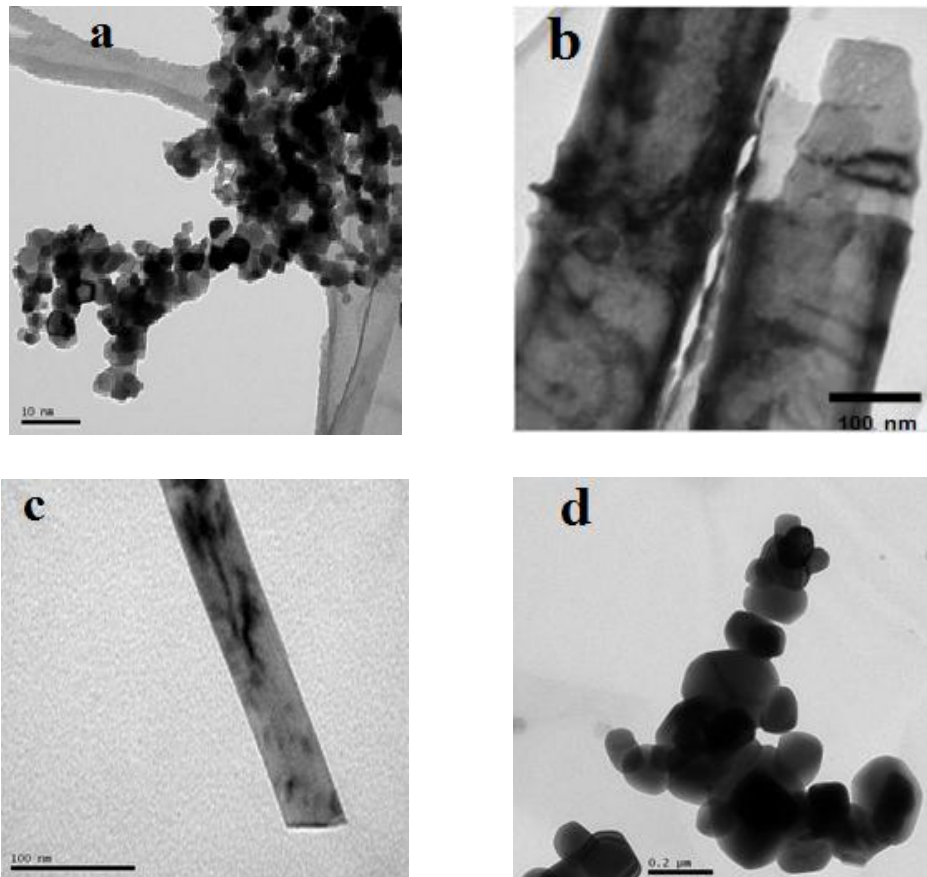


Figura 18: Imagem de MET das (a) nanoesferas, (b) nanotubos, (c) nanofitas e (d) microesferas de TiO₂

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ E DO COMPÓSITO CONTENDO TiO₂ MICROPARTICULADO

4.3.1. Síntese e Caracterização

Objetivando a produção de nanocompósitos e do compósito de PEAD/TiO₂, foram realizadas reações de polimerização utilizando tolueno como solvente, MAO como cocatalisador em uma razão molar nAl : nM = 1000, Cp₂ZrCl₂ (1 μmol) e TiO₂ como carga nos formatos de nanoesfera, nanotubo, nanofita e microesfera.

Como pode ser observado na Tabela 9, não há nenhuma alteração significativa na atividade catalítica do sistema Cp₂ZrCl₂/MAO/TiO₂ nanotubo e no sistema Cp₂ZrCl₂/MAO/TiO₂ microesfera, quando comparados ao valor para o sistema Cp₂ZrCl₂/MAO, indicando que estes a adição do TiO₂ não influencia a formação de sítios ativos na polimerização do PE. Contudo, considerando o sistema catalítico Cp₂ZrCl₂/MAO/TiO₂ nanofita é possível observar uma diminuição nos valores das atividades com o aumento do teor de nanocarga na matriz. Uma possível explicação para este resultado, não é na verdade o formato do TiO₂, mas sim um devido a um possível resíduo de ácido clorídrico que foi utilizado durante a síntese das nanofitas para diminuir o pH da solução.

Os resultados mostram que para o sistema catalítico Cp₂ZrCl₂/MAO/TiO₂ nanoesfera também ocorre uma diminuição da atividade se comparada com o sistema Cp₂ZrCl₂/MAO, responsável pela produção do PE puro. Como, neste sistema, não foi utilizado nenhum ácido durante a síntese (que poderia desativar o catalisador como no caso das nanofitas), sugerimos que esta diminuição da atividade pode estar sendo causada pela extrema proximidade das espécies ativas deste sistema catalítico. A explicação para este comportamento pode ser obtida ao considerar que a diminuição do tamanho das partículas faz com que as espécies ativas estejam mais próximas umas das outras e, dessa forma, um menor número de espécies ativas estarão disponíveis para iniciar a polimerização, ocasionando uma diminuição da atividade catalítica. Isto pode ser sustentado se avaliarmos os valores obtidos para as atividades contendo outros formatos (maiores) de nanocarga e microcarga, onde observa-se que não houve alteração na atividade e/ ou um pequeno aumento nesses valores.

Tabela 9– Reação de Polimerização do Etileno Utilizando o $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{TiO}_2$

Entrada	Formato da carga	% TiO_2	m_{PEAD} (g)	Atividade^a (x 10^3)
3	PE puro	-	$7,46 \pm 0,02$	$29,8 \pm 0,1$
4	nanoesfera	0,5	$2,75 \pm 0,25$	$11,0 \pm 1,0$
5	nanoesfera	1,0	$3,90 \pm 0,35$	$15,6 \pm 1,4$
6	nanoesfera	2,0	$3,12 \pm 0,28$	$12,5 \pm 1,1$
7	nanoesfera	3,0	$3,73 \pm 0,22$	$14,9 \pm 0,9$
8	nanotubo	0,5	$7,79 \pm 0,06$	$31,2 \pm 0,2$
9	nanotubo	1,0	$8,30 \pm 0,05$	$33,2 \pm 0,2$
10	nanotubo	2,0	$7,65 \pm 0,17$	$30,6 \pm 0,7$
11	nanotubo	3,0	$8,01 \pm 0,38$	$32,0 \pm 1,5$
12	nanofita	0,5	$6,99 \pm 0,36$	$28,0 \pm 1,4$
13	nanofita	1,0	$6,01 \pm 0,34$	$24,0 \pm 1,4$
14	nanofita	2,0	$5,82 \pm 0,23$	$23,3 \pm 0,9$
15	nanofita	3,0	$4,49 \pm 0,13$	$18,0 \pm 0,3$
16	microesfera	0,5	$7,79 \pm 0,24$	$31,2 \pm 0,9$
17	microesfera	1,0	$8,13 \pm 0,45$	$32,5 \pm 1,8$
18	microesfera	2,0	$8,88 \pm 0,27$	$35,5 \pm 1,1$
19	microesfera	3,0	$6,10 \pm 0,43$	$24,4 \pm 1,7$

Condições: Reator Parr; 1 μmol de catalisador T = 60°C, 15 min, Al/Zr = 1000; P = 5 atm; Cocat. = MAO. ^aAtividade em kg PE/molZr.h.

A Figura 19, mostra as análises de DSC realizadas para as amostras descritas na Tabela 9. Através desses dados é possível observar que não houve variação significativa nas temperaturas de fusão e cristalização dos nanocompósitos e do compósito de PE/ TiO_2 quando comparadas à temperatura de fusão do polietileno puro (Tabela 10).

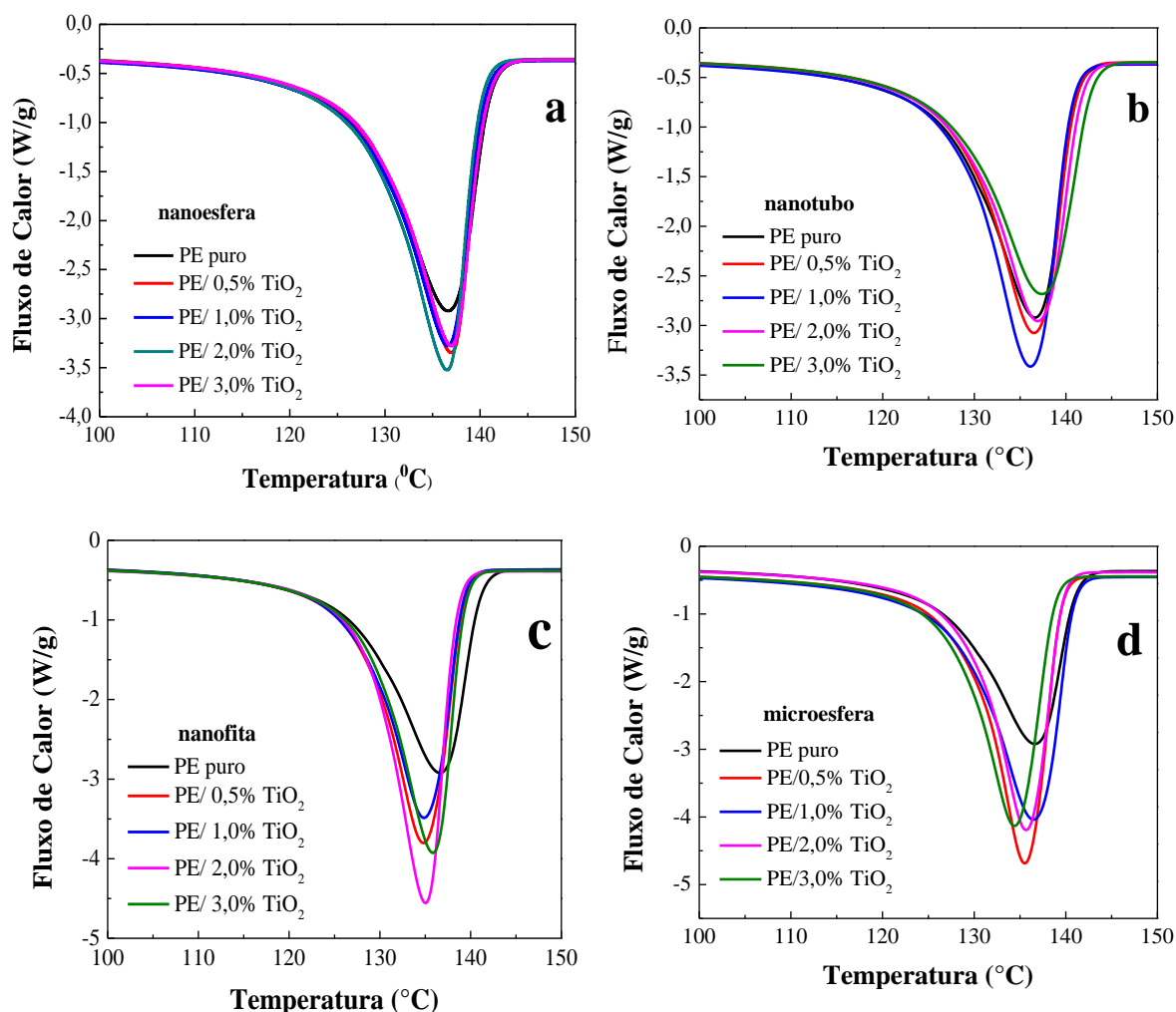


Figura 19: Curvas de DSC dos nanocompósitos de PE/TiO₂ (a) nanoesfera; (b) nanotubo; (c) nanofita; e para o compósito de PE/TiO₂ (d) microesfera.

Na Tabela 10 podemos observar o efeito da adição do TiO₂ na cristalinidade do PE. Para amostra contendo TiO₂ nanoesfera não se pode observar uma dependência da cristalinidade com a concentração de TiO₂, embora a concentração de 2,0% parece ser mais a que resulte em maior cristalinidade. Para as nanofitas, o grau de cristalinidade aumenta de forma significativa somente para o teor de 3,0% de TiO₂, no entanto não é possível observar uma tendência de aumento com o aumento do teor das nanofitas. Para as microesferas, o grau de cristalinidade aumenta de forma mais significativa para o teor de 0,5% de TiO₂, diminuindo com o aumento da concentração.

Estes resultados sugerem que a presença de pequenas quantidades destas cargas de TiO₂, não alteram a organização das cadeias poliméricas nem limitam a sua

mobilidade de forma a dificultar a organização da estrutura polimérica. Isso seria esperado ao considerar, em termos de magnitude de interação molecular, o tamanho das partículas relacionadas com as cadeias do PE,⁹⁴ ou seja, as nanopartículas podem não ter uma dimensão suficientemente capaz de atuar como ponto inicial de ancoramento das cadeias do PE para que haja nucleação ou perturbe a formação de cristais e assim cause o deslocamento da temperatura de fusão ou cristalização.

No entanto, para os nanocompósitos de PE/TiO₂ nanotubo o grau de cristalinidade do PE diminui quando comparado ao PE puro. Na verdade, os resultados sugerem que o aumento da concentração de nanotubos, resulta em uma diminuição da cristalinidade do PE (menor cristalinidade par 3,0% de nanotubos, indicando que a presença de nanotubos afetam a cristalização de maneira negativa, fazendo com que os nanotubos não atuem como agente nucleante e sim como uma impureza. Este comportamento também foi observado por Hong e colaboradores⁹⁵ em seu trabalho com nanocompósitos de PP/TiO₂, onde foi observado que a cristalinidade do nanocompósito de PP/TiO₂ (3% m/m) é menor que do PP puro. Como esta diminuição da cristalinidade não foi observada para as nanoesferas nem para as nanofitas de TiO₂, acredita-se que a maior área superficial do nanotubo seja reponsável pela efeito observado.

Tabela 10– Propriedades Térmicas do PE puro e do PE/TiO₂.

Entrada	Formato da carga	% TiO₂	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c^b (%)
3	PE puro	-	136,6	114,7	168,8	57,6
4	nanoesfera	0,5	137,0	117,4	178,7	61,3
5	nanoesfera	1,0	136,6	116,9	179,0	61,7
6	nanoesfera	2,0	136,5	118,5	185,2	64,5
7	nanoesfera	3,0	137,0	116,9	168,8	59,4
8	nanotubo	0,5	136,5	114,6	161,4	55,4
9	nanotubo	1,0	136,1	114,8	165,3	57,0
10	nanotubo	2,0	136,9	115,3	161,2	56,1
11	nanotubo	3,0	137,4	114,8	158,1	55,8
12	nanofita	0,5	136,6	115,7	184,6	63,3
13	nanofita	1,0	135,8	116,0	170,8	58,9
14	nanofita	2,0	135,0	118,1	177,3	61,7
15	nanofita	3,0	136,7	118,7	188,7	66,4
16	microesfera	0,5	135,7	117,7	205,4	70,4
17	microesfera	1,0	136,5	117,9	202,2	69,7
18	microesfera	2,0	136,0	118,1	188,4	65,6
19	microesfera	3,0	134,4	116,4	184,6	64,9

Condições: Reator Parr; 1 μmol de catalisador T = 60°C, 15 min, Al/Zr = 1000; P = 5 atm; Cocat. = MAO. ^aAtividade em kg PE/molZr.h. ^bCristalinidade calculada como $(\Delta H_f/\Delta H_{f0}) \times 100$, $\Delta H_{f0} = 293$ J/g;

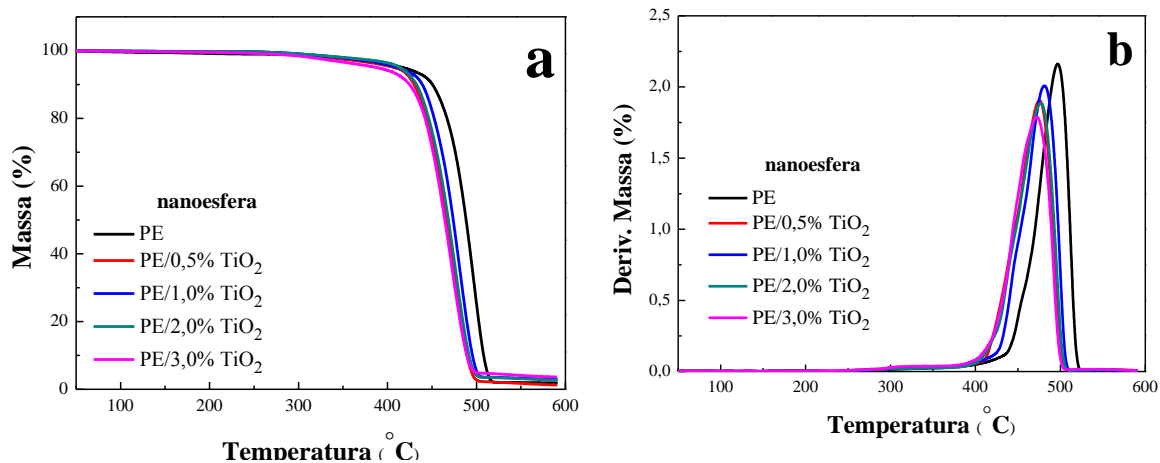
4.3.2. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos nanocompósitos e do compósito de PE/TiO₂ foi investigada por análise termogravimétrica (TGA). A Figura 20, mostra as curvas de TG e suas derivadas para o polietileno puro, para os nanocompósitos e para o compósito.

Pode ser observado que para todas as amostras, há uma única perda de massa ao longo da faixa de temperatura analisada entre 350 a 500°C, que esta de acordo com dados da literatura. ⁹⁶ Entretanto, em aproximadamente 280°C o platô da curva inicia um decréscimo lento com uma variação sutil de massa que, sob atmosfera de nitrogênio, está associada com o início da cisão das cadeias e decréscimo da massa molar, causando evaporação de moléculas menores. Em aproximadamente 370°C, a reação de

despolimerização é predominante, e acima de 400°C a massa molar decresce rapidamente gerando hidrocarbonetos voláteis.⁹⁷ Pode-se verificar que o TiO₂, em todos os formatos utilizados (nanoesfera, nanotubo, nanofita e microesfera), influencia a temperatura de degradação da matriz de polietileno por meio do deslocamento das curvas para temperaturas menores quando comparadas ao polietileno puro. O deslocamento da curva de degradação para temperaturas menores sugere que o PE possui maior suscetibilidade a decomposição, porém, considerando a presença de uma partícula inorgânica, que possui maior estabilidade térmica do que a matriz, este processo pode estar sendo favorecido pela perturbação no volume livre das cadeias na presença das nanopartículas/micropartículas ou pode estar associado a um efeito autocatalítico induzido pelo incremento da condutividade térmica do TiO₂.⁹⁸

Outra explicação seria o fato de que nanopartículas e micropartículas, dispersas ainda durante a síntese do PE, podem gerar maior concentração de ramificações que favorecerão reações laterais no PE. A cisão de ligações C-C em ramificações poderia acelerar o processo de degradação através de recombinação de radicais livres.



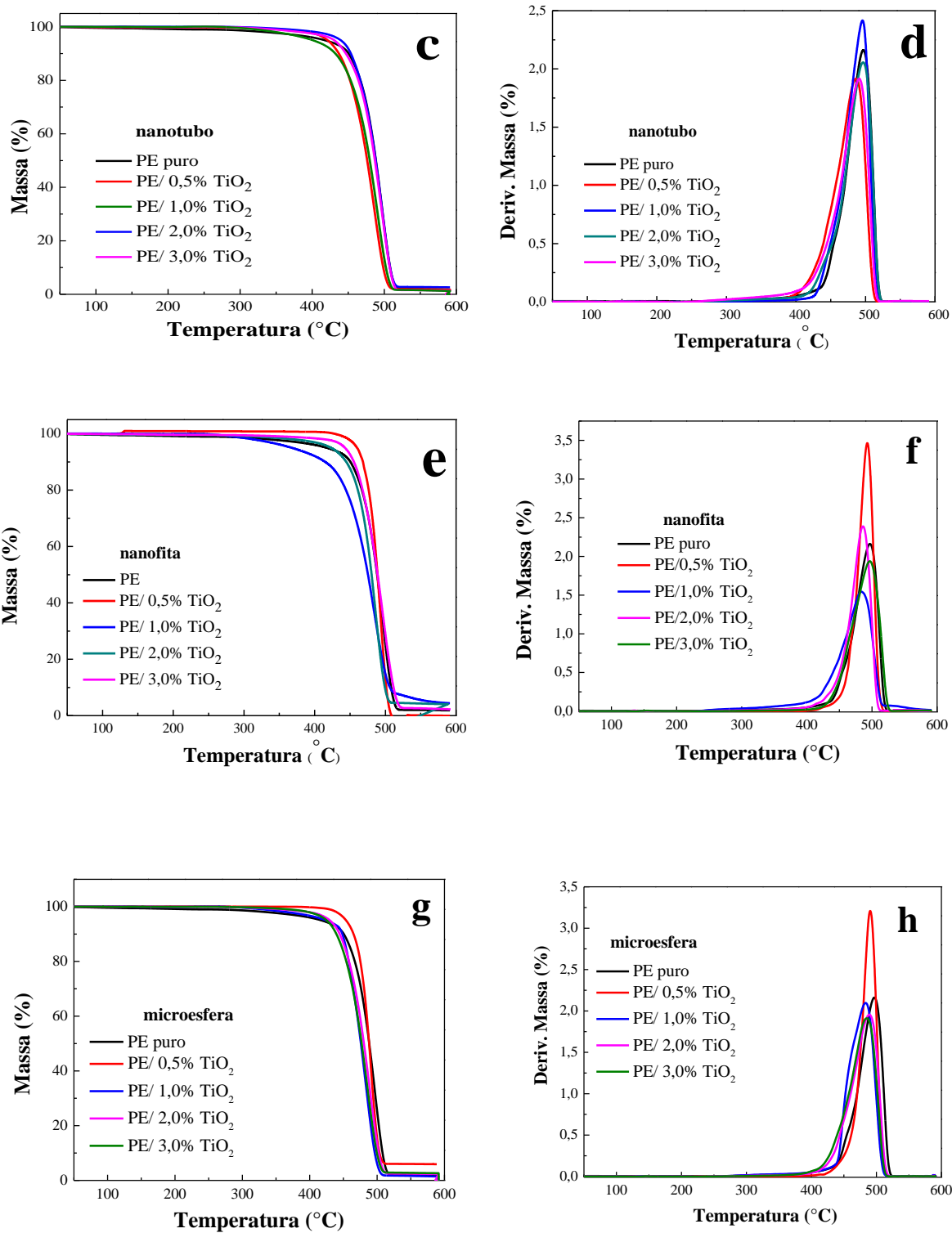


Figura 20: Curvas de TGA do polietileno puro e dos nanocompósitos de PE/TiO₂ (a) nanoesfera (TG), (b) DTG; (c) nanotubo (TG) e (d) DTG; (e) nanofita (TG) e (f) DTG.; e para o compósito de PE/TiO₂ (g) microesfera (TG) e (h) DTG.

As curvas de TG (Figura 20 (a), (c), (e), (g)) indicam a temperatura inicial (T_{onset}) de degradação, que pode ser obtida através da intersecção da extrapolação da linha de base (antes da degradação) com a linha tangente de cada curva TG. As Figura 20 (b), (d), (f) e (h) mostram a derivada dos termogramas que indica a temperatura ($T_{\text{máx}}$) em que a taxa de degradação é máxima. Todos os resultados obtidos da Figura 20 estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Estabilidade Térmica do PE puro e do PE/TiO₂.

Entrada	Formato da carga	% TiO₂	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)
3	PE puro	-	466,5	498,1
4	nanoesfera	0,5	442,4	475,3
5	nanoesfera	1,0	450,5	480,0
6	nanoesfera	2,0	443,7	473,1
7	nanoesfera	3,0	438,0	469,6
8	nanotubo	0,5	451,5	485,5
9	nanotubo	1,0	466,2	494,8
10	nanotubo	2,0	464,4	495,5
11	nanotubo	3,0	456,3	489,7
12	nanofita	0,5	474,6	493,0
13	nanofita	1,0	446,8	483,5
14	nanofita	2,0	460,4	486,7
15	nanofita	3,0	464,6	497,3
16	microesfera	0,5	473,1	490,9
17	microesfera	1,0	453,8	482,0
18	microesfera	2,0	456,2	489,0
19	microesfera	3,0	451,8	484,6

A temperatura inicial de degradação (T_{onset}) diminui aproximadamente 30°C para 3,0% (m/m) de TiO₂ nanoesfera quando comparado ao polietileno puro, e 16°C para 1,0% (m/m) de TiO₂ nanoesfera. Para os nanocompósitos contendo nanotubos, não há uma mudança significativa. Os nanocompósitos contendo nanofitas apresentam uma diminuição de aproximadamente 20°C para 1% (m/m) de TiO₂. Entretanto há um deslocamento de 8°C para 0,5% de TiO₂ nanofita, enquanto que para as demais

concentrações de TiO₂ nanofita (2,0% e 3,0%) ocorre a diminuição da T_{onset} de uma forma pouco significativa. Apesar de não ser possível observar a tendência na diminuição da T_{onset} com o aumento ou diminuição do teor de nanofitas de TiO₂, pode-se concluir que a presença do TiO₂ é capaz de acelerar o processo de degradação do nanocompósito, provavelmente, devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. Para os compósitos contendo microesferas de TiO₂, a T_{onset} diminui aproximadamente 15°C para 3,0% (m/m) de TiO₂ nos compósitos quando comparado ao PE puro, e aumenta 7°C para 0,5% (m/m) de TiO₂. Entretanto, não é possível observar uma tendência na da T_{onset} com o aumento do teor de microesfera.

A estabilidade térmica dos nanocompósitos e do compósito obtida pela temperatura em que a velocidade de degradação é máxima (T_{máx}). Comparando os valores obtidos para as diferentes amostras com o valor obtido para o PE puro é possível observar que para os nanocompósitos contendo nanofitas de TiO₂, a T_{máx} diminui aproximadamente 30°C com 3,0% (m/m) de TiO₂ nanofita. Para os nanocompósitos contendo nanotubos e nanofitas não há mudança significativa na T_{máx}. Para os compósitos contendo microesferas de TiO₂ ao compararmos com o valor obtido para o PE puro. Para os compósitos contendo microesferas de TiO₂, a T_{máx} diminui aproximadamente 15°C com 3,0% (m/m) de TiO₂. De acordo com a literatura, o processo de degradação térmica do PE produz, principalmente, α -olefinas, como propeno e 1-hexeno e o mecanismo de degradação é dominado pela clivagem das cadeias.⁹⁹ O efeito do TiO₂ no processo de degradação térmica é provavelmente devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas.

4.3.3. Análise estrutural por difratometria de raios-X

A Figura 21 mostra os difratogramas do polietileno puro, dos nanocompósitos e do compósito contendo 2% de TiO₂. O polietileno possui dois picos típicos a 21,44° e 23,99°, correspondentes aos planos (110) e (200),⁸⁰ respectivamente. Estes picos podem ser observados para os nanocompósitos e para o compósito com microesfera.

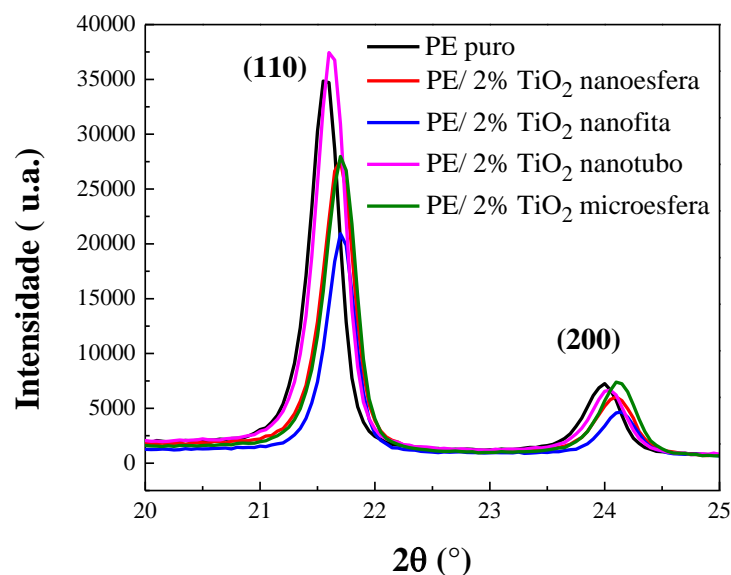


Figura 21: Difratoformas de Raios-X do polietileno puro, dos nanocompósitos contendo 2 % de TiO₂ (nanoesfera, nanotubo e nanofita) e do compósito contendo 2% de TiO₂ (microesfera).

Através das análises dos difratogramas foi possível se avaliar a organização das cadeias poliméricas do polietileno. A Tabela 12 descreve os parâmetros referentes aos picos de difração dos planos (110) e (200) do polietileno.

Os nanocompósitos contendo nanoesfera sofrem uma influência mais acentuada no plano (200). Como pode ser observado, as nanoesferas aumentam a desordem das cadeias, pois a largura na meia altura (β) também aumenta indicando que há um aumento da distribuição das distâncias interlamelares na região da interface cristalina-amorfa. Como consequência o tamanho do cristal diminui.¹⁰² Considerando as análises de DSC, onde não foi observada variação da entalpia para amostras contendo nanoesferas, sugerimos que as nanopartículas podem de fato estar afetando a interface cristalino-amorfa da microestrutura.

Tabela 12 - Parâmetros dos picos de difração dos planos (110) e (200) do polietileno, dos nanocompósitos de do compósito de PE/TiO₂.

Amostra	2θ₁₁₀(°)	β₁₁₀(rad)	C₁₁₀ (nm)	2θ₂₀₀(°)	β₂₀₀(rad)	C₂₀₀ (nm)
PE puro	21,57	0,00567	26,28	23,99	0,00619	24,50
PE nanoesfera	21,70	0,00574	25,99	24,10	0,00702	21,62
PE nanotubo	21,60	0,00615	24,25	24,04	0,00617	24,59
PE nanofitas	21,70	0,00658	22,67	24,14	0,00598	25,38
PE microesfera	21,71	0,00636	23,44	24,10	0,00619	24,52

Esse efeito pode deformar o cristal causando modificações nas distâncias interlamelares mais próximas dos interstícios cristalinos. Esta desordem está diretamente relacionada com a cristalinidade da amostra e pode ser observada através da largura do pico de difração.

Nanocompósitos contendo nanotubo sofrem uma maior influência pelo plano (110). Os cristais formados no plano (110) são mais desordenados do que os cristais do plano (200), já que os valores de β(110) para o nanocompósito são maiores que para o PE puro. O mesmo efeito não é observado no plano (200), onde a variação de β é muito pequena. Já a dimensão dos cristais (C) aumenta nos dois planos.

Os nanocompósitos contendo nanofitas sofrem influência em ambos os planos (110) e (200), indicando uma influenciam na organização das cadeias poliméricas por ambos os planos. Como pode ser observado para o plano (110) a largura na meia altura (β) aumenta indicando que há um aumento da distribuição distâncias interlamelares na região da interface cristalina-amorfa. Como consequência o tamanho do cristal, nesse plano, diminui. Entretanto, o valor de β no plano (200) diminui, indicando que há um aumento no tamanho do cristal desse plano. Porém, essas variações não são muito significativas, pois não foi observada uma variação de entalpia significativa por DSC, indicando que as nanofitas podem estar perturbando a interface cristalino-amorfa da microestrutura.

Observa-se também a influência do TiO₂ no formato de microesferas, em ambos os planos, entretanto, para o plano (110) a influencia mais acentuada. As microesferas aumentam a desordem das cadeias, pois a largura na meia altura (β) também aumenta

indicando que há um aumento da distribuição distâncias interlamelares na região da interface cristalina-amorfa.

Podemos ainda considerar, que a presença física das partículas (nano ou micrométricas) restringem a movimentação das cadeias na interface cristalino-amorfa, o impedimento espacial promovido faz com que haja a redução da distância interlamelar que é observado pelo deslocamento do pico de DRX para valores de ângulo θ maiores devido a maior compactação da estrutura em um volume restringido fisicamente. Esse deslocamento é observado para todas as amostras ao serem comparadas com o PE puro.

4.3.4. Morfologia

Análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 22), foram realizadas com o objetivo de se verificar a homogeneidade de dispersão do TiO_2 na matriz polimérica. Para estas análises foram utilizadas amostra contendo 2% de TiO_2 .

Na Figura 22 (a) e (b), referente ao nanocompósito PE/ TiO_2 nanoesfera, observa-se que as cargas não estão bem dispersas ao longo de todo nanocompósito, pois o TiO_2 aglomera-se em algumas regiões da matriz polimérica.

Na Figura 22 (c) e (d), referente ao nanocompósito PE/ TiO_2 nanotubo observa-se a presença de alguns pontos pretos que podem ser vestígios de nanotubos. Para obtenção destas imagens, as amostras foram cortadas com espessura aproximada de 70 nm e como os nanotubos tem cerca de 150 nm de diâmetro e cerca de 3 microns de comprimento e são muito rígidos, acreditamos que ao cortar as amostras, os nanotubos foram cortados e/ou arrancados da matriz polimérica, justificando a não observação dos mesmos no formato de tubos e sim como pontos de formato definido. Um resultado interessante é a orientação das cadeias moleculares do polietileno, que resulta na formação de cristalitos.

Na Figura 22 (e) e (f), referente ao nanocompósito PE/ TiO_2 nanofita observa-se aglomerados de nanocargas, que indicam que as cargas não estão dispersas ao longo de todo nanocompósito.

Na Figura 22 (g) e (h), referente ao ocompósito PE/ TiO_2 microesfera observa-se que o TiO_2 aglomera-se em algumas regiões da matriz polimérica.

Tendo em vista os resultados observados nas análises de TGA, juntamente com os resultados observados nas análises de MET é possível dizer que, não somente a

concentração da carga influencia nas propriedades térmicas dos materiais, mas a dispersão das cargas também possui um importante papel.¹⁰⁰

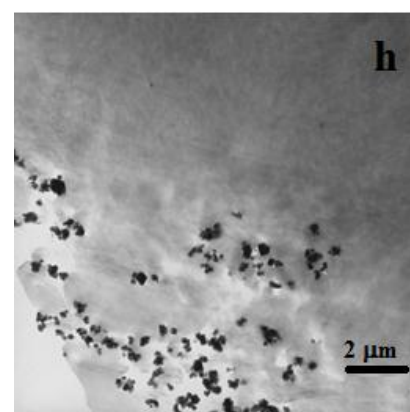
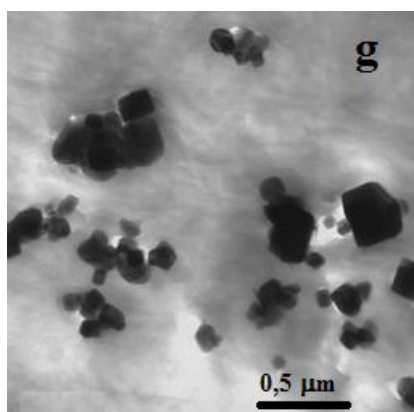
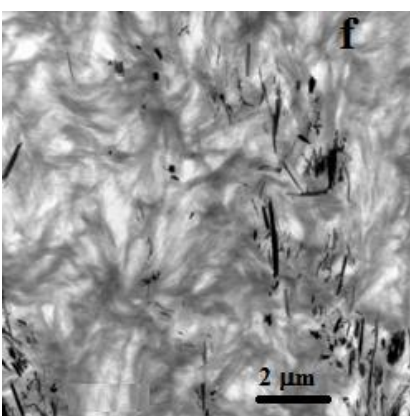
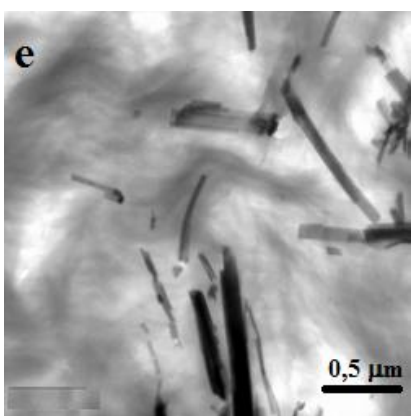
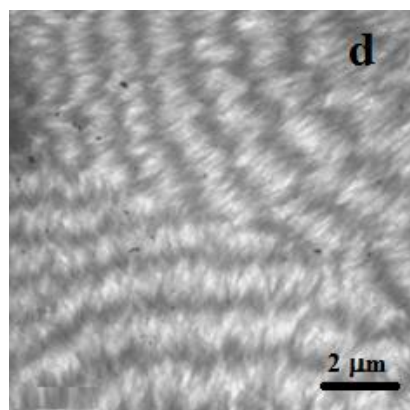
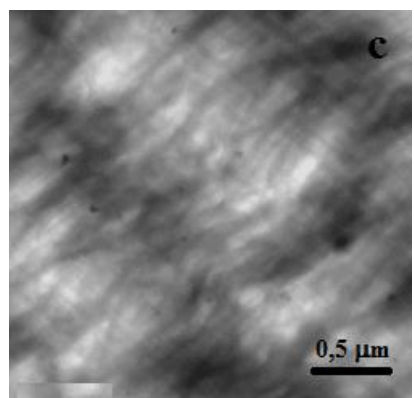
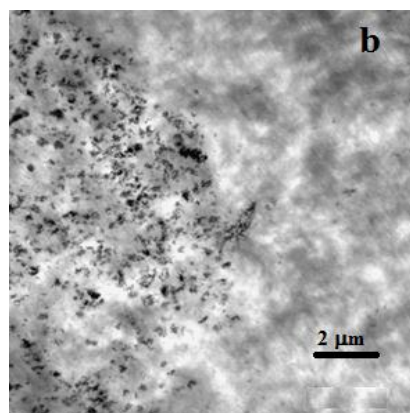
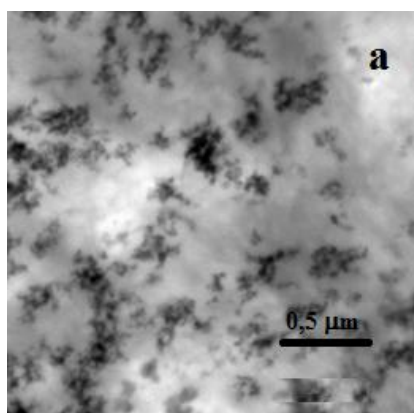


Figura 22: Imagem de MET dos nanocompósitos contendo 2% de (a) e (b) nanoesferas de TiO₂; (c) e (d) nanotubos de TiO₂; (e) e (f) nanofitas de TiO₂; e do compósito contendo 2% de (g) e (h) microesferas de TiO₂.

4.3.5. Propriedades Dinâmico-Mecânicas

Todos os materiais poliméricos apresentam um comportamento viscoelástico, ou seja, quando deformados, estes materiais poliméricos apresentam simultaneamente comportamento de materiais plásticos e elásticos. A análise dinâmico-mecânica fornece informações sobre o comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa.¹⁰¹ Os parâmetros dinâmico-mecânicos, como módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos materiais poliméricos são medidos por meio do processo de detecção de relaxação.

Esses processos de relaxação correspondem a transições em que ocorre um rearranjo molecular na cadeia polimérica. Normalmente, o polietileno apresenta três transições principais. Estas transições são chamadas de α , β e γ em ordem de diminuição da temperatura. A relaxação γ geralmente ocorre entre -110 e -150 °C. Essa relaxação corresponde à transição vítrea e está relacionada com o movimento dos segmentos de cadeia da fase amorfa da matriz polimérica. A relaxação β é vista apenas no polietileno de baixa densidade (PEBD) por volta de 0 °C e se refere à relaxação dos segmentos da cadeia e ramificações da fase amorfa, que têm movimentação limitada por efeitos estéricos. Logo, o PEAD não apresenta este pico porque não há ramificações nas suas cadeias poliméricas. A relaxação α , mostra um pico entre 50 e 120 °C e está associada com o movimento dos segmentos da cadeia que estão limitados pela vizinhança cristalina.^{102, 103, 104}

A dependência das propriedades dinâmico-mecânicas em relação à temperatura para o polietileno puro e para os nanocompósitos utilizando nanoesferas de TiO₂ como nanocarga está sendo mostrado nas Figuras 23 e 24.

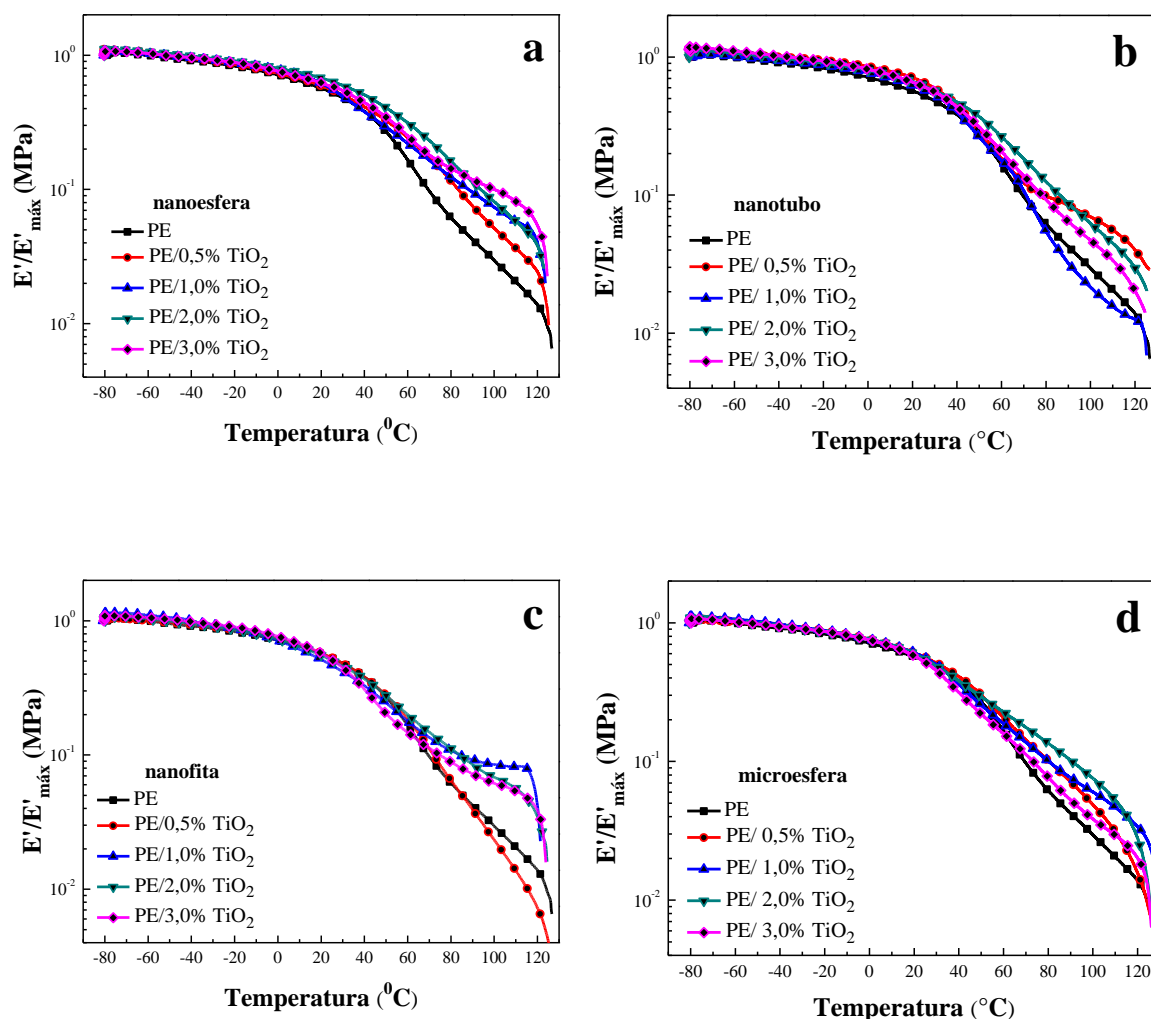


Figura 23: Variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura do polietileno, dos nanocompósitos de PE/TiO₂ (a) nanoesfera, (b) nanotubo, (c) nanofita e do compósito de PE/TiO₂ (d) microesfera.

A Figura 23 relaciona a variação do módulo de armazenamento do polietileno puro, dos nanocompósitos e do compósito com a temperatura. As curvas foram normalizadas para poder avaliar o perfil da transição vítrea. Nessa Figura é possível observar que não existe tendência nos valores do E' com relação à quantidade de TiO₂ na matriz polimérica. O que observa-se é uma diminuição do gradiente de queda do E' na transição vítrea com a adição do TiO₂ (nanoesfera e microesfera), um aumento do gradiente de queda do E' na transição vítrea com a adição de 1,0% TiO₂ (nanotubo) - o que podemos considerar como sendo uma anomalia associada à menor dispersão dos

nanotubos na matriz polimérica – e que com a adição de 0,5% de TiO_2 (nanofita) não houve variação do E' na região da transição vítrea.

Nota-se a estabilização do platô elastomérico para o nanocompósito PE/ TiO_2 (3,0% nanoesfera) na temperatura acima de 80 °C. A estabilização do platô sugere que um maior teor de TiO_2 (nanoesfera) resulta em menor mobilidade das cadeias próximo à zona terminal (fusão do material). Contudo, as amostras contendo nanofitas de TiO_2 nos teores de 1,0; 2,0 e 3,0% apresentaram a estabilização do platô elastomérico antes da zona terminal indicando, possivelmente, que a partir de 1,0% o incremento de dispersão é mais satisfatório se compararmos com o incremento das nanoesferas para as mesmas concentrações.

Não é possível observar tendência nos valores do módulo de armazenamento com o aumento do teor das nanocargas de TiO_2 , no entanto, observa-se um aumento de E' em relação à quantidade de TiO_2 microesferas.

Para comprovar que não há tendência no módulo de armazenamento, os valores de E' obtidos à 23 °C estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Módulo de armazenamento à 23 °C do PE puro e do PE/TiO₂

Entrada	Formato da carga	% TiO₂	E' (Mpa)
3	PE puro	-	212
4	nanoesfera	0,5	203
5	nanoesfera	1,0	213
6	nanoesfera	2,0	165
7	nanoesfera	3,0	108
8	nanotubo	0,5	211
9	nanotubo	1,0	284
10	nanotubo	2,0	213
11	nanotubo	3,0	207
12	nanofita	0,5	454
13	nanofita	1,0	186
14	nanofita	2,0	175
15	nanofita	3,0	201
16	microesfera	0,5	289
17	microesfera	1,0	214
18	microesfera	2,0	871
19	microesfera	3,0	301

Como E' é similar ao módulo elástico (ou rigidez estrutural), este resultado não indicou, a princípio, que as nanocargas não possuem um efeito reforçante na matriz polimérica, porém, a ordem de magnitude da medida do DMA leva em consideração o fator geométrico da amostra (segundo manual do equipamento) e esses resultados poderiam ser dependentes dessa questão uma vez que a homogeneidade e a espessura dos filmes podem influenciar no resultado.

O amortecimento mecânico fornece a razão entre o módulo de perda (contribuição viscosa) e o módulo de armazenamento (contribuição elástica). Isso indica quanto o material, com comportamento viscoelástico, está distante do comportamento puramente elástico. Os materiais com alto amortecimento são capazes de dissipar mais energia do que aquela usada para provocar a deformação. Se o material é puramente viscoso, ele possui amortecimento infinito, em outras palavras, ocorre a dissipação total da energia^{.81, 96}

Na Figura 24 é possível observar o comportamento da $\text{Tan } \delta$ do PE puro com os nanocompósitos e com o compósito em função da temperatura.

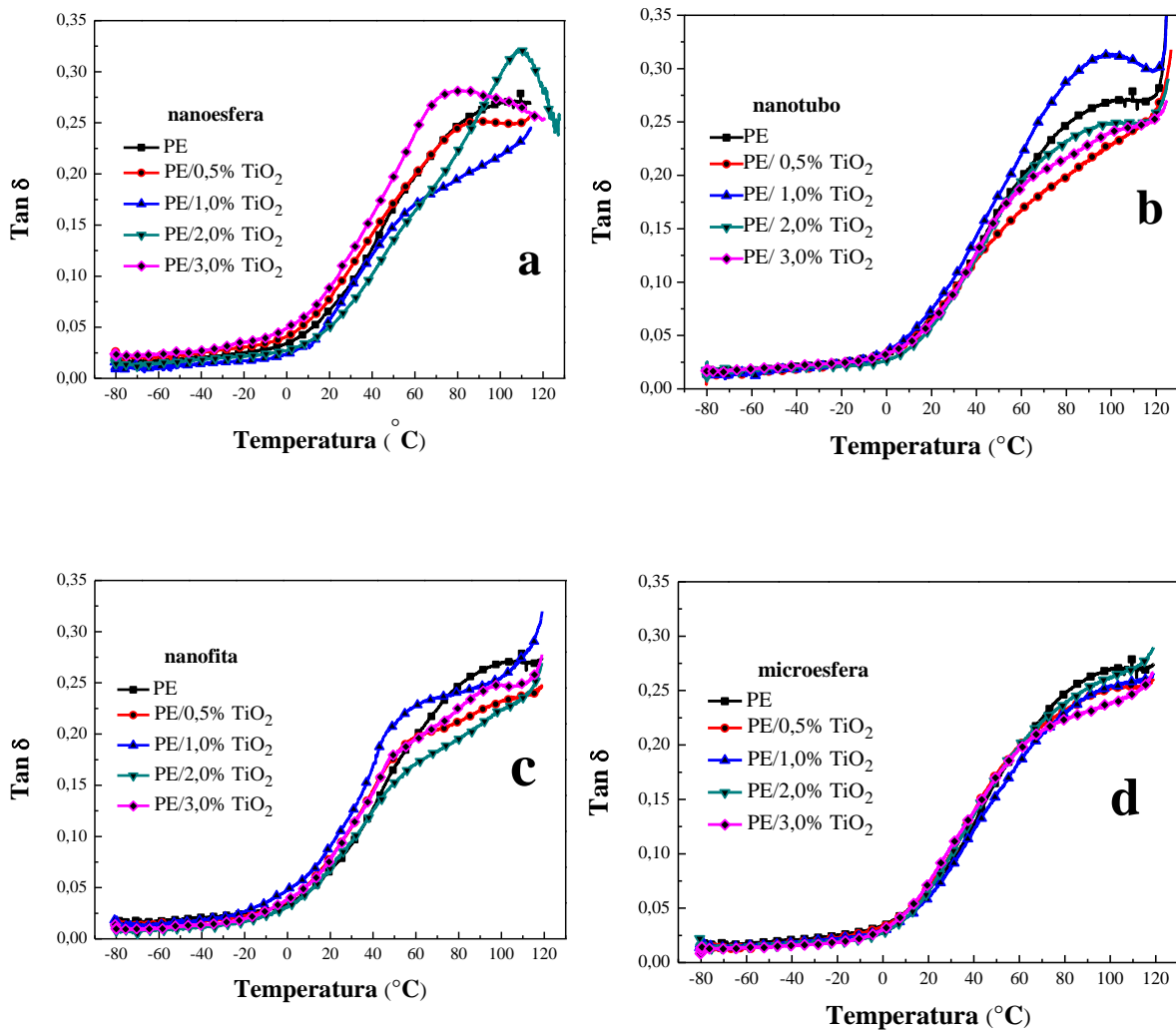


Figura 24: Variação da $\text{Tan } \delta$ do PE puro com os nanocompósitos de PE/ TiO_2 (a) nanoesfera; (b) nanotubo; (c) nanofita e com o compósito de PE/ TiO_2 (d) microesfera em função da temperatura.

Os baixos valores de $\text{Tan } \delta$ ($\sim 0,35$) podem ser atribuídos às boas interações entre a carga e o polímero.⁹⁶ A variação na transição vítrea demonstra que existe uma dependência dos fenômenos físicos, como por exemplo, a presença de redes cristalinas na matriz.

Na Figura 24 (a) é possível observar que não há variação significativa na $\text{Tan } \delta$ dos nanocompósitos com 0,5 e 1,0% de TiO_2 (nanoesfera) e que há uma redução da intensidade da curva com 1,0%. Com 2,0% ocorre um aumento e uma maior definição do pico de transição vítrea, que pode estar relacionado à estabilização do platô

elastomérico do módulo de perda. Com 3,0% ocorre o deslocamento da temperatura de transição vítrea (T_g) para temperaturas menores, o que implicaria em um aumento da mobilidade molecular, por consequência de um aumento no tamanho dos cristais. A presença de nanopartículas mais dispersas pode reduzir o tamanho dos cristais, facilitando a mobilidade local das cadeias, o que corrobora com o menor gradiente de queda do E' , que está associado à maior heterogeneidade da estrutura. Além disso, a maior mobilidade corrobora, também, com as modificações observadas na distância interplanar dos picos de difração de raio-x principalmente na distribuição das distâncias interlamelar e interface cristalina/amorfa que sugere maior mobilidade molecular na interface dos cristais.

Na Figura 24 (b) é possível observar que não há uma variação significativa na $\text{Tan } \delta$ dos nanocompósitos contendo nanotubos, entretanto, observa-se um aumento da intensidade da curva com 1,0% que pode estar relacionado com a anomalia apresentada no módulo de armazenamento. Com 0,5; 2,0 e 3,0% ocorre uma redução da intensidade do sinal da $\text{Tan } \delta$.

Na Figura 24 (c) é possível observar que houve uma redução na intensidade do sinal da $\text{Tan } \delta$ para todos os teores de TiO_2 (nanofita), porém a amostra contendo 1,0% apresentou um deslocamento da T_g para temperaturas menores, indicando que para esse teor de nanofita pode existir uma maior heterogeneidade na microestrutura do polímero.

Na Figura 24 (d) é possível observar que não há uma variação significativa da $\text{Tan } \delta$ dos compósitos contendo microesferas de TiO_2 , entretanto, observa-se uma diminuição da intensidade da curva com a adição de TiO_2 .

4.4.FOTODEGRADAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Com o objetivo de avaliar o efeito das nanocargas de TiO_2 na estabilidade estrutural do polietileno, os nanocompositos e o compósito foram expostos luz, simulando a irradiação solar que um material seria exposto em um aterro. A estrutura e morfologia das amostras foram avaliadas através de análises de espectrometria de infravermelho (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quantificou-se ainda a evolução do dióxido de carbono (CO_2) com o tempo de exposição à luz.

4.4.1. Análise Estrutural por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

4.4.1.1. Caracterização do PEAD

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) obtida pelo modo de ATR foi utilizada para monitorar as modificações estruturais no polietileno e nos nanocompósitos antes e após a irradiação solar. A Figura 25 mostra o espectro de infravermelho do filme de PE antes e após 10, 20 e 30 dias de exposição.

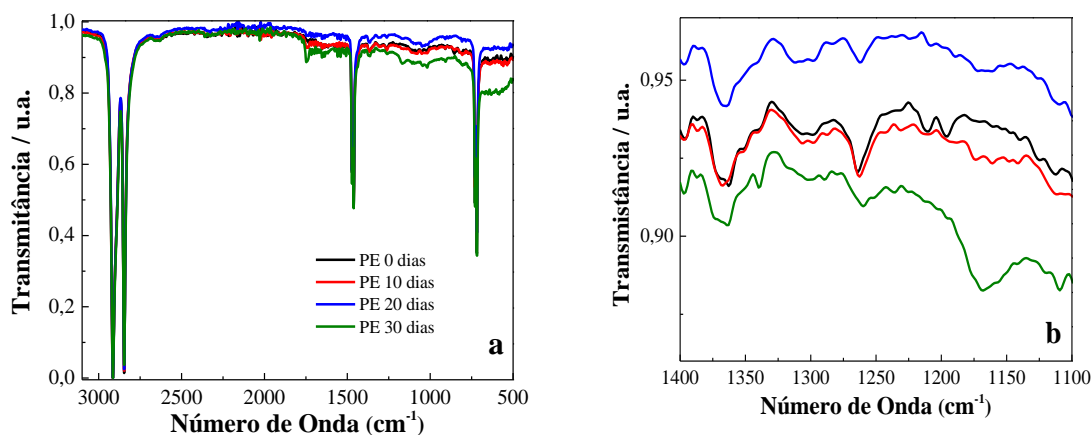


Figura 25: Espectro de infravermelho do filme de PE.

É possível observar os modos de vibração característicos do PE em 2912 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} , característicos do estiramento axial da ligação C–H; 1471 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} , referentes ao estiramento “bending” da ligação C–H; e 729 cm^{-1} e 718 cm^{-1} relativos ao estiramento “rocking” da ligação C–H.¹⁰⁵ O PE também apresenta modos de vibração característicos da ligação C–C na região entre 1250 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , entretanto, essas bandas não são observadas na Figura 25 devido à simetria da cadeia polimérica do PE, que acaba por induzir modos simétricos de vibração C–H.¹⁰⁶ Em outras palavras, a ligação C–C será observada somente em polímeros que apresentam uma assimetria da cadeia, como o polipropileno e o poliestireno, ou em polímeros que apresentem uma estrutura simétrica com grupos pesados, como é o caso do politetrafluoretileno (Teflon).¹⁰⁷

Sutherland e colaboradores¹⁰⁸ obtiveram os espectros de infravermelho do polietileno em diferentes temperaturas (temperatura ambiente, temperatura de fusão do PE e $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ acima da temperatura de fusão). Dessa forma foi possível avaliar o surgimento e o desaparecimento de algumas bandas de acordo com a cristalinidade do

polietileno. Os autores notaram que o pico único em 1375 cm^{-1} , observado no PE à temperatura ambiente (cristalino), se desdobra em três picos (1375 , 1369 , 1353 cm^{-1}) quando analisados na temperatura de fusão e acima dela, ou seja, nas temperaturas onde o material é amorfo o pico se desdobra em três. Os autores também observaram o surgimento de uma banda em 1303 cm^{-1} no material fundido (amorfo) e a ausência desta banda no material cristalino. Esta banda foi atribuída à configuração desordenada da cadeia polimérica.

Nas regiões cristalinas do polietileno, cuja estrutura é conhecida a partir de estudos de difração de raios-X, a cadeia está configurada no plano na forma de zig-zag. Já nas regiões amorfas, que podem constituir até metade da amostra, a configuração da cadeia é essencialmente aleatória restringida apenas pela conservação dos ângulos de ligação e das distâncias.¹⁰⁸

As amostras de PE/TiO₂ com os diferentes formatos de carga nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 % foram estudadas através do FTIR, entretanto, serão apresentados aqui somente os espectros dos nanocompósitos e do compósito contendo 2,0 % de carga na matriz polimérica. As Figuras 26, 27, 28 e 29 apresentam os resultados de infravermelho obtidos para os diferentes formatos de TiO₂.

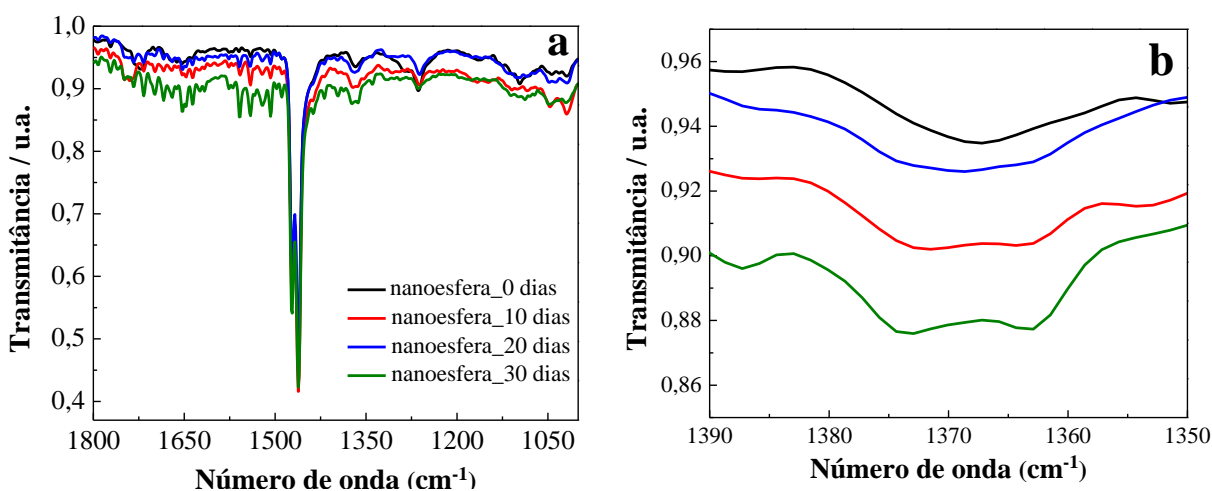


Figura 26: Espectros de infravermelho do filme de PE/TiO₂ nanoesfera antes e após a exposição solar.

Na Figura 26 (a) é possível observar os picos referentes ao estiramento “bending” da ligação C–H do PE em 1471 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} . Não é possível observar,

claramente, o surgimento de uma banda em 1750 cm^{-1} , referente à ligação C=O com o tempo de exposição solar. O surgimento do grupo carbonila é um dos indícios da fotodegradação do PE, como será mostrado posteriormente nas Figuras 29 e 30. Apesar de não ser possível identificar o surgimento deste pico no nanocompósito de PE/TiO₂ nanoesfera, a capacidade de fotodegradação das nanoesferas de TiO₂ pode ser observada através do pico em 1368 cm^{-1} (Figura 26 (b)) encontrado na amostra sem exposição solar, que se desdobra em dois picos em ~ 1375 e 1363 cm^{-1} , o que está de acordo com os modos vibracionais encontrados por Sutherland e colaboradores,¹⁰⁸ onde foi observado um pico forte em 1375 cm^{-1} e um ombro em 1369 cm^{-1} para amostras policristalinas na temperatura ambiente e a ausência de picos em 1353 cm^{-1} .

Os resultados sugerem que o surgimento de picos que indicam o estado cristalino do polietileno seja um indicativo de fotodegradação do material. A explicação para este processo se dá através da formação de radicais devido ao comportamento fotocatalítico do TiO₂, estes radicais atacam preferencialmente a fase amorfa do PE, aumentando a proporção da fase cristalina.

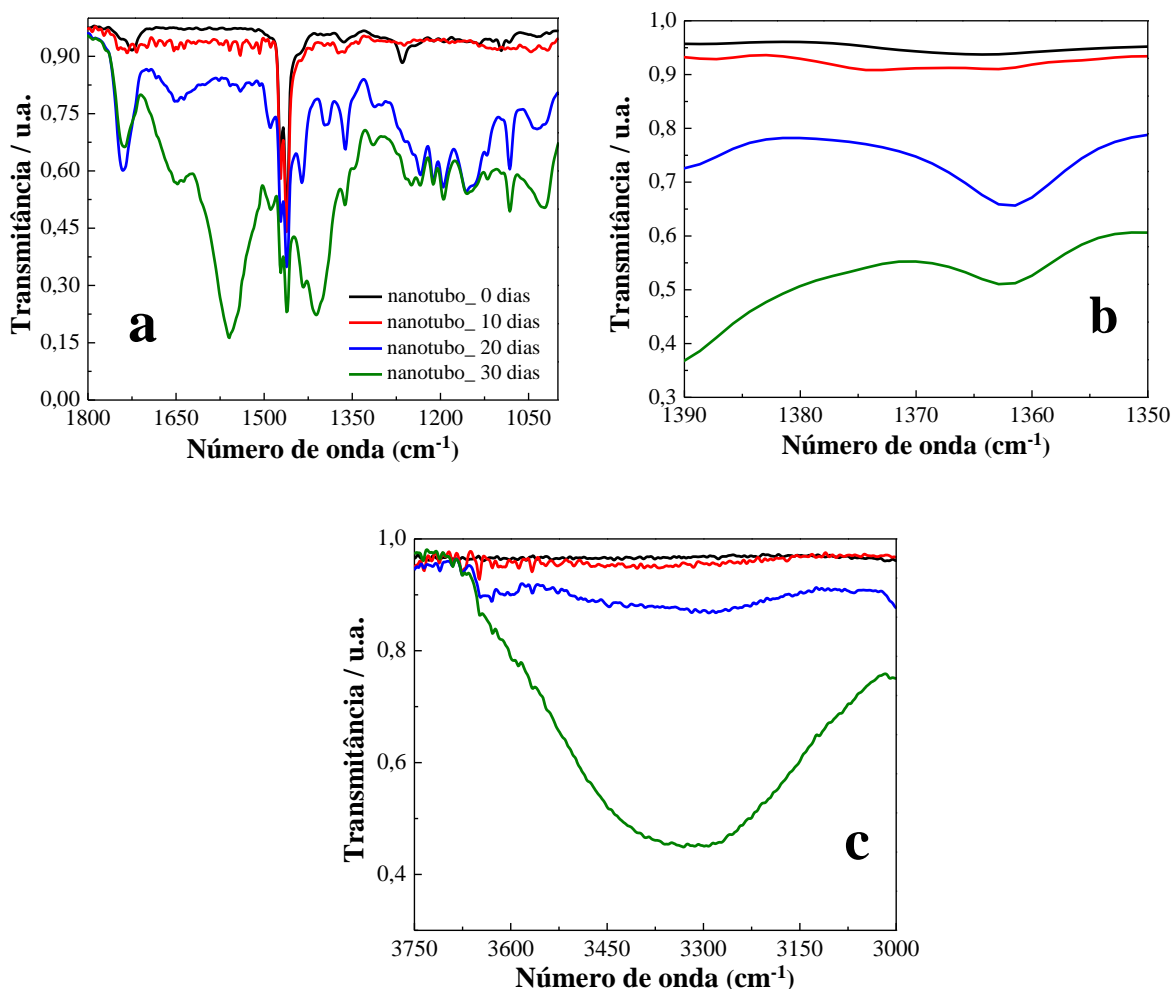


Figura 27: Espectros de infravermelho do filme de PE/TiO₂ nanotubo antes e após a exposição solar.

Na Figura 27 (a), além dos picos padrões referentes a ligação C–H observados para todas as amostras, é possível observar o surgimento da banda em $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$, a partir de 20 dias de exposição solar, referente à carbonila que está sendo formada pelo processo de fotodegradação da amostra. Ainda, é possível observar o surgimento da banda em $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ referente à carbonila. Entretanto, a intensidade deste pico não é tão grande quanto a intensidade observada no nanocompósito contendo TiO₂ nanotubos. Na Figura 27 (b) é possível notar o surgimento de um pico em $\sim 1362\text{ cm}^{-1}$ a partir de 20 dias de exposição solar. Ainda, observa-se o aumento na intensidade pico em $\sim 1362\text{ cm}^{-1}$. Outro indicativo de degradação é o surgimento da banda em 3300 cm^{-1} , observado

na Figura 27 (c), referente à formação do radical hidroxila. O surgimento desses radicais, C=O e O-H, na cadeia do polietileno são apresentados na Figura 30.

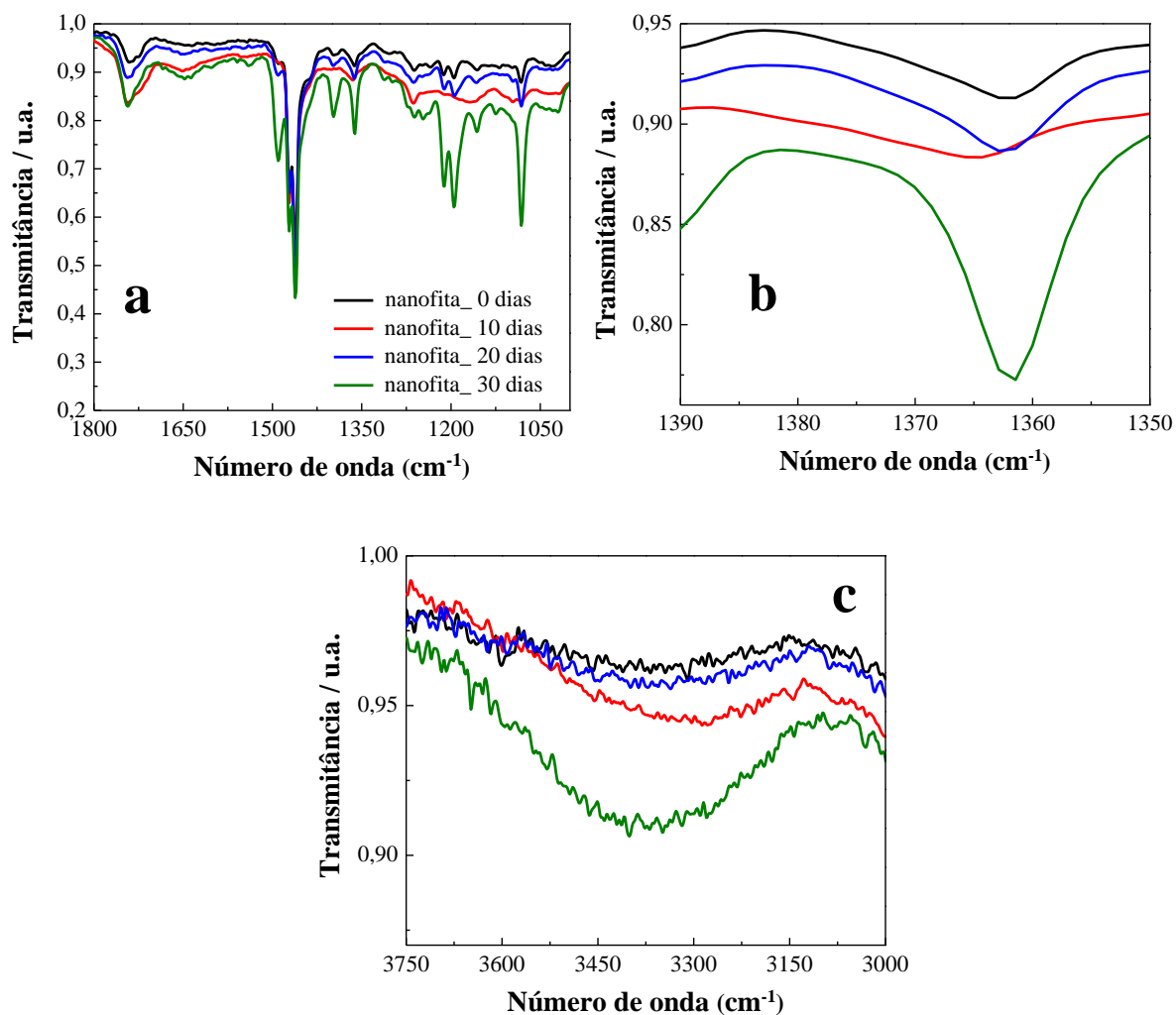


Figura 28: Espectros de infravermelho do filme de PE/TiO₂ nanofita antes e após a exposição solar.

Na Figura 28 (c), observamos outro indicativo de fotodegradação, que é o surgimento da banda em 3300 cm⁻¹, referente à formação do radical hidroxila.

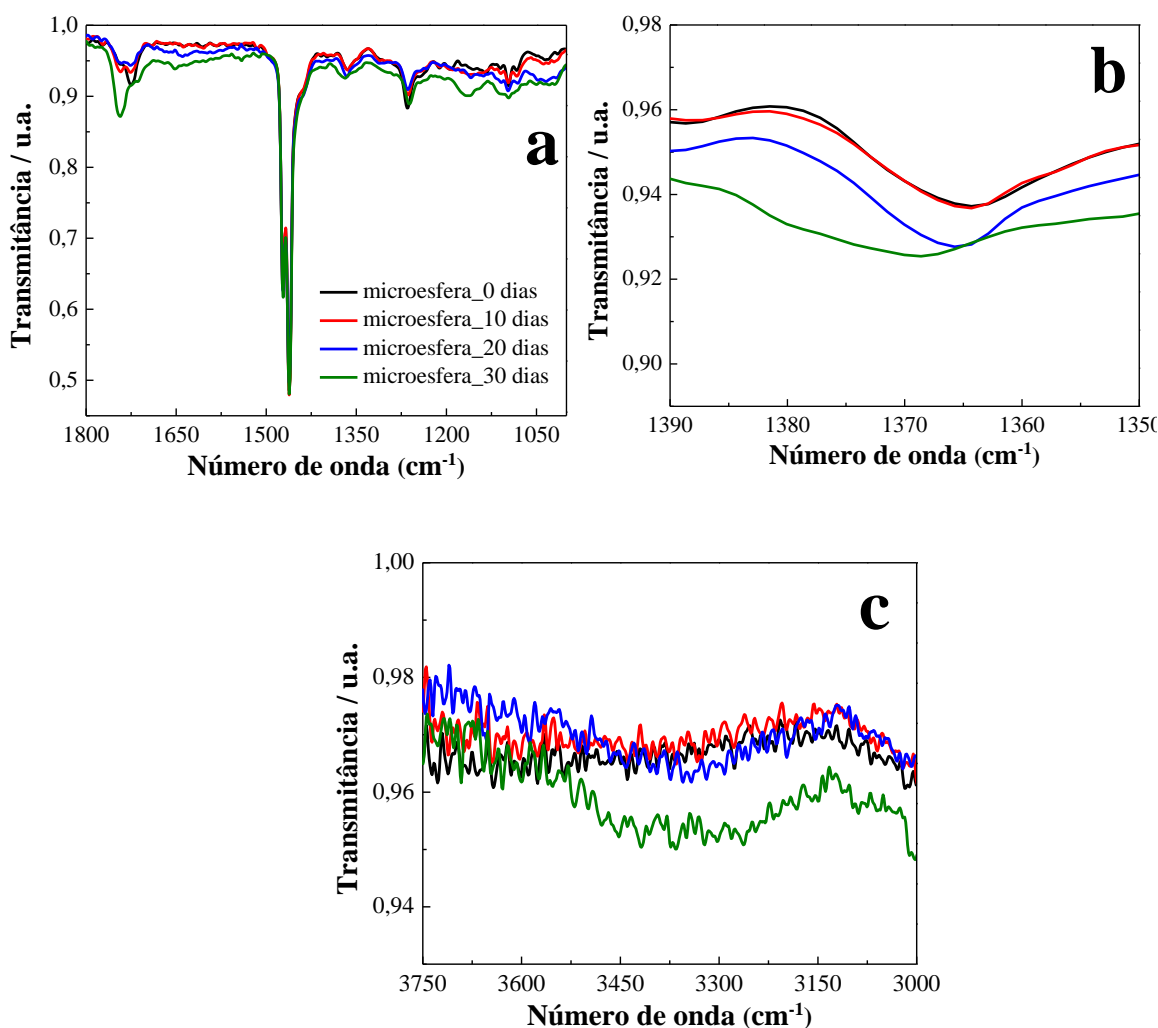


Figura 29: Espectros de infravermelho do filme de PE/TiO₂ microesfera antes e após a exposição solar.

Na Figura 29 (a) também é possível observar o surgimento da banda em ~ 1750 cm^{-1} à ligação C=O, com uma menor intensidade do que observada para os casos anteriores (nanotubos e nanofitas). Na Figura 29 (b) é possível notar o alargamento da banda em ~ 1362 cm^{-1} . Na Figura 29 (c) também é possível notar a banda referente à formação do radical hidroxila, sendo este, um indicativo de que as microesferas de TiO₂ também tem a capacidade de fotodegradar o PE.

A formação de grupos carbonila no PE, após irradiação UV foi previamente descrita na literatura.^{76, 109} O processo de fotodegradação de compósitos de PE contendo TiO₂, tem início com geração de um par elétron-buraco no TiO₂ fotoexcitado. A água na superfície do TiO₂ doa elétrons para os buracos da banda de valência gerando radicais hidroxila e as moléculas de O₂ recebem elétrons da banda de condução do TiO₂ gerando

espécies ativas de oxigênio, que voltam a reagir com água e formam radicais HOO*, como mostrado na Figura 30.

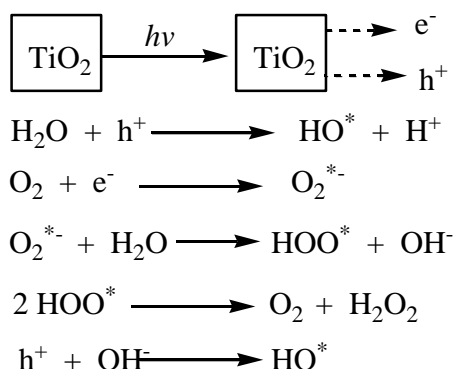


Figura 30: Formação dos radicais responsáveis pela degradação do PE/TiO₂.⁹

De acordo com a literatura^{7,9} a reação de fotodegradação do polietileno sob irradiação ultravioleta ocorre via absorção direta de fótons pela macromolécula do PE criando alguns estados excitados, que promovem a cisão da cadeia, ramificações cruzadas e reações de oxidação.¹¹⁰ Os filmes contendo TiO₂ apresentaram maior fotodegradação do que a amostra PE puro. Para os filmes de PE/TiO₂, a degradação fotocatalítica é a reação principal, mas no caso do filme de PE puro, o mecanismo de fotodegradação é um pouco diferente. O mecanismo de fotodegradação do PE/TiO₂ é descrito abaixo (Figura 31).

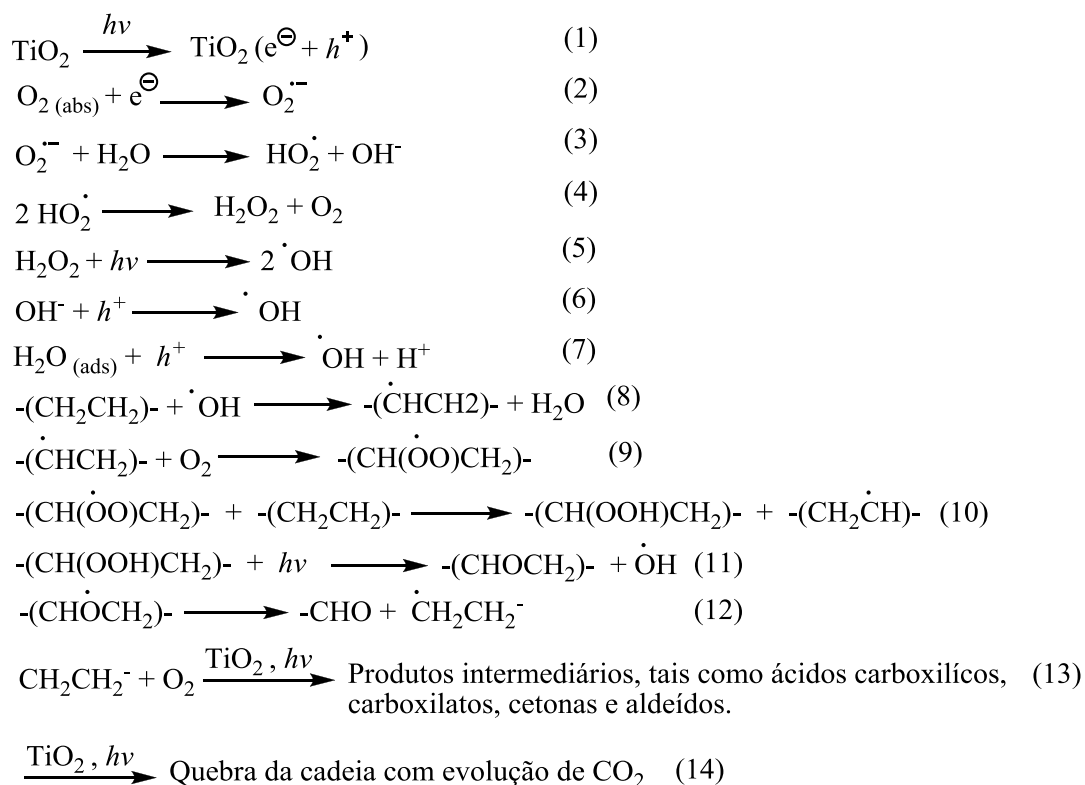


Figura 31: Mecanismo de fotodegradação do PE/TiO₂.⁷⁵

Como mostrado anteriormente, através da Figura 30, as partículas de TiO₂, ao absorverem luz UV ($\lambda < 387$ nm) geram pares elétrons-buracos que dão início ao processo de fotodegradação (Eq. 1). As reações subsequentes com O₂ originam várias espécies ativas de oxigênio, tais como HO[·], O₂^{·-}, HO₂[·] (Eqs. 2 - 7), das quais HO[·] é o oxidante mais importante da oxidação fotocatalítica.¹¹¹ As espécies ativas de oxigênio descritas acima iniciam a reação de degradação, atacando cadeias poliméricas vizinhas (Eq. 8). O processo de degradação se estende espacialmente pelo interior da matriz polimérica por meio da difusão das espécies reativas de oxigênio. Uma vez que os radicais centrados em carbono são introduzidos na cadeia do polímero, as suas sucessivas reações levam à clivagem da cadeia com a incorporação do oxigênio e espécies contendo grupos carbonil e carboxil são produzidos (Eqs. 9 - 12). Estes intermediários podem ser, posteriormente, oxidados fotocataliticamente à CO₂ e H₂O com o auxílio das espécies de oxigênio ativas.

4.4.2. Evolução do Dióxido de Carbono durante Fotodegradação

Através de análises de cromatografia gasosa foi possível monitorar a quantidade de CO_2 produzida durante a fotodegradação. A formação de CO_2 na amostra PE puro e resultado de um processo de fotólise, onde uma espécie absorve luz e se a energia da luz incidente for maior que a energia da ligação química, ocorrerá uma quebra homolítica, gerando a formação de radicais altamente reativos. Contudo, o CO_2 gerado nos nanocompósitos PE/ TiO_2 é produzido, não só a partir da fotólise, mas principalmente devido a degradação fotocatalítica, promovido pelo TiO_2 . A Figura 32 mostra as variações da concentração de CO_2 para os diferentes nanocompósitos e para o compósito contendo TiO_2 nas proporções 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 %).

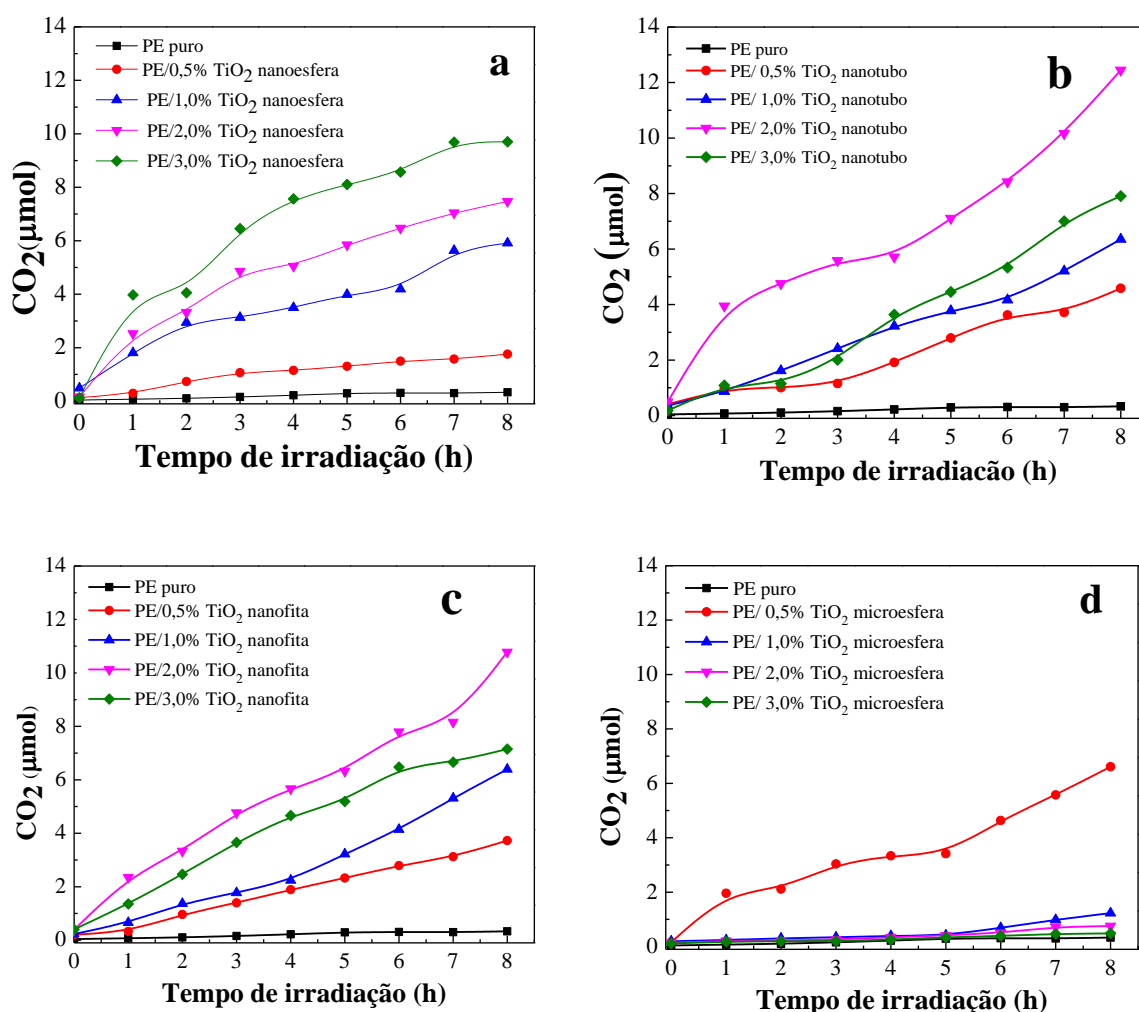


Figura 32: Variação da concentração de CO_2 para o PE puro em comparação com os: (a) nanocompósitos PE/ TiO_2 nanoesfera; (b) nanocompósitos PE/ TiO_2 nanotubo; (c) nanocompósitos PE/ TiO_2 nanofita; (d) compósitos PE/ TiO_2 microsfera com o tempo de irradiação.

Observa-se que a concentração de CO₂ para o filme de PE puro aumentou de forma lenta com o tempo de irradiação e estabilizou após 5 h de irradiação, enquanto que para os filmes de PE/TiO₂ o aumento foi contínuo. A quantidade de CO₂ produzida pelas amostras de nanocompósitos foi sempre maior do que pela amostra de PE puro.

Entre os diferentes formatos e tamanhos do TiO₂ é possível observar que os nanotubos de TiO₂, na concentração de 2%, é mais eficiente na produção de CO₂, e por consequência, mais eficiente na fotodegradação do polietileno, do que em outras concentrações e formatos. Observa-se que há um aumento gradativo na produção de CO₂ até 2% e uma posterior queda de para concentrações maiores. O mesmo efeito foi observado para os nanocompósitos contendo nanofitas de TiO₂. Contudo, para nanoesferas observa-se um aumento contínuo na produção de CO₂ com o aumento da concentração. Entretanto, a produção não é tão grande quanto para os nanotubos e nanofitas. No caso das microesferas de TiO₂, observa-se um aumento na produção de CO₂ somente para concentração de 0,5 % de TiO₂ no PE e a uma diminuição para maiores concentrações. Considerando o tamanho e a concentração de TiO₂, os resultados sugerem que esta diminuição pode estar relacionada com o aumento dos efeitos de espalhamento de luz, opacidade e agregação de partículas, reduzindo assim a atividade fotocatalítica.¹¹² As microesferas de TiO₂ são muito maiores do que as nanocargas, por isso o teor de 0,5% de TiO₂ na matriz apresenta o máximo de produção de CO₂, enquanto que, para as nanocargas, quantidades maiores continuam apresentando uma boa eficiência.

A Figura 33 mostra uma comparação entre a quantidade de CO₂ produzido nos diferentes nanocompósitos. Ao compararmos a quantidade de CO₂ produzido, nota-se que os nanotubos são mais eficientes na fotodegradação do que os demais formatos estudados. Baseando-se no mecanismo proposto para fotodegradação do PE/TiO₂, uma sugestão para explicar este comportamento é que os nanotubos absorvem uma porção maior do espectro do que as nanofitas e as nanoesferas de TiO₂. Esta propriedade levaria a um aumento relativo do número de pares elétron-buraco e consequentemente na quantidade de radicais formados de acordo com o mecanismo descrito na Figura 30. Contudo, para confirmar esta suposição seria necessário se conhecer a energia de gap do TiO₂ nos diferentes formatos.

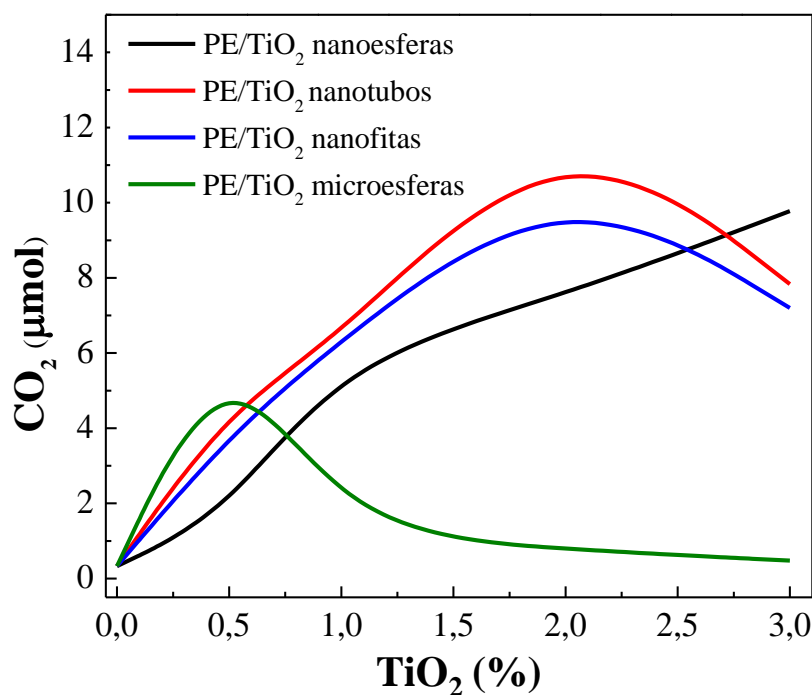


Figura 33: Produção máxima de CO₂ por cada formato de TiO₂ no tempo máximo de exposição UV (8 horas).

4.4.3. Monitoramento da fotodegradação através de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das análises de MEV foi possível avaliar o efeito do TiO₂ na morfologia dos filmes de nanocompositos, após a fotodegradação. Para este estudo foram analisadas amostras contendo 2% de TiO₂, foram obtidas micrografias dos filmes antes e após exposição à luz solar por um período equivalente a 30 dias (Figura 34).

Como pode ser observado, somente os nanocompósitos contendo nanotubo e nanofita de TiO₂ apresentaram uma mudança significativa na morfologia. Este resultado está de acordo com as medidas de evolução de CO₂. Para PE/TiO₂ nanoesfera e no PE/TiO₂ microesfera, as mudanças não foram muito significativas e para PE puro, não se observa alteração na morfologia.

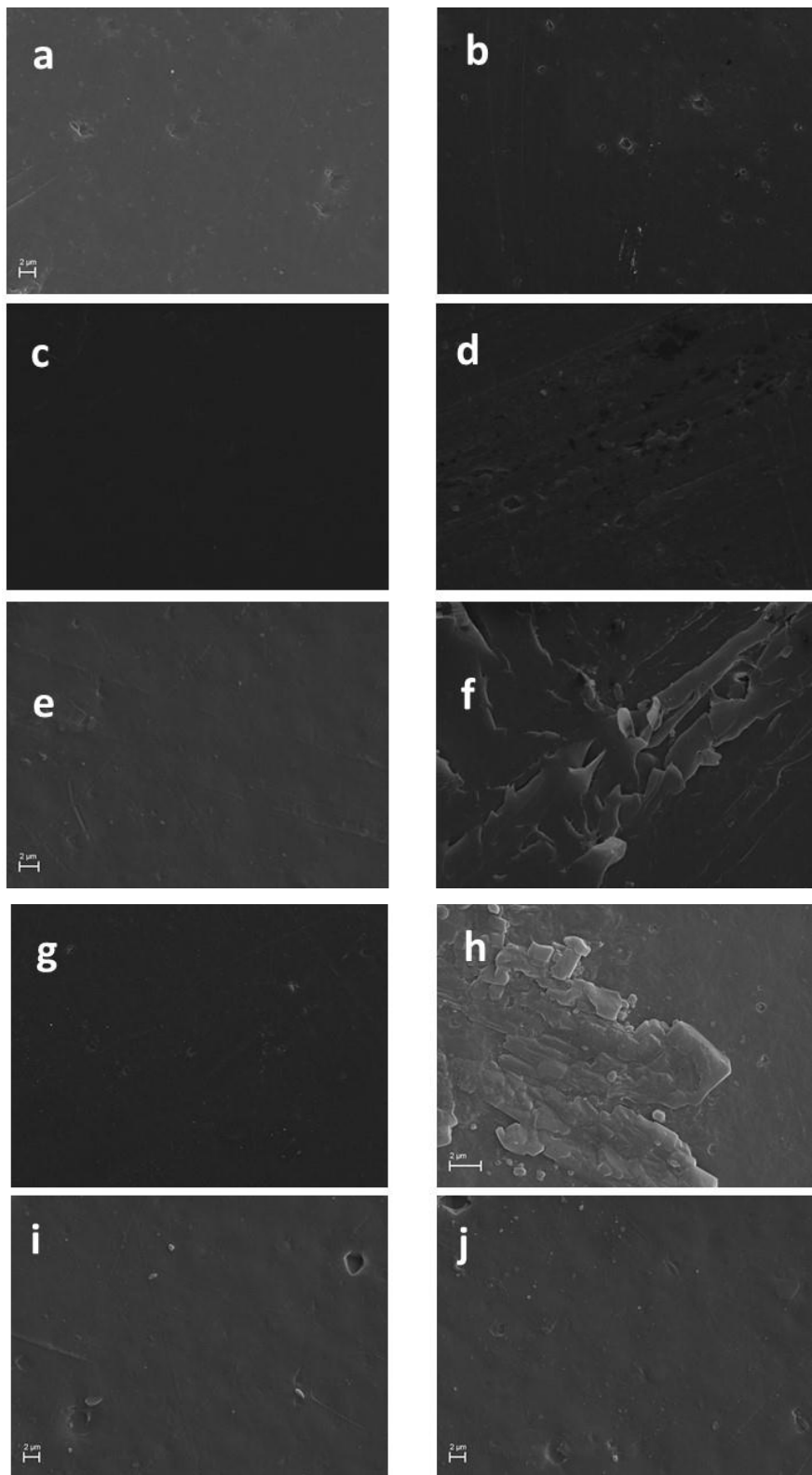


Figura 34: Imagens de MEV das amostras de (a) PE puro antes e (b) após fotodegradação; (c) PE/TiO₂ nanoesfera antes e (d) PE/TiO₂ após fotodegradação; (e) PE/TiO₂ nanotubo antes e (f) PE/TiO₂ nanotubo após fotodegradação; (g) PE/TiO₂ nanofita antes e (h) PE/TiO₂ nanofita e após fotodegradação;(i) PE/TiO₂ microesfera antes e (d) PE/TiO₂ microesfera após fotodegradação.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi mostrado que nanotubos e nanofitas de TiO_2 com formato e tamanho controlados podem ser eficientemente sintetizados através de rotas relativamente simples. Estas partículas podem ser utilizadas para a obtenção de nanocompósitos através da polimerização in situ, utilizando-se o sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. As análises de GPC indicaram que os polietilenos sintetizados apresentam uma polidispersão (M_n/M_w) de aproximadamente 2,0, que é um valor esperado para um catalisador metalocênico. Embora tenha sido observado uma queda na atividade catalítica dos nanocompósitos que utilizaram nanoesferas de TiO_2 , de acordo com os resultados não parece haver uma dependência clara da atividade com o formato da partícula.

Através dos resultados podemos concluir que a temperatura de fusão, a cristalinidade, a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas dos materiais não dependem da concentração de TiO_2 . Contudo, há que se considerar a distribuição não homogênea das partículas na matriz polimérica, que pode ser responsável pela não influência das cargas nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos e do compósito.

Análises de DMA demonstraram que todos os materiais poliméricos produzidos apresentaram, simultaneamente, comportamento plástico e elástico. Embora a presença do TiO_2 afete o módulo de armazenamento das amostras, não foi observado dependência com a concentração. Não houve variação significativa na $\text{Tan } \delta$ dos nanocompósitos. Os baixos valores, em torno de 0,35 podem ser atribuídos às boas interações entre a carga e o polímero.

Embora não tenha sido possível observar um efeito significativo do TiO_2 nas propriedades mecânicas do polietileno, através de experimentos de fotodegradação foi possível observar uma grande influência da carga inorgânica na degradação do material. Este resultado é atribuído ao efeito fotocatalítico do TiO_2 . Ainda, foi observado que nanotubos são mais eficientes na fotodegradação da matriz polimérica do polietileno do que os outros formatos de TiO_2 . Nós sugerimos que este resultado está relacionado ao maior espalhamento de luz destas amostras.

Como conclusão final, neste trabalho foi obtido um material que mantém as propriedades mecânicas do PE, mas que apresentam um tempo de vida muito menor,

devido a fotodegradação catalisada pelo TiO_2 . Portanto, este material tem potencial para aplicação na indústria de embalagens.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. van Grieken, R.; Serrano, D. P.; Aguado, J.; García R.; Rojo, C. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2001**, *58*, 127.
2. Kumar, S; Panda, A. K.; Singh, R. K., *Resour. Conserv. Recycl.*, **2011**, *55*, 893.
3. Singh, G; Kaur N; Bhunia H.; Bajpai, P. K.; Mandal, U. K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 1993.
4. Roy, P.K.; Hakkarainen, M; Varma, I. K.; Albertsson, A. C.; *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, *45*, 4217.
5. Newnham, R. E. *Annu. ReV. Mater. Sci.* **1986**, *16*, 47.
6. Witschnigg, A.; Laske, S.; Kracalik, M.; Holzer, C.; *Polym. Eng. Sci.*, **2012**, *52* (5), 1155.
7. (a) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 69. (b) Yu, J. G.; Yu, H. G.; Cheng, B.; Zhao, X. J.; Yu, J. C.; Ho, W. K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13871.
8. Zan, L.; Tian, L. H.; Liu, Z. S.; Peng, Z. H. *Appl. Catal. A*, **2004**, *264*, 237.
9. Zan L.; Fa W. J.; Wang S. L. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1681
10. Dang, Z.; Wu, J.; Fan, L.; Nan, C. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376*, 389.
11. (a) Parvatikar, N.; Ambika Prasad, M. V. N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 1403. (b) Badheka, P.; Magadala, V.; Gopi Devaraju, N.; Lee, B. I.; Kim, E. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 2815. (c) Schroeder, R.; Majewski, L.; Grell, M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1535. (d) Bai, Y.; Cheng, Z.; Bharti, V.; Xu, H.; Zhang, Q. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3804.
12. (a) He, A.; Wang, L.; Li, J.; Dong, J.; Han, C. C. *Polymer* **2006**, *47*, 1767. (b) Ginzburg, V. V.; Myers, K.; Malowinski, S.; Cieslinski, R.; Elwell, M.; Bernius, M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3901. (c) Mizutani, T.; Arai, K.; Miyamoto, M.; Kimura, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 659. (d) Murugaraj, P.; Mainwaring, D.; Mora-Huertas, N. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 054304/1-6.
13. (a) Lu, J.; Moon, K. S.; Xu, J.; Wong, C. P. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1543. (b) Yogo, T.; Yamamoto, T.; Sakamoto, W.; Hirano, S. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 3290.
14. Guo, N.; DiBenedetto, S. A.; Kwon, D.; Wang, L.; Russell, M. T.; Lanagan, M. T.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 766.

-
15. Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, United States of America, **1986**, 6, 383.
 16. Tait, P. J. T., *Comprehensive Polymer Science – The synthesis, characterization, reactions and applications of polymer*, Pergamon Press Inc., United King, **1989**, 4, 1-22, 533.
 17. Boor Jr., J., *Ziegler-Natta Catalyst and Polymerizations*, Academic Press Inc., New York, **1979**.
 18. Seymour, R. B., Cheng, T., *Advance in Polyolefins*, Plenum Press, New York, **1985**.
 19. Batistini, A., *Macromol. Symp.*, **1995**, 100, 137.
 20. Oro, L. A., Sola, E., *Fundamentos Y Aplicaciones de La Catálisis Homogénea*, INO Reproducciones S.A., Zaragoza, **2000**, 92.
 21. Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., de Santa Maria, L. C., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2003**, 13, 1.
 22. Pereira, R. A., Mano, E. B., Dias, M. L., Acordi, E. B., *Polym. Bull.*, **1997**, 38, 707.
 23. Li, K. T., Dai, C. L., Li, C. Y., *Polym. Bull.*, **2010**, 64, 749.
 24. Domininghaus, H., *Plastics for Engineers: materials, properties, applications*, Hanser, Munich, 1993, 24.
 25. Silva, A.L.N., Rocha, M.C.G., Lopes, L., Chagas, B. S., Coutinho, F.M.B. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 81, 3530.
 26. Cowie, J.M.G., *Polymer: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Intertext Books, London, **1993**.
 27. Fim, F. C., *Novo Catalisador de Zircônio para Polimerização de Olefinas*, UFRGS, Dissertação (Mestrado em Química), **2007**.
 28. Mark, H. M., Bikales, N. M., Overberg, C. G., Menges, G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John-Wiley & Sons, New York, **1986**.
 29. Pluta, M., Alexandre, M., Blacher, S., Dubois, P., Jermoe, R., *Polymer*, **2001**, 42, 9293.
 30. Site: <http://webmineral.com> – acessado em 17/03/2013.
 31. Moore Jr., E. P., *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Hanser Publishers, Munich, **1996**.
 32. Zhuang, W., Liu, J., Zhang, J.H., Hu, B.X., Shen, J., *Polym. Compos.*, **2009**, 30, 1074.

-
33. Yin, Y., Alivisatos, A. P., *Nature*, **2005**, 437, 664.
 34. Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M. A., *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1025.
 35. Chen, X., Mao, S. S., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2891.
 36. Fujishima, A., Honda, K., *Nature*, **1972**, 37, 238.
 37. Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A., *J. Photochem. Photobiol. C*, **2000**, 1, 1.
 38. Grätzel, M., *Nature*, **2001**, 414, 338.
 39. Hagfeldt, A., Grätzel, M., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49.
 40. Pereira, J. C., *Estudo do Comportamento de Nanopartículas de Dióxido de Titânio em Diferentes Suspensões*, Universidade Nova de Lisboa, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), **2010**.
 41. Balzaretto, N. M., Pohlmann, A. R., Petter, C. O., Guterres, S. S., *Tópicos de Nanociência e Nanotecnologia*, Editora UFRGS, Porto Alegre, **2008**, 217.
 42. Ou, Y., Yang, F., Yu, Z. Z., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1998**, 36, 789.
 43. Zhu, J., Uhl, F. M., Morgan, A. B., Wilkie, C. A., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4649.
 44. Fogg, D. E., Radzilowski, L. H., Dubbousi, B. O., Scrock, R. R., Thomas, E. L., Bawendi, M. G., *Macromolecules*, **1997**, 30, 8443
 45. Morais, P. C. Morais, Azevedo, R. B., Rabelo, D., Lima, E. C. D., *Chem. Matter.*, **2003**, 15, 3
 46. Du, H., Cao, Y., Bai, Y., Zang, P., Qian, X., Wang, D., Li, T., Tang, X. J., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 232.
 47. Mallick, P.K., Zhou, Y., *J. Mat. Sci.* **2003**, 38, 3183.
 48. Lloyd, S.M., Lave, L.B., *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 3458.
 49. Nawang, R., Danjaji, I. D., Ishiaku, U. S., Ismail, H., Ishak, Z. A. M., *Polym. Test.*, **2001**, 20, 167.
 50. Verbeek, C. J. R., *Mater. Lett.*, **2002**, 52, 453.
 51. Rossi, G. B., Beaucage, G., Dang, T. D., Vaia, R. A., *Nano Lett.* **2002**, 4, 319.
 52. Sreekumar, P. A., Mamdouh, A. A., De, S. K., *J. Compos. Mater.*, **2012**, 46(25) 3181.
 53. Fim, F. C., Guterres, J. M., Basso, N. R. S., Galland, G. B., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48 (3), 692.
 54. He, A., Wang, L., Li, J., Dong, J., Han, C. C., *Polymer*, **2006**, 47 (6), 1767.
 55. Halbach, T. S., Mülhaupt, R., *Polymer*, **2008**, 48, 867.
 56. Haung, Y., Zhang, Y. Q., Hua, Y. Q., *J. Mater. Sci. Lett.*, **2003**, 22, 997.

-
57. Bodaghi, H., Mostofi, Y., Oromiehie, A., Zamani, Z., Ghanbarzadeh, B., Costa, C., Conte, A., Del Nobile, M. A., *Food Sci. Technol.*, **2013**, 50, 702.
58. Deka, B. K., Maji, T. K., *Composites: Part A*, **2011**, 42, 2117.
59. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S., *Polymer*, **2011**, 52, 5.
60. Dubois, P., Sun, T., *Polymer*, **2002**, 43(8), 2123.
61. Bonduel, D., Mainil, M., Dubois, P., *Chem. Commun.*, **2005**, 781.
62. Desharun, C., Jongsomjit, B., Praserttham, P., *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 522.
63. (a) Nawang, R., Danjaji, I. D., Ishiaku, U. S., Ismail, H., Ishak, Z. A. M., *Polym. Test.*, **2001**, 20, 167. (b) Verbeek, C. J. R., *Mater. Lett.*, **2002**, 52 (6), 453. (c) Nguyen, V. G., Thai, H., Mai, D. H., Tran, H. T., Tran, D. L., Vu, M. T., *Compos: Part B*, **2013**, 45, 1192.
64. Rossi, G. B., Beaucage, G., Dang, T. D., Vaia, R. A., *Nano Lett.*, **2002**, 2(4), 319.
65. (a) Chen, W., Wang, Z., Ren, C., Chen, H., Tang, T., *Mater. Lett.*, **2007**, 61, 3193. (b) Jongsomjit, B., Ngamposri, S., Praserttham, P., *Molecules*, **2005**, 10, 672.
66. Wang, Z., Li, G., Xie, G., Zhang, Z., *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206 (2), 258.
67. Fa, W., Yang, C., Gong, C., Peng, T., Zan, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 118, 378.
68. Kaleel, S. H. A., Bahuleyan, B. K., Masihullah, J., Al-Harhi, M., *J. Nanomater.*, **2011**, ID 964353.
69. Owpradit, W., Jongsomjit, B. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, 112, 954.
70. Jongsomjit, B., Wongsalee, T., Praserttham, P., *Catal. Commun.*, **2005**, 6, 705.
71. Zhuang, W., Liu, J., Zhang, J. H., Hu, B. X., Shen, J., *Polym. Compos.*, **2009**, 1074.
72. Luo, . B., Li, W. D., Wang, X. L., Xu, D. Y., Wang, Y. Z., *Acta. Mater.*, **2009**, 57, 3182.
73. Rabek, J. F., *Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods*, Chapman & Hall, London, **1995**, 1-74.
74. Santos, L. C., *Fotodegradação de Polímeros Solúveis em Água e Moléculas Modelo Via Processos Oxidativos Avançados*, Universidade de São Paulo, Tese (Doutorado em Ciências Físico-Químicas), **2008**.
75. Zhao, X. U., Li, Z., Chen, Y., Shi, L., Zhu, Y.; *J. Mol. Catal. A- Chem.*, **2007**, 268, 101.
76. Ranby, B., Rabek, J. F., *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers- Principles and Applications*, John Wiley & Sons, London, **1975**, 120.

-
- 77.(a) Gijsman, P., Meijers, G., Vitarelli, G., *Polym. Degrad. Stabil.*, **1999**, 65, 433. (b) Daro, A., Trojan, M., Jacobs, R., David, C., *Eur. Polym. J.*, **1990**, 26(1), 47. (c) Grigoriadou, I., Paraskevopoulos, K. M., Chrissafis, K., Pavlidou, E., Stamkopoulos, T. –G., Bikiaris, D., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2011**, 96, 151. (d) Fa, W., Yang, C., Gong, C., Peng, T., Zan, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 118, 378. (e) Amin, M. U., Scott, G., *Eur. Polym. J.*, **1974**, 10, 1019. (f) Kubota, H., Takahashi, K., Ogiwara, Y., *Polym. Degrad. Stabil.*, **1989**, 24, 201.
78. David, C., Trojan, M., Daro, A., *Polym. Degrad. Stabil.*, **1992**, 37, 233.
79. Wang, W.; Ao, L.; *Mater. Lett.*, **2010**, 64, 912.
80. Bodor, G.; *Structural Investigation of Polymer*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, New York, **1991**, 195.
81. Canevarolo Jr., S. B., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, São Paulo, **2003**, 212.
- 82 Wunderlich, B., *Thermal Characterization of Polymer Materials*, Academic Press Inc: New York, 1, **1997**, 305.
83. Cassu, S.N.; Felisberti, M.I.; *Quim. Nova*, **2005**, 28, 255.
84. Tait, P.J.T.; *Comprehensive Polymer Science – The synthesis, characterization, reactions and applications of polymer*; Pergamon Press Inc.: UK., **1989**, Vol. 4, Cap. 1 e 2.
85. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., Grassi, M. T., Pasquini, C., *Fundamentos de Química Analítica*, Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 8, **2006**, 687-688.
86. Gil, M. P., *Homo e Copolimerização do Etileno Utilizando Compostos de Ti (IV) Contendo Ligantes Trispirazoliborato*, Dissertação (Mestrado em Química), **1999**.
87. Egerton, R. F., *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM*, Springer, New York, **2005**, Cap. 4 e 5.
88. Dos Santos, H. W. L., *Síntese de Nanopartículas Metálicas Por Deposição Física de Vapor em Líquidos e Iônicos e óleos Vegetais*, Tese (Doutorado em Física), **2011**.
89. Shi, E.; Zhang, L.; Li, Z.; Li, P.; Shang, Y.; Jia, Y.; Wei, J.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D.; Zhang, S.; Cao, A.; *Sci. Rep.*, **2012**, 2, 884.
90. Oriol, solar simulation. www.newport.com- acessado em 29/03/2013.
91. Canevarolo Jr., S.B.; *Ciência dos Polímeros*, Artliber, São Paulo, **2004**, 141.

-
92. dos Santos, J. H. Z., Fisch, A. G., Cardozo, N. S. M., Secchi, A. R., *Quim. Nova*, **2008**, 31 (5), 1199.
93. dos Santos, J. H. Z., Fisch, A. G., Cardozo, N. S., M., Secchi, A. R., *Quim. Nova*, **2008**, 31 (5), 1199.
94. Chiu, C. W., Lin, C. A., Hong, P. D., *J Polym Res*, **2011**, 18, 367.
95. Chiu, C – W, Lin, C – A, Hong, P – D, *J. Polym. Res.*, **2011**, 18, 367
96. Mpanza, H. S., Luyt, A. S., *Polym. Test.*, **2006**, 25, 436.
97. Brandrup, J., et al., *Recycling and Recovery of Plastics*, Hanser Publishers, München, **1996**.
98. Thurber, W. R., Mante, J. H., *Phys. Rev.*, **1965**, 139 (5 A), 1655.
99. Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. E. C., *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, e-papers, Rio de Janeiro, **2001**, 230.
100. Li, Y., Chen, G. H., *Polym. Eng. Sci.*, **2007**, 47, 882.
101. Lozano, K., Barrera, E. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 79, 125.
102. Fim, F. C., *Síntese e Propriedades de Nanocompósitos de Polietileno/ Nanolâminas de Grafeno Obtidos Através de Polimerização in situ*, Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), **2012**.
103. Yang, S., Taha-Tijerina, J., Serrato-Diaz, V., Hernandez, K., Lozano, K., *Compos: Part B*, **2007**, 38, 228.
104. Pegoretti, A., Ashkar, M., Migliaresi, C., Marom, G., *Compos. Sci. Technol.*, **2000**, 60, 1181.
105. Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., Akcelrud, L., *Polym. Test.*, 2002, 21, 557.
106. Smith, B. C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **2011**.
107. Torres, A. A. U., *Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo*, Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia), **2007**.
108. Krimm, S., Liang, C. Y., Sutherland, G. B. B. M., *J. Chem. Phys.*, **1956**, 25 (3), 549.
109. Sing, A.; *Radiat. Phys. Chem.*, **1999**, 56, 375.

-
- 110 Bamford, C. H., Tipper, C. F. H., *Comprehensive Chemical Kinetics- Degradation of Polymers*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1975**, vol 14, 338.
- 111 Richard, C., Boule, P., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1991**, 60 (2), 235.
112. Lea, J., Adesina, A. A., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1998**, 118 (2), 111.