



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS  
DE POLIÉSTERES AROMÁTICOS/TiO<sub>2</sub> POR  
POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

**Leonardo Moreira dos Santos**

Químico Licenciado

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Agosto, 2013**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS  
DE POLIÉSTERES AROMÁTICOS/TiO<sub>2</sub> POR  
POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

**Leonardo Moreira dos Santos**

Químico Licenciado

ORIENTADOR: PROF. DR. Rosane Ligabue

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. Carlos Carone

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

Cooperação com a Hewlett-Packard Brasil Ltda

**Porto Alegre  
Agosto, 2013**



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

## PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIÉSTERES AROMÁTICOS/TIO<sub>2</sub> POR POLIMERIZAÇÃO IN SITU

**CANDIDATO: LEONARDO MOREIRA DOS SANTOS**

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

**DRA. ROSANE ÂNGELICA LIGABUE - ORIENTADORA**

**DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE - CO-ORIENTADOR**

### BANCA EXAMINADORA

**DRA. RUTH MARLENE CAMPOMANES SANTANA - DA ESCOLA DE ENGENHARIA -  
UFRGS**

**DR. MARCUS SEFERIN - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
www.pucrs.br/feng

O que me preocupa não é o grito dos maus. É o silêncio dos bons. *(Martin Luther King)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a todos de minha família e todos os meus grandes amigos.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que fizeram parte deste trabalho.

A professora Rosane Ligabue, pela confiança, orientação e colaboração para o meu crescimento profissional.

Ao professor Carlos Carone pela co-orientação e apoio pela ajuda e incentivo nesta caminhada.

Aos meus amigos do Laboratório de Organometálicos e Resinas, por diversos momentos de felicidade. Em especial ao Wesley Formentin, Guilherme Dias, Rafael Duczinski, Franciele, Marisol Fernández, Evandro Pereira, Manoela Prado, Cristiane Valente, Emanuelli Cabral, Aline Aquino, Juliana Holz, Fabiana Gonçalves, Júlia Scopel, Jéssica Borges, Gustavo Franceschini e Gustavo Lucena pela descontração e companhia em muitas paradas para saborear um café 12 molar.

Ao meu amigo e irmão Vinícius Demétrio da Silva pela amizade e ajuda nas horas boas e difíceis.

A professora Jeane Dullius e Sandra Einloft por toda ajuda e apoio desde os trabalhos de iniciação científica.

Ao professor e amigo Vladimir Lavayen sempre disposto a ensinar e ajudar.

As secretarias da FAQUI (Luciana, Neiva e Nilza) e as do PGETEMA (Cláudia e Viviane).

Ao pessoal do Almoxarifado (Betinho, Luciane, Paulo, Marcus e Fernando) sempre ajudando.

Ao vidreiro Nelson Goes, sempre socorrendo com materiais que precisamos para conseguir fazer um bom trabalho.

Ao pessoal do LAIF pela ajuda nas análises (Igor e professores Airton e Aparício).

A Cooperação com a Hewlett-Packard Brasil Ltda pela bolsa concedida.

A FAQUI e PGETEMA pela estrutura.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>13</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>15</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	19
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
3.1. Antioxidantes.....	24
3.2. Cargas .....	24
3.3. Nanocompósitos .....	28
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
4.1. Preparação do Nanocompósito .....	36
4.2. Técnicas de Caracterização .....	38
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	38
4.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	38
4.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	39
4.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	39
4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	39
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	40
4.2.7. Dureza .....	40
4.2.8. Difração de Raios-X.....	40
4.2.9. Ângulo de Contato .....	41
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>42</b>
5.1. Caracterização.....	42
5.1.1. Infravermelho .....	42

5.1.2. Difração de Raios X .....	47
5.1.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	48
5.1.4. Calorimetria Exploratória de Varredura .....	49
5.1.5. Análise Termogravimétrica .....	52
5.1.6. Ensaio de Dureza .....	54
5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	55
5.1.8. Ângulo de Contato .....	57
5.2. Efeito do TiO <sub>2</sub> como catalisador na síntese do PEA .....	59
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>62</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>64</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>75</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reação de obtenção de poliéster poli(tereftalato de etileno). ....	20
Figura 3.2. Estrutura da cadeia de um poliéster insaturado. ....	21
Figura 3.3. Estrutura do poliéster termoplástico PBT( poli(butileno tereftalato).....	21
Figura 3.4. Produção de TiO <sub>2</sub> no Brasil (valores em toneladas), (Dos Santos, 2010)	26
Figura 3.5. As três principais estruturas do óxido de titânio (Batista, 2010; Costa, 2011). ....	27
Figura 3.6. I) mistura simples dos componentes(por melt blending ou extrusão), II) preparação de nanopartículas in situ (em solvente) e III) Polimerização da matriz in situ (modificado de ESTEVES et al, 2004). ....	28
Figura 3.7. Alguns tipos de materiais em escala nanométrica (Chrissafis e Bikiaris, 2011). ....	29
Figura 3.8. Superfície da fratura de RPU e diferentes concentrações sílica (a) RPU; (b) 0,5 m/m%; (c) 1,0 m/m%; (d) 1,5 m/m% (agregados de sílica) (Sudirman et al, 2012). ....	30
Figura 3.9. Espectro de IV do RPU puro e do nanocompósito RPU/sílica (Sudirman,2012).....	31
Figura 3.10. Curvas de TGA dos nanocompósitos e do PVDF puro (Ersoy e Onder, 2013). ....	32
Figura 3.11. Exotermas de cristalização feitas por DSC dos PP puro e PP/MWCNT (Ersoy e Onder,2013).....	32
Figura 3.12. Curvas de DRX dos nanocompósitos e do PVDF puro (Prasanth et al, 2013). ....	33
Figura 4.1. Micrografia do TiO <sub>2</sub> comercial utilizado na síntese. ....	36
Figura 4.2. Esquema reacional da síntese de nanocompósitos de PEA/TiO <sub>2</sub> . (1) coletor do subproduto, (2) condensador, (3) agitador pneumático, (4) termopar, (5) coluna de argolas de vidro, (6) gás nitrogênio e (7) adição de produtos e fluxograma ilustrado ao lado.....	37
Figura 5.1. Espetro de PEA Puro e PEA 5,0% TiO <sub>2</sub> .....	43

Figura 5.2. Espectro na região de 875- 724 $\text{cm}^{-1}$ PEA Puro (1) e do PEA de 0,5 (2); 1,0 (3); 2,0 (4); 3,0 (5) e 5,0% de $\text{TiO}_2$ (6). .....	43
Figura 5.3. Espectros na região de 3400 do PEA Puro (1) e do PEA de 0,5 (2); 1,0 (3); 2,0 (4); 3,0 (5) e 5,0% de $\text{TiO}_2$ (6). .....	44
Figura 5.4. Espectros na região de 730 $\text{cm}^{-1}$ dos nanocompósitos e do PEA puro. ...	44
Figura 5.5. Espectros na região 1710 $\text{cm}^{-1}$ dos nanocompósitos e do PEA Puro. ....	45
Figura 5.6. Espectros na região de $\text{TiO}_2$ em 730 $\text{cm}^{-1}$ dos nanocompósitos e do PEA PURO. ....	46
Figura 5.7. Relação da altura $A_{730} / A_{1730}$ . .....	46
Figura 5.8. Difractogramas dos nanocompósitos sintetizados 0,5 a 5,0%; PEA puro, PEA sem catalisador e $\text{TiO}_2$ (que foi utilizado para a formação dos nanocompósitos) .....	47
Figura 5.9. Padrão de DRX de anatásio e rutilo de $\text{TiO}_2$ (Tayade et al., 2007). ....	48
Figura 5.10. Curvas de DSC (etapa de aquecimento) do PEA puro e dos nanocompósitos PEA/ $\text{TiO}_2$ . .....	50
Figura 5.11. Curvas de DSC (etapa de resfriamento) do PEA puro e dos nanocompósitos PEA/ $\text{TiO}_2$ . .....	51
Figura 5.12. Análise Termogravimétrica do PEA Puro e dos PEA 0,5 a 5,0% de $\text{TiO}_2$ (A), Temperatura inicial de degradação dos PEAs (B) e Temperatura final de degradação dos PEAs (C). .....	53
Figura 5.13. Resultados dos ensaios de dureza feitos nos nanocompósitos e no PEA puro. ....	54
Figura 5.14. Micrografias do polímero puro (A); PEA 0,5% $\text{TiO}_2$ (B); PEA 1,0% $\text{TiO}_2$ (C), PEA 2,0% $\text{TiO}_2$ (D), PEA 3,0% $\text{TiO}_2$ (E) e PEA 5,0% $\text{TiO}_2$ (F). ....	57
Figura 5.15. Imagens de ângulo de contato de água milli-Q na superfície do PEA Puro (A) e dos nanocompósitos de PEA 0,5 (B), 1,0 (C), 2,0 (D), 3,0 (E) e 5,0% (F) de $\text{TiO}_2$ . .....	58
Figura 5.16. Picos de Tm PEA puro 5,0% de $\text{TiO}_2$ ; 5,0% $\text{TiO}_2$ sem catalisador e 5,0 de $\text{TiO}_2$ sem catalisador e usando um hexanodiol como polioli. ....	60
Figura 8.1. DSC do PEA Puro .....	75

Figura 8.2.DSC do PEA 0,5% TiO <sub>2</sub> .....	75
Figura 8.3. DSC do PEA 1,0% TiO <sub>2</sub> .....	76
Figura 8.4. DSC do PEA 2,0% TiO <sub>2</sub> .....	76
Figura 8.5. DSC do PEA 3,0% TiO <sub>2</sub> .....	77
Figura 8.6. DSC do PEA 5,0% TiO <sub>2</sub> .....	77
Figura 8.7.DSC do PEA 5,0% TiO <sub>2</sub> sem catalisador.....	78
Figura 8.8.DSC do PEA 5,0% TiO <sub>2</sub> sem catalisador e HD como fonte de poliól.....	78
Figura 8.9.Espectro do PEA Puro .....	79
Figura 8.10. Espectro do PEA 0,5% TiO <sub>2</sub> .....	79
Figura 8.11. Espectro do PEA 1,0% TiO <sub>2</sub> .....	80
Figura 8.12. Espectro do PEA 2,0% TiO <sub>2</sub> .....	80
Figura 8.13. Espectro do PEA 3,0% TiO <sub>2</sub> .....	81
Figura 8.14.Espectro do PEA 5,0% TiO <sub>2</sub> .....	81
Figura 8.15.Termograma do PEA Puro .....	82
Figura 8.16. Termograma do PEA 0,5% TiO <sub>2</sub> .....	82
Figura 8.17.Termograma do PEA 1,0% TiO <sub>2</sub> .....	83
Figura 8.18.Termograma do PEA 2,0% TiO <sub>2</sub> .....	83
Figura 8.19.Termograma do PEA 3,0% TiO <sub>2</sub> .....	84
Figura 8.20.Termograma do PEA 5,0% TiO <sub>2</sub> .....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Polióis mais utilizados para a síntese de poliésteres.....	22
Tabela 3.2. Poliacidos e anidridos mais utilizados para a síntese de poliésteres. ...	23
Tabela 3.3. Polimorfos de Óxido de Titânio .....	27
Tabela 4.1 Reagentes utilizados na síntese dos poliésteres aromáticos e dos nanocompósitos de PEA/TiO <sub>2</sub> . .....	35
Tabela 5.1. Análises por GPC dos PEA formados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0, 3,0 e 5,0% de TiO <sub>2</sub> . .....	49
Tabela 5.2. Valores de T <sub>m</sub> , ΔH <sub>m</sub> das amostras de PEA 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% de TiO <sub>2</sub> e do PEA Puro.....	51
Tabela 5.3. Valores de T <sub>g</sub> , T <sub>c</sub> e ΔH <sub>c</sub> das amostras de PEA com com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% de TiO <sub>2</sub> . .....	52
Tabela 5.4. Análises por TGA dos PEA formados com 0,0; 0,5; 1,0, 2,0, 3,0 e 5,0% de TiO <sub>2</sub> . .....	54
Tabela 5.5. Ângulo de contato do PEA puro e dos nanocompósitos.....	59
Tabela 5.6. Massas molares e Índice de Polidispersão (IP) do PEA puro, PEA 5,0% de TiO <sub>2</sub> , PEA 5,0% de TiO <sub>2</sub> sem catalisador e PEA 5,0% de TiO <sub>2</sub> sem catalisador e hexanodiol como fonte de poliol.....	60
Tabela 5.7. Análises por DSC PEA Puro, PEA 5,0% TiO <sub>2</sub> ; PEA S/C e PEA S/C HD.61	

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BD	Butanodiol
°C/min	grau Celsius/ minuto
CNT	nanotubos de carbono
°C	grau Celsius
Cat	Catalisador
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, Differential Scanning Calorimetry)
DMT	Dimetil Tereftalato (do inglês, Di-Metihyl Terephthalate)
DRX	Difração de Raios- X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios –X (do inglês, Energy Dispersive X-Ray Detector )
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, Fourier Transform Infrared Spectrometry)
H	Altura
IP	Índice de Polidispersão
UATR	Refletância atenuada total universal (do inglês, Universal Attenuated Total Reflectance)
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel (do inglês, and Gel Permeation Chromatography)
HD	Hexanodiol
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar ponderal média
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N <sub>2</sub>	Gás Nitrogênio
nm	nanômetros
PE	polietileno
PEA	Poliéster aromático
PVC	Cloreto de Polivinila
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
rpm	rotação por minuto
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, Thermogravimetric Analysis)

T <sub>g</sub>	Temperatura transição vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
UV	Ultravioleta
UPR	Resina de poliéster insaturado
X <sub>c</sub>	Grau de cristalinidade
ΔH <sub>c</sub>	Entalpia de cristalização
ΔH <sub>m</sub>	Entalpia de fusão
λ	Comprimento de onda
T <sub>onset</sub>	Temperatura inicial de degradação
T <sub>endset</sub>	Temperatura final de degradação

## RESUMO

MOREIRA DOS SANTOS, Leonardo. **Preparação de Nanocompósitos de Poliéster Aromáticos/TiO<sub>2</sub> por polimerização *in situ***. Porto Alegre.2013. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Devido à busca de propriedades diferenciadas em materiais poliméricos, têm-se um aumento crescente nos estudos de compósitos e nanocompósitos utilizando cargas inorgânicas. Dentro deste contexto insere-se este trabalho, que tem como objetivo principal estudar, experimentalmente, a síntese e a caracterização de nanocompósitos de poliésteres aromáticos/dióxido de titânio (PEA/TiO<sub>2</sub>), utilizando-se matérias-primas comerciais. Para isso, utilizou-se a técnica de polimerização *in situ* para preparar nanocompósitos de PEA/TiO<sub>2</sub> com diferentes concentrações da carga (0%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0% e 5,0% m/m sobre a massa do polímero). Utilizou-se como reagentes iniciais: o Dimetil Tereftalato (DMT), o Politereftalato de Etileno (PET) e uma mistura de 1,4- butanodiol e 1,6- hexanodiol. Os nanocompósitos preparados foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Cromatografia em Permeação em Gel (GPC), Dureza Shore D, Ângulo de contato e Difração de Raios- X (DRX). Pelos resultados obtidos neste trabalho, pode-se ressaltar que houve interação carga/polímero comprovada pelas análises de DRX e FTIR onde as mesmas interferiram nas intensidades das bandas proporcionais a quantidade de carga adicionada. As propriedades térmicas do material analisadas por DSC e TGA não sofreram modificação significativa. Também foi possível observar uma mudança na superfície do material sintetizado mostrando uma boa compatibilidade da carga com a matriz polimérica e uma diminuição da hidrofiliabilidade da superfície (avaliada através do ângulo de contato), além de um aumento na dureza do material quando comparado ao polímero puro.

Palavras-Chaves: Poliéster aromático, Nanocompósitos, TiO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

MOREIRA DOS SANTOS, Leonardo. **Preparation of aromatic polyester/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by *in situ* polymerization.** Porto Alegre.2013. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Due to search for different properties in polymeric materials, have increasing studies in the composites and the nanocomposites field, using inorganic fillers. Within this context one this work, which has as main objective to study experimentally the synthesis and characterization of nanocomposites of aromatic polyesters / titanium dioxide (PEA/TiO<sub>2</sub>), using raw materials trade. To do so, it was used the *in situ* polymerization technique to prepare the nanocomposites with PEA/TiO<sub>2</sub> with different concentrations of the load (0%, 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0% and 5.0% m/m of the polymer mass). It was used as starting materials: dimethyl terephthalate (DMT), polyethylene terephthalate (PET) and a mixture of 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol. The nanocomposites were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Gel Permeation Chromatography (GPC). Shore D hardness, contact angle and X-ray Diffraction (DRX). The results show that there was an interaction filler/polymer evidenced by XRD and FTIR analysis. The thermal properties of nanocomposites suffered no significant changes. It was also possible to observe a change in the surface of the synthesized material indicating good compatibility between filler and polymeric matrix and a decrease of surface hydrophilicity (measured by the contact angle) as well as an increase in hardness of the material compared to pure polymer.

Key-words: Aromatic polyester, Nanocomposite, TiO<sub>2</sub>.



## 1. INTRODUÇÃO

Os poliésteres (PE) são uma classe dos polímeros com maior aplicação em diferentes setores do mercado, como fibras têxteis, plásticos de engenharia, resinas especiais e elastômeros (Wiebeck e Harada, 2005). Na década de 50, iniciou-se um maior interesse na produção de poliéster, quando a empresa DuPont, produziu o primeiro produto para o mercado, o qual foi divulgado como algo inovador (Wiebeck e Harada, 2005). Hoje em dia, a produção mundial de poliésteres é uma das maiores entre os polímeros mais usuais, com previsão de chegar a cerca de 40 milhões de toneladas para 2015 (PRWEB, 2013).

Por outro lado, a busca de melhorias nas propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas na maioria dos polímeros têm levado ao crescente aumento no desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos. Estes materiais possuem cargas ou reforço em escala micro ou nanométrica dispersos na matriz polimérica, tendo como função principal melhorar as propriedades de barreira a gases e líquidos, propriedades térmicas e mecânicas, entre outras. A melhoria das propriedades nestes materiais deve-se ao aumento da superfície de contato entre as partículas de cargas e a matriz polimérica quando comparadas com os compósitos tradicionais (Khali et al., 2008). Por outro lado, a adição de cargas na matriz polimérica pode aumentar a biodegradação do material (Ray et al, 2002).

Na preparação de um nanocompósito, a interação entre as cargas utilizadas e a matriz polimérica depende do tipo de carga utilizada, podendo assim ter um nanocompósito de natureza, orgânica/orgânica, orgânica/inorgânica e inorgânica/inorgânica. Dentre os materiais mais estudados estão os óxidos metálicos, argilas, sílicas e nanotubos (Esteves et al., 2004; Chrissafis e Bikiaris, 2011). Como já sabido os poliésteres são amplamente utilizado devido à sua excelente processabilidade e quando ocorre a adição de cargas tem uma grande melhora nestas propriedades (Ollier et al., 2013).

Este é o contexto deste trabalho visa a obtenção de nanocompósitos de poliéster aromático utilizando a técnica de polimerização *in situ* e usando diferentes concentrações de dióxido de titânio.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese de nanocompósitos de poliésteres aromáticos com  $\text{TiO}_2$  preparados via polimerização *in situ*, visando a melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas do polímero.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanocompósitos via polimerização *in situ* de poliésteres aromáticos a partir de dimetil tereftalato, politereftalato de etileno, uma mistura de 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol e carga inorgânica  $\text{TiO}_2$  (fase predominante rutilo);

- Avaliar a influência das diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$  (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% m/m) em características como: propriedades térmicas, dureza, morfologia superficial e hidrofobicidade dos nanocompósitos sintetizados comparando com o poliéster aromático puro.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os poliésteres são polímeros com uma ampla aplicabilidade, dentre elas na preparação de fibras têxteis, plásticos de engenharia, resinas especiais e elastômeros (Wilebeck e Harada, 2005) e podem ser formulados para uso à temperatura ambiente ou a altas temperaturas (Callister, 2002). Também podem ser aplicados com grande sucesso na área eletrônica para a utilização em fios, cabos, entre outros (Marcos, 2012).

Esta classe de polímeros pode ser dividida em dois grupos: poliésteres saturados e poliésteres insaturados. Ambos são obtidos pela reação de policondensação entre um poliácido e um poliol, reação denominada esterificação. A figura 3.1, apresenta um exemplo da reação, entre etileno glicol (EG) e ácido tereftálico (AT), para obtenção do poli(tereftalato de etileno).

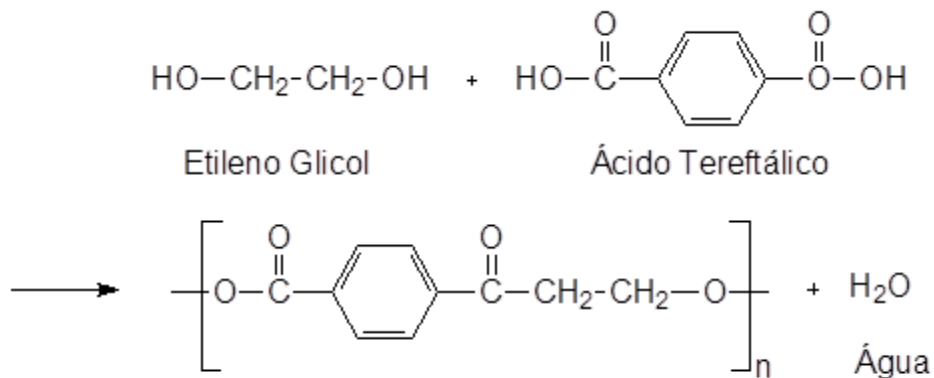


Figura 3.1. Reação de obtenção de poliéster poli(tereftalato de etileno).

Os poliésteres saturados formados pela policondensação produzem uma resina solúvel, e há uma adição de um agente de interligação (aditivo) para a formação de uma resina termoestável. Esse processo cria os filmes de poliéster ou

fibras têxteis (Klein, 2009). Os filmes de poliéster são muito similares aos filmes de polietileno e polipropileno utilizados na fabricação de fibras destes termoplásticos (Bó et al., 2001).

Os poliésteres insaturados são polímeros termorrígidos que, juntos com as resinas fenólicas e à epoxídicas são de grande importância comercial devido a sua resistência química e alta reatividade (Romão et al., 2003). Essas resinas são compostas de cadeias de poliésteres de baixo peso molecular, com massas entre 700 a 2000 g/mol. Possuem ligações duplas reativas, como está demonstrado na figura 3.2 (Bó et al., 2001).

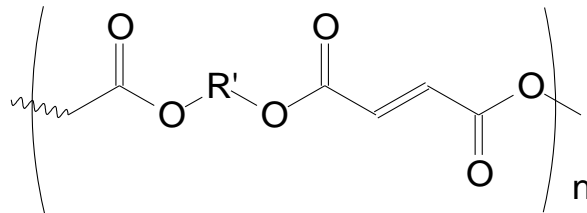


Figura 3.2. Estrutura da cadeia de um poliéster insaturado.

Os poliésteres aromáticos (Figura 3.3) também chamados de poliésteres termoplásticos apresentam características como alta resistência térmica, resistência mecânica, fácil processamento e excelente moldabilidade, tornando-se de grande importância econômica no mercado de plásticos (Peng et al, 2012).

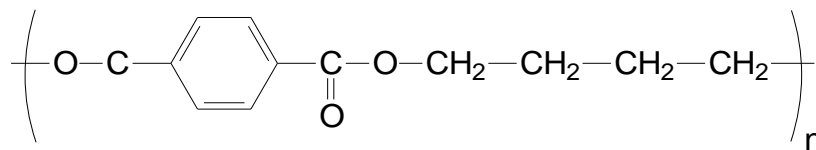
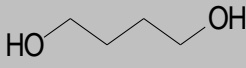
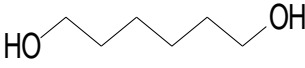

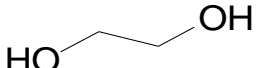


Figura 3.3. Estrutura do poliéster termoplástico PBT( poli(butileno tereftalato)

Os polióis mais utilizados para produção de poliéster são: 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, neopentiglicol, etilenoglicol, entre outros. A tabela 3.1 apresenta os principais poliálcoois utilizados para a formulação de poliésteres termoplásticos (Klein, 2009).

Tabela 3.1. Polióis mais utilizados para a síntese de poliésteres.

Polióis	Estrutura Química	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Ebulição (°C)
1,4-Butanodiol		90	230
1,6-Hexanodiol		118	253
Neopentilglicol		104	208
Etilenoglicol		62	197

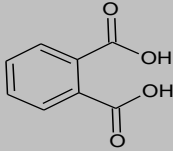
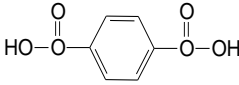
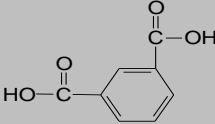


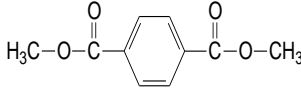
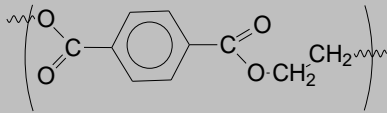
Fonte: (Marcos, 2012; David et al., 1999; López- González et al., 1997; Park et al., 2012).

Os principais poliácidos utilizados na síntese de poliéster podem estar na forma de derivado éster, ou também, na própria forma de ácido carboxílico, como está ilustrado na tabela 3.2.

O ácido ftálico, por exemplo, é muito utilizado em resinas ortoftálicas, principalmente pela sua abundância. Contudo, os produtos formados possuem propriedades mecânicas e químicas inferiores às demais resinas existentes no mercado. Provavelmente isto ocorra pela dificuldade de se sintetizar resinas com elevada massa molar (Neves, 2006).

Já no caso do ácido tereftálico, ele é adicionado à resinas poliésteres para aumentar o peso molecular e melhorar a resistência térmica e química. As desvantagens incluem baixa resistência a UV (Mancini et al., 1998) e uma tendência a amarelamento.

Tabela 3.2. Poliacidos e anidridos mais utilizados para a síntese de poliésteres.

Poliácidos	Estrutura Química	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)
Ácido Ftálico		166	191
Ácido Tereftálico		166	402
Ácidos Isoftálico		166	345
Ácido Adípico		146	152
Ácido Sebáico		202	131
Dimetil Tereftalato		194	141
Politereftalato de Etileno		22000	250

Fontes: (Ristic et al., 2012; Patel et al, 1992; Soulis et al., 2012; Tang et al., 2006; Marcus, 2012; Brito et al., 2012)

### 3.1. Antioxidantes

São substâncias que quando presentes em um sistema inibem ou retardam o processo oxidativo e os mesmos podem se dividir em dois grupos usuais (Rabello, 2007):

Antioxidante primário ou bloqueadores de cadeia: são os que interrompem/retardam a oxidação, pois reagem mais lentamente com os radicais, começando novas reações de propagação e prolongando a vida útil do material;

Antioxidante secundário: são os que destroem os hidroperóxidos, um dos principais iniciantes da oxidação.

Os antioxidantes primários mais utilizados são as aminas e os derivados fenólicos, por terem átomos de hidrogênio mais reativos com os radicais peróxidos ou alcoxi do que os átomos de hidrogênio presentes na cadeia polimérica (Rabello, 2007).

### 3.2. Cargas

Podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que em quantidades suficientes melhoram propriedades térmicas ou mecânicas do polímero. Podem, ainda, aumentar a viscosidade do material, provocando uma dificuldade no seu processamento. As cargas têm uma tendência em diminuir a resistência ao impacto quando aglomeradas, propiciando a formação de trincas. Por outro lado, a utilização das mesmas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração no resfriamento ou na cura do material (Rabello, 2007).

Neste trabalho foi utilizado como carga o Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ , predominante rutilo) e a seguir é descrito mais detalhadamente este composto.

O Titânio (Ti) foi descoberto em 1791, pelo Reverendo inglês William Gregor e sua denominação original faz referência aos titãs, que foram os primeiros filhos da Terra, segundo a mitologia grega. Mas, somente em 1821, foi descoberto em forma



de pigmento branco. Já em 1916, foi fabricado em grande escala na Noruega. Em 1921, nos Estados Unidos, começou a ser empregado na fabricação de tintas à base de óleo (Dos Santos, 2010).

O Ti metálico não é encontrado livremente na natureza, mas combinado (ex.  $TiO_2$ ) e é o nono elemento químico em abundância na crosta terrestre e na sua grande maioria estão em rochas ígneas e sedimentares provenientes das mesmas. O emprego das ligas deste material é aplicado em materiais como: bijuterias, relógio, raquetes de tênis, laptops, bicicletas, óculos, entre outros materiais que estão cada vez mais presentes na nossa vida. Os minerais que contêm óxido de titânio de interesse econômico são: anatásio, ilmenita, leucoxênio, perovskita, rutilo, todos de origem ígnea (Dos Santos, 2010). E somente almenita, leucoxênio e rutilo que são utilizados comercialmente para obtenção de titânio metálico.

Anatásio: conhecido também como octaedrita, é um mineral produto de uma alteração do rutilo e da brookita, cristaliza-se no sistema tetragonal, sua coloração é castanho no estado natural, contém de 98,4 a 99,8% de  $TiO_2$ .

Ilmenita: é um mineral do titânio que tem uma grande abundância, Apresenta uma coloração preta pela presença de ferro (Fe), possui cristalização hexagonal, romboédrica. E teoricamente apresenta 53% de  $TiO_2$  e 47% de Fe.

Leucoxênio: é conhecido geralmente como uma mistura de rutilo ou anatásio em granulometria muito fina ou a mistura dos dois com um material amorfo. E este produto de mistura tem em média 60% de  $TiO_2$ .

Perovskita: é um mineral isométrico, encontrado usualmente nas rochas metamórficas de alto grau em rochas ígneas abissais. Suas diferentes colorações estão entre preta, vermelha e amarela e contendo de 38 a 58 %de  $TiO_2$ .

Rutilo: é um material escasso, apresenta uma cor vermelha e castanha avermelhada a preta, cristaliza-se no sistema tetragonal. Esse material e quase composto essencialmente de  $TiO_2$ , mas podendo obter até 10% de impurezas.

O Óxido de Titânio tem aproximadamente 95% de seu emprego na indústria no setor de tintas usadas na construção civil ou no uso artístico. O  $TiO_2$  também é empregado na produção de outros materiais, tais como: papel, pasta de dente, plásticos, dentre outros. O Brasil tem uma das maiores jazidas do mundo e dentre elas esta a maior reserva de titânio na forma de anatásio (Dos Santos, 2010).

A produção de  $\text{TiO}_2$  no Brasil, em 2007, foi por volta de 90.000 toneladas ano (figura 3.4), sendo que 55% é para consumo nacional e o restante é exportado pela Dupont (México e Estados Unidos ) (Dos Santos, 2010).

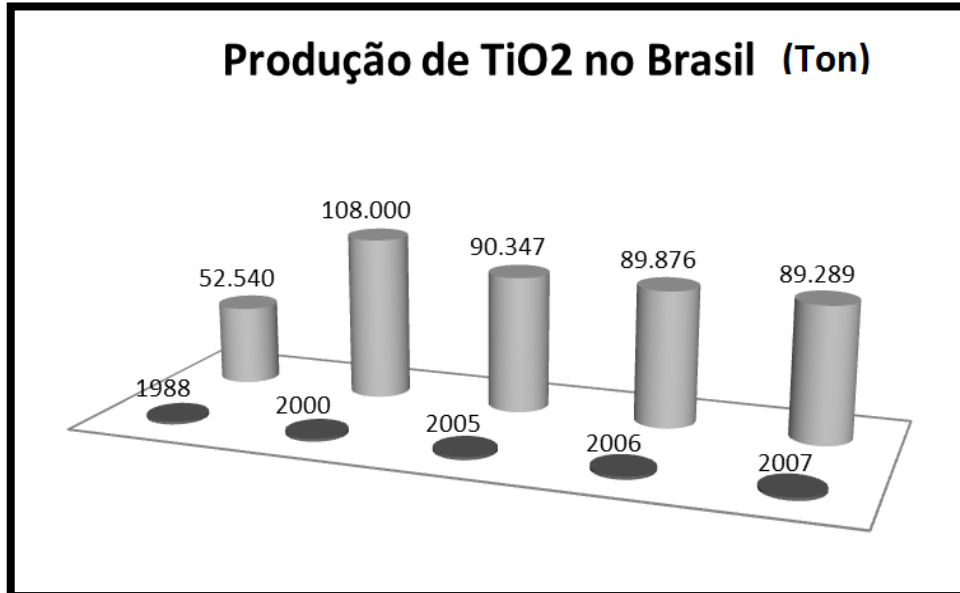


Figura 3.4. Produção de  $\text{TiO}_2$  no Brasil (valores em toneladas), (Dos Santos, 2010)

Atualmente, tem sido usado nanopartículas de dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ), cujas suas propriedades são influenciadas pela estrutura cristalina do mineral (figura 3.5).

Quando são aplicadas em polímeros, tem comportamento diferenciado, tais como a alta fotoatividade, boa estabilidade térmica e também baixo custo, quando comparados com os demais materiais (Melo et al., 2009).

O  $\text{TiO}_2$  pode gerar radicais livres que podem degradar alguns polímeros. A forma anatásio é a mais propícia para que isso ocorra, por exercer um grande poder de oxidação (Mourão et al., 2009). Materiais nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  vêm sendo muito estudados para uma melhora nas propriedades (Yin et al., 2009); dentre eles destacam-se: nanopartículas esféricas (Salinas-Estevané e Cervantes, 2012), nanotubos (Moro, et al., 2012), nanofolhas (Lin, 2012), nanofibras (Li e Xia, 2003) e nanodiscos (Lacey, 2008). Já é descrito na literatura que, quando esses materiais são aplicados, melhora o desempenho mecânico, melhora o comportamento dielétrico e melhora as propriedades térmicas e ópticas. (Rekiket al., 2012; Senthilarasu et al., 2012).

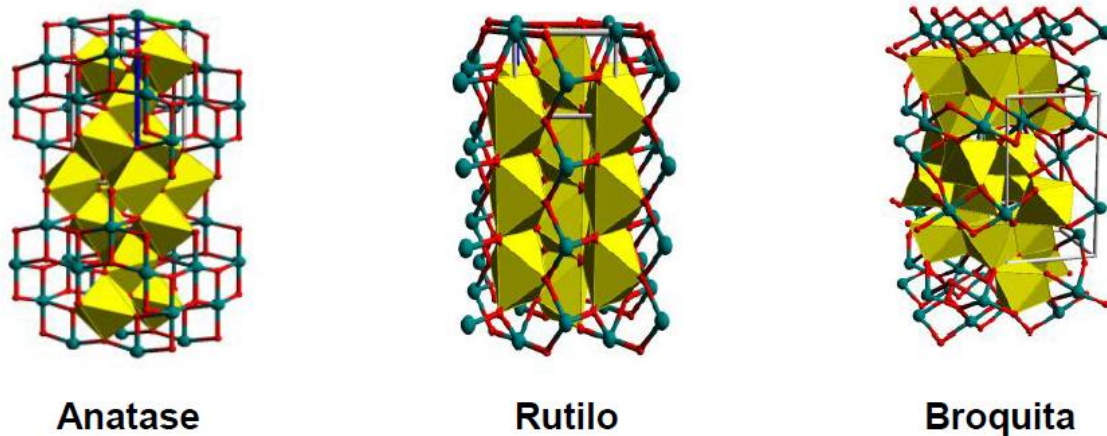


Figura 3.5. As três principais estruturas do óxido de titânio (Batista, 2010; Costa, 2011).

O  $\text{TiO}_2$  é um óxido que a pressão e temperatura ambiente tem três polimórficas diferentes: anatásio, rutilo e broquita. Na tabela 3.3, apresenta as 3 principais fases cristalinas, respectivos parâmetros de rede.

Tabela 3.3. Polimorfos de Óxido de Titânio

Fase	Sistema Cristalográfico	Parâmetros de rede (nm)		
		a	b	c
Rutilo	Tetragonal	0,4584	0,4584	0,2953
Anatásio	Tetragonal	0,3782	0,3782	0,9502
Broquita	Romboédrica	0,5436	0,9166	0,5135

Dentre as três principais fases, o rutilo e a anatásio são os de maior interesse no ponto de vista tecnológico. A fase anatásio tem em sua característica uma atividade fotocatalítica, enquanto o rutilo é termodinamicamente estável a temperaturas inferiores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Quando comparadas as estruturas cristalinas, elas constituem de um átomo de titânio ligado a seis átomos de oxigênio ( $\text{TiO}_6$ ). A diferença entre estas fases é que, a fase rutilo, cada octaedro está em contato com 10 vizinhos, partilhando arestas com 2 e vértices com os outros 8, enquanto a fase anatásio cada octaédrico esta em contato com 8 vizinhos e partilhando arestas com 4 e vértices com os outros 4 (Bem, 2011).

### 3.3. Nanocompósitos

Nanocompósitos podem ser descritos como um material que tem duas fases, onde a fase de menor volume (reforço ou carga) está dispersa na fase de maior volume, no caso matriz polimérica, como demonstrado na figura 3.6. Os nanocompósitos podem ter os seguintes tipos de natureza: inorgânico/inorgânico, inorgânico/orgânico ou orgânico/orgânico (Guo, 2003). Dentre as nanocargas inorgânicas mais utilizadas, podem ser citados os carbonatos, sulfatos, aluminossilicatos, talcos e argilas, que são as mais estudadas atualmente (Esteves et al., 2004; Viana et al., 2012).

Os nanocompósitos podem ser obtidos por três diferentes processos, sendo eles mistura no estado fundido ou *Melt blending*, em solução e em polimerização *in situ*. Na mistura no estado fundido ou *melt blending*, os materiais são misturados mecanicamente por extrusão em temperaturas elevadas, sendo este método mais utilizado (Rodrigues, 2012; Viana, 2012). No processo em solução, a matriz (polímero) é dissolvida em solventes e após é adicionado carga/reforço. E no processo de polimerização *in situ*, a formação do nanocompósito do tipo poliéster aromático é feita pela adição dos reagentes (pólios e poliácidos) em uma reação de policondensação, onde a carga/reforço é adicionada desde o início (Fang et al., 2013).

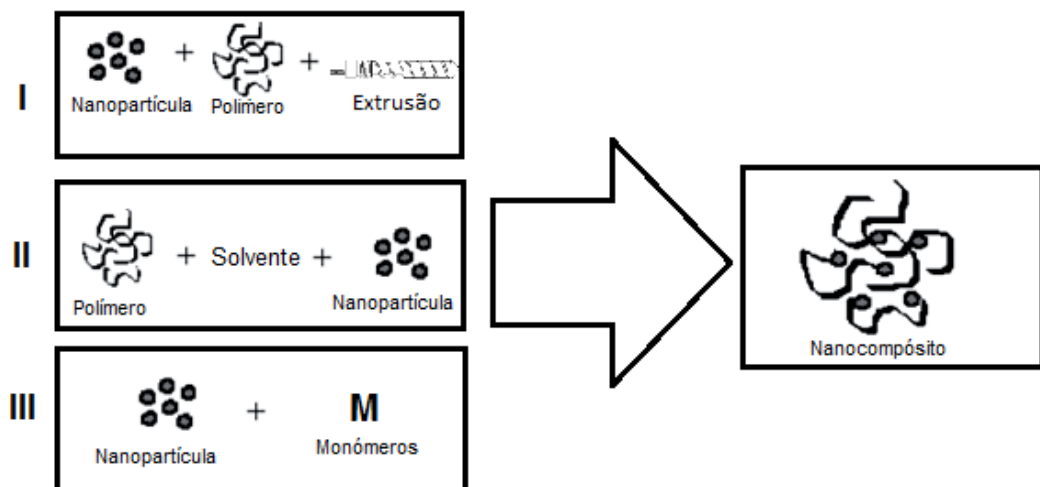


Figura 3.6. I) mistura simples dos componentes (por melt blending ou extrusão), II) preparação de nanopartículas *in situ* (em solvente) e III) Polimerização da matriz *in situ* (modificado de ESTEVES et al, 2004).

Os nanomateriais são classificados em três categorias (figura 3.7), tendo como requisito as suas dimensões que são de grande interesse para a obtenção de nanocompósitos (Chrissafis e Bikiaris, 2011).

**Nanopartículas:** Quando três dimensões das partículas estão na escala de nanômetros que incluem as nanopartículas sendo elas esféricas, nanocristais ou nanogranulados.

**Nanotubos:** Quando duas dimensões estão na escala nanométrica e a terceira é a maior, tem uma estrutura alongada, são geralmente chamados de nanotubos ou nanofibras, nanobastões e os mesmos incluem os nanotubos de carbono (CNTs), os nanotubos de sílicas e titânio, celulose, entre outros.

**Nanocamadas:** As partículas que são caracterizadas por apenas uma das dimensões na escala nanométrica. Neste caso, o material de enchimento está presente em nanocamadas ou nanofolhas na escala de pequenas centenas de nanômetros e com comprimento de pequenos milhares de comprimento, podendo ser argilas (silicatos em camadas).

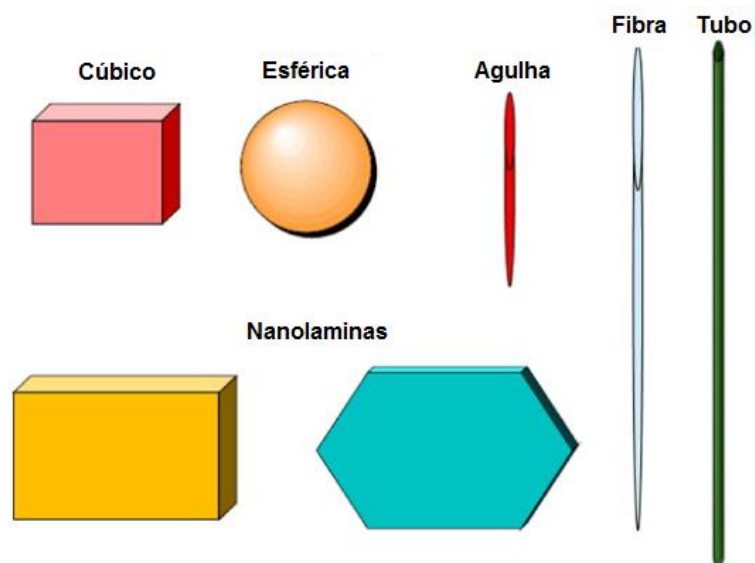


Figura 3.7. Alguns tipos de materiais em escala nanométrica (Chrissafis e Bikiaris, 2011).

A pesquisa com nanomateriais tem sido direcionada principalmente para o uso dos mesmos como reforço em matrizes poliméricas como, poliuretanos (Silva et al., 2012), poliamidas (Santos et al., 2011), poliolefinas (Passador et al., 2012), poliésteres (Viana et al., 2012) e poliéteres (Minggang et al., 2012), devido as melhorias em suas propriedades térmicas, físicas, mecânicas, de barreira à gases e líquidos e retardância à chamas (Paiva, 2006; Lin, 2006). Já existem cargas na

escala micro, que são aplicados em matrizes poliméricas, porém quando se trabalha em escala nano há uma maior superfície de contato e assim tendo uma maior polimerização e melhorias nas propriedades do material formado (Fonseca e Airoidi, 2003). No caso de  $\text{TiO}_2$ , quando combinado há matrizes poliméricas há um ganho nas propriedades mecânicas do nanocompósito, contudo com grandes quantidades de  $\text{TiO}_2$  ocorre uma diminuição em sua elasticidade (Lin, 2006). No trabalho de Sudirman et al, 2012, observou-se através das imagens captadas por MEV, que independente do processo utilizado para a formação do nanocompósito polimérico há uma tendência de aglomeração da carga na matriz (figura 3.8).

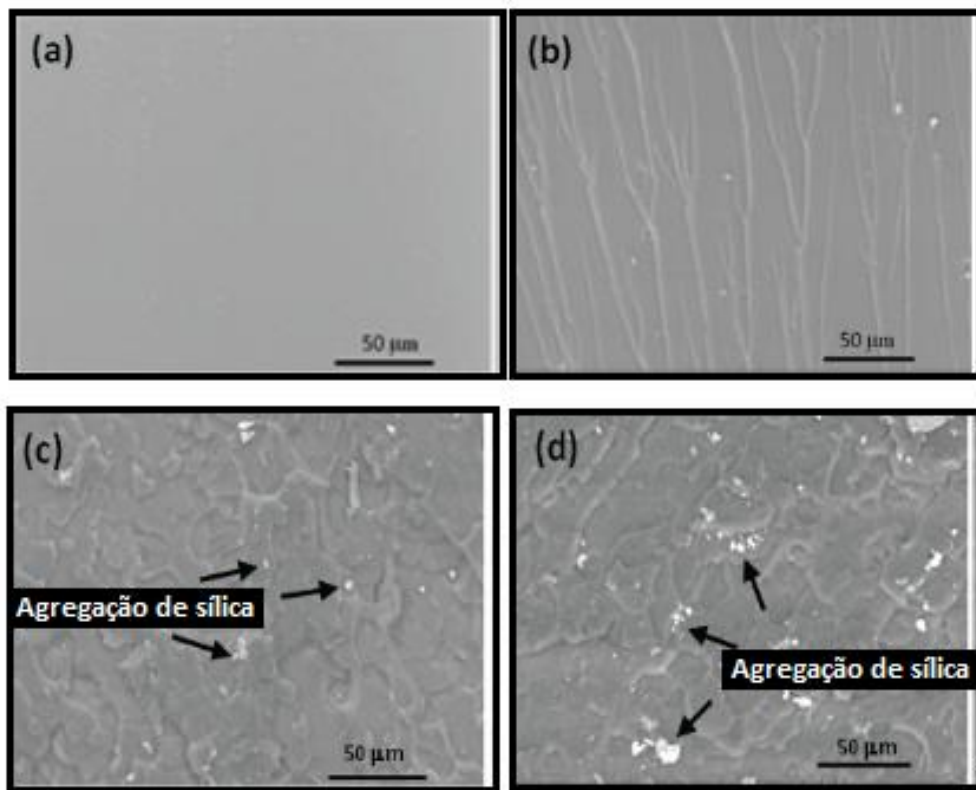


Figura 3.8. Micrografias das superfícies da fraturadas de RPU e diferentes concentrações sílica (a) RPU; (b) 0,5 m/m%; (c) 1,0 m/m%; (d) 1,5 m/m% (agregados de sílica) (Sudirman et al, 2012).

Sudirman et al, 2012, descreveu o comportamento do nanocompósito formado com a sua matriz RPU (Resina de poliéster saturado), onde foram observadas mudanças nas bandas características do polímero puro quando adicionado carga. Nas regiões de  $2931\text{ cm}^{-1}$  (característico hidrocarbonetos alifáticos, C-H),  $1596$  (característico de anel aromático),  $1070\text{ cm}^{-1}$  (característico de ligação insaturada de C=C), como também, a deformação máxima do grupo carbonil

em  $1735\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). No entanto, ao analisar o nanocompósito foi observado na região de  $1262 - 1132\text{ cm}^{-1}$  vibrações atribuídas a  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ . Na região de  $966\text{ cm}^{-1}$  (atribuídas a  $\text{Si} - \text{OH}$ ), bem como em  $3457\text{ cm}^{-1}$  banda alargada de  $\text{O} - \text{H}$  de hidróxido de silanol e também em  $1630\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a flexão  $\text{OH}$ .

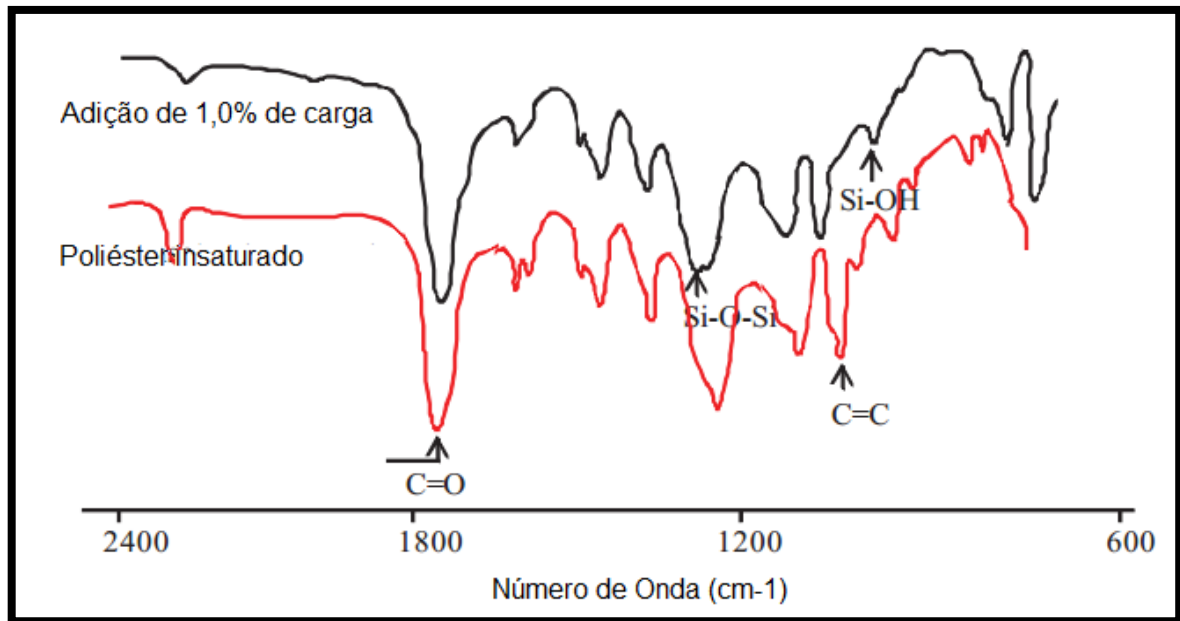


Figura 3.9. Espectro de IV do RPU puro e do nanocompósito RPU/sílica (Sudirman,2012).

Em um estudo feito por TGA comparando-se a degradação do PVDF (poli(fluoreto de vinilideno))/argila em suas diferentes porcentagens, observou-se um pequeno deslocamento da temperatura inicial de degradação a medida que aumentou-se a quantidade de carga. O mesmo efeito também foi observado em relação à porcentagens de resíduos. Os termogramas são apresentados na figura 3.10 (Sudirman et al., 2012).

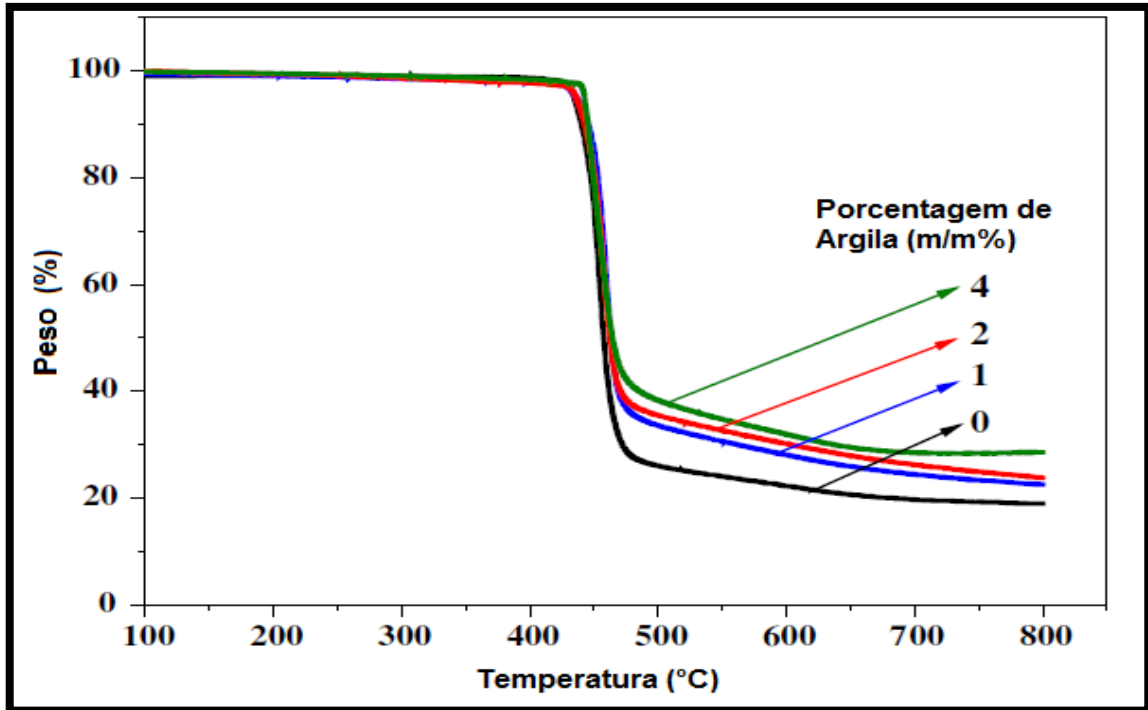


Figura 3.10. Curvas de TGA dos nanocompósitos e do PVDF puro (Ersoy e Onder, 2013).

Foi avaliado as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), a taxa de cristalinidade ( $X_c$ ), foram calculadas a partir das curvas de DSC (figura 3.11) (Ersoy e Onder, 2013).

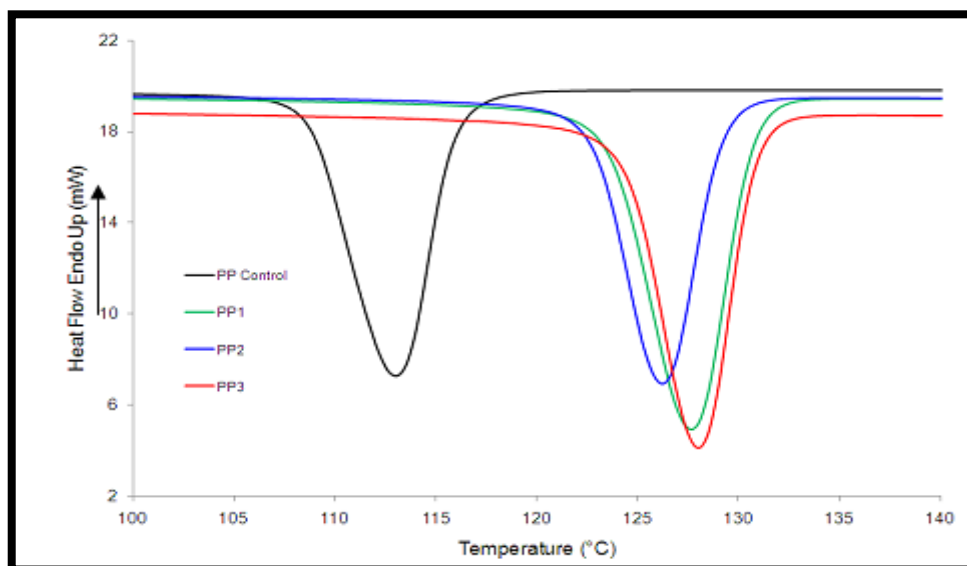


Figura 3.11. Exotermas de cristalização feitas por DSC dos PP puro e PP/MWCNT (Ersoy e Onder, 2013).



As entalpias de cristalização do PP1 e PP2 tem valores superiores ao PP (polipropileno) controle quanto comparados, já o PP3 a sua entalpia tem uma diminuição comparada ao PP controle. A percentagem de cristalinidade ( $X_c$ ) de todas as amostras de PP/MWCTN foram maiores quando comparadas com o controle (padrão), onde a PP2 teve um aumento de 5% na sua cristalinidade comparada com o puro (PP) (Ersoy e Onder, 2013).

A figura 3.12 apresenta as análises de DRX (Difração de Raios X), no gráfico **a** foi demonstrada a exfoliação e a intercalação das argilas, na figura **b** os difratogramas do PVDF puro comparado com os nanocompósitos sintetizados de 1-4% de argila, no ângulo de 2-10 ( $2\theta$ ) é ilustrado na figura 3.12 **a**, que são referentes a argila, enquanto na região acima de 15 ( $2\theta$ ) são os referentes aos nanocompósitos com diferentes quantidades de argila. É visto na figura **b** que o PVDF tem certa cristalinidade e quando é adicionada nanoargila o pico diminui, à medida que aumenta a porcentagem de argila. Isto indica que a nanoargila atua como centro de nucleação para o cristal transformando de uma fase apolar para uma polar para os cristais **b**. também é concluído que a polaridade do material aumenta com o teor de carga (Prasanth et al., 2013).

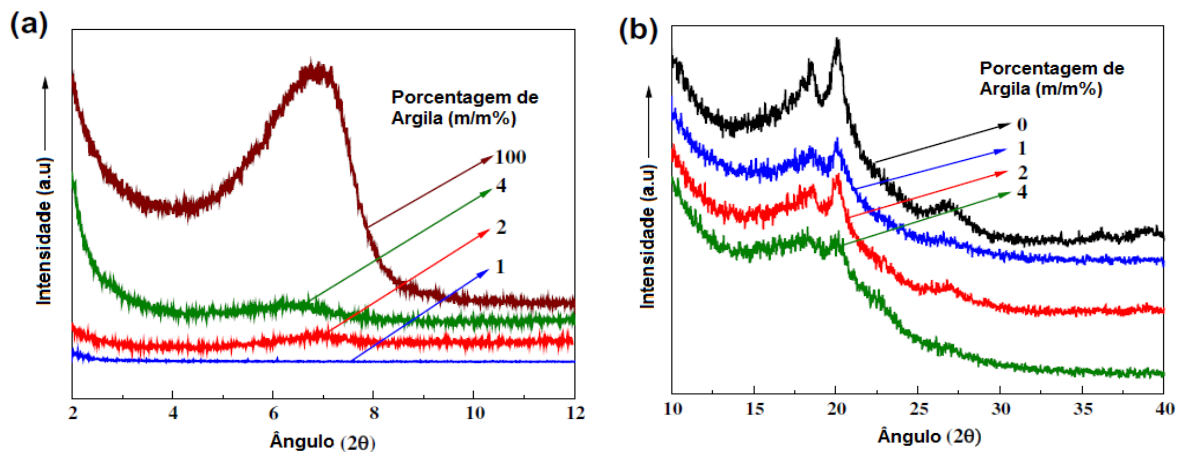


Figura 3.12. Curvas de DRX dos nanocompósitos e do PVDF puro (Prasanth et al, 2013).

Observa-se a necessidade de um bom método de dispersão das cargas na matriz polimérica, evitando-se, assim, a aglomeração das mesmas e a consequente, formação de microdomínios cristalinos, o que torna o material mais quebradiço, diminuindo, dessa forma, suas propriedades mecânicas (Rozman et al., 2003).

Neste trabalho de pesquisa, optou-se pelo método de polimerização *in situ* para a obtenção de poliésteres aromáticos e nanocompósitos de poliéster aromáticos/TiO<sub>2</sub>. Acredita-se que, através da polimerização *in situ*, haja uma melhor dispersão da carga na matriz, além do material ser produzido em uma única etapa.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As reações de síntese dos nanocompósitos (PEA/TiO<sub>2</sub>) e do PEA puro foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas na Faculdade de Química – PUCRS.

Tabela 4.1 Reagentes utilizados na síntese dos poliésteres aromáticos e dos nanocompósitos de PEA/TiO<sub>2</sub>.

Produto	Origem	Pureza (%)
Dimetil tereftalato	Quimpetrol	99,6
PET	M&G	-
1,4- Butanodiol	Rudnik	99,4
1,6- Hexanodiol	Rudnik	99,8
Óxido de dibutilestanho	Miracema Nuodex	47,7 ativo
2,6-di-terc-butil-p-cresol	Merck	99
Clorofórmio	Vetec	99,8
Oxido de Titânio	Merck	99,5

A figura 4.1, apresenta a micrografia das partículas do TiO<sub>2</sub> (carga utilizada) comercial com a fase rutilo predominante, onde o mesmo encontra-se com um diâmetro médio de 164±33nm (obtidos pelo programa “Image Tool”). A carga TiO<sub>2</sub> foi utilizada sem prévio tratamento, isto é, assim como recebida.

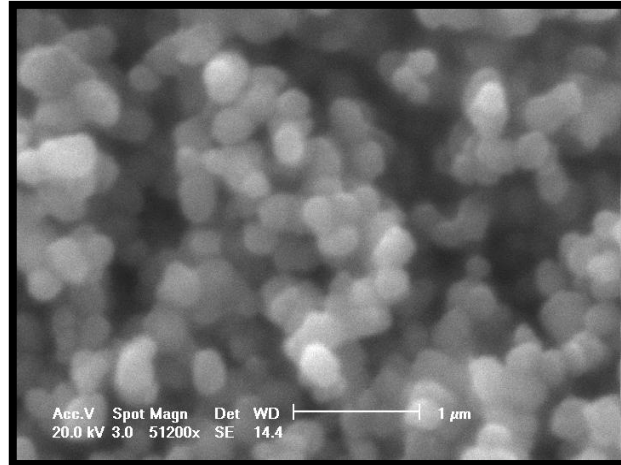


Figura 4.1. Micrografia do TiO<sub>2</sub> comercial utilizado na síntese.

#### 4.1. Preparação do Nanocompósito

Os nanocompósitos de poliéster/TiO<sub>2</sub> foram sintetizados utilizando condições reacionais otimizadas e que estão descritas na literatura (Klein, 2009). As reações de síntese dos nanocompósitos de poliéster/TiO<sub>2</sub>, via polimerização *in situ*, foram realizadas em um reator de 500mL, equipado com agitação pneumática, termopar, coluna recheada com anéis de vidro, condensador de refluxo, com controle de temperatura no topo e recolhimento de destilados e entrada de gás inerte (N<sub>2</sub>). A figura (4.1) apresenta o sistema reacional utilizado na síntese dos nanocompósitos de poliéster aromático/TiO<sub>2</sub> e do poliéster puro.

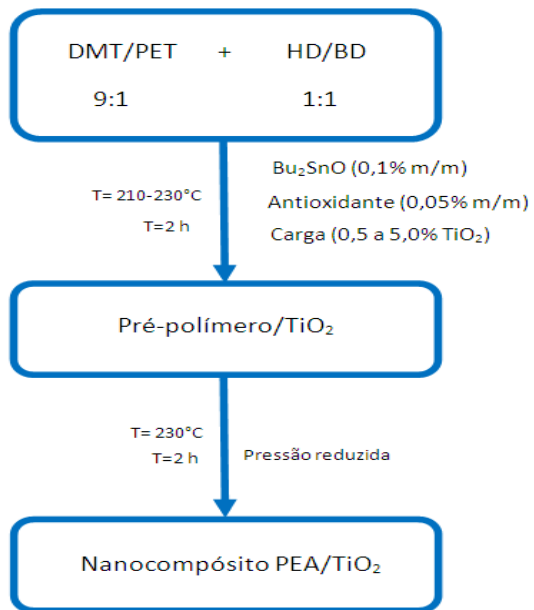
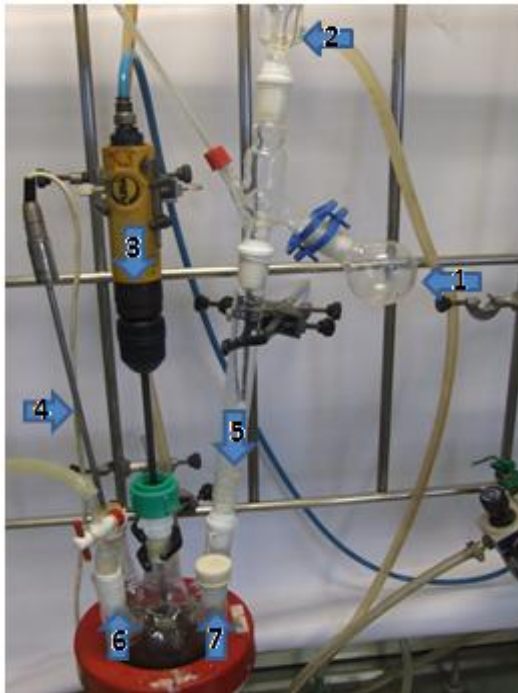


Figura 4.2. Esquema reacional da síntese de nanocompósitos de PEA/TiO<sub>2</sub>. (1) coletor do subproduto, (2) condensador, (3) agitador pneumático, (4) termopar, (5) coluna de argolas de vidro, (6) gás nitrogênio e (7) adição de produtos e fluxograma ilustrado ao lado.

Dentro do reator foi adicionada uma mistura de Dimetil Tereftalato, DMT, e Politereftalato de Etileno, PET, na proporção molar de 9:1, respectivamente. Em seguida, adicionou-se uma mistura de 1,4-butanodiol (BD) e 1,6-hexanodiol (HD) na proporção molar de 1:1 respectivamente e elevou-se a temperatura do sistema para uma faixa entre 210 – 230°C. O óxido de dibutil estanho foi usado como catalisador (0,1% m/m sobre a total de sólidos) e 2,6-di-terc-butil-p-cresol (0,05% m/m sobre a massa total de sólidos) como antioxidante. A carga inorgânica TiO<sub>2</sub> foi adicionada no início das reações nas proporções de 0,5% a 5,0% em relação a massa total de sólidos (massa dos polióis e poliácidos). A carga foi utilizada sem nenhum tratamento, foi dispersa no próprio hexanodiol/butanodiol com o auxílio de um dispersor Ultra-turrax (12000 rpm por 60min). A síntese é dividida em duas etapas: 1<sup>a</sup>) a obtenção do pré-polímero com os reagentes de partida; 2<sup>a</sup>) a polimerização em massa sob pressão reduzida, para aumento da massa molar do polímero. Para a obtenção do poliéster puro utilizou-se as mesmas condições reacionais sem a adição da carga de TiO<sub>2</sub>. Para um maior entendimento do efeito da carga na matriz polimérica foram realizadas reações de síntese do poliéster aromáticos sem adição

de catalisador e carga, bem como com adição de 5,0% de  $\text{TiO}_2$  sem a adição de catalisador. E síntese do poliéster aromático somente de hexanodiol com 5,0%  $\text{TiO}_2$  sem adição de catalisador nas mesmas condições das reações anteriores.

## **4.2. Técnicas de Caracterização**

### **4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR/UATR)**

Para caracterizar a estrutura química dos nanocompósitos sintetizados, bem como o poliéster puro foi utilizado a técnica de espectroscopia no infravermelho usando um equipamento PerkinElmer Spectrum 100 no intervalo de número de onda de  $4000$  à  $650\text{ cm}^{-1}$  utilizando o acessório de amostras UATR (acessório de refletância atenuada total universal). Todas as amostras foram analisadas sob a forma de pó. As amostras foram analisadas no Laboratório Analítico de Insumos Farmacêuticos – PUCRS/TECNOFUC.

### **4.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), fusão ( $T_m$ ), cristalização ( $T_c$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) dos nanocompósitos e do PEA puro foram determinados em um equipamento TA Instruments, modelo Q20, em um intervalo de temperatura de  $-90^\circ\text{C}$  a  $220^\circ\text{C}$ . As análises de DSC foram realizadas em ciclos de aquecimento com razão de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e de resfriamento com razão de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Pesou-se aproximadamente  $10\text{ mg}$  de amostra em panela hermética de alumínio. As  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_c$  e  $\Delta H_f$  foram obtidas no 2º ciclo de aquecimento e  $T_c$  em relação a etapa de resfriamento. As análises feitas em triplicata foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da FAQUI/PUCRS.

#### 4.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a decomposição térmica dos nanocompósitos PEA/TiO<sub>2</sub> e do PEA puro foi utilizado um aparelho de SDT TA Instruments, modelo Q600. Os ensaios foram realizados em uma rampa de aquecimento de 25°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 20 °C/mim, atmosfera de nitrogênio e utilizando porta-amostra de platina. Para as análises termogravimétricas foi utilizado uma massa de aproximadamente 10 mg de amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais FAQUI/PUCRS.

#### 4.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As massas molares médias ( $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$ ) e o índice de polidispersão (IP) do PEA puro e nos nanocompósitos foram determinados através da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). As amostras foram solubilizadas em clorofórmio P.A., numa concentração de 5,0 mg/mL (agitação por 15 min e após filtradas com um filtro de membrana PTFE de 0,45µm. As análises foram realizadas através de um cromatográfico líquido equipado com uma bomba isocrática-1515 (eluente: clorofórmio, fluxo: 1mL/min) e detector de índice de refração-2414 da Waters Instruments com set de colunas Styragel e padrões de calibração de poliestireno. As análises foram realizadas no Laboratório Cromatografia da FAQUI/PUCRS.

#### 4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliação da morfologia da superfície dos nanocompósitos PEA/TiO<sub>2</sub> e do PEA puro, bem como, para análise das dimensões das cargas e dispersão das mesmas na matriz polimérica, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no modo de Elétrons secundários (SE) com um equipamento Philips modelo XL 30 com auxílio de um Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersa (EDS), e os dados de tamanho de partícula ou de aglomeração foram obtidos pelo programa "Image Tool". Sendo que todas as amostras foram fraturadas

e após metalizadas com ouro. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS.

#### **4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para avaliação da morfologia da superfície dos nanocompósitos dos PEAs sem adição de catalisador, bem como, para análise das dimensões das cargas e dispersão das mesmas na matriz polimérica, as amostras foram fraturadas e metalizadas com uma fina camada de ouro, e assim se utilizou a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no modo de Elétrons secundários (SE) com um equipamento JEOL modelo JSM 6060 disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Sendo que todas as amostras foram fraturadas e após metalizados com ouro

#### **4.2.7. Dureza**

O ensaio de dureza foi feito em corpos de prova com dimensões 35x48x4 mm. Para a realização deste teste foi utilizado um equipamento Woltest Sd 300, na escala Shore A – Mainard “A” G112605. As análises foram feitas em quintuplicatas e realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos LAPOL/UFRGS (segundo norma ASTM D2240).

#### **4.2.8. Difração de Raios-X**

Os nanocompósitos de PEA/TiO<sub>2</sub> foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X (DRX), para avaliar a interação da carga com a matriz polimérica, e assim verificar a formação do nanocompósito. As análises de DRX foram realizadas em um aparelho Bruker Siemens D5000, utilizando-se radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ), tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2 $\theta$  de 2 a 30° e velocidade de varredura de 0,02°/min, no Laboratório de Difractometria de



Raios-X do Instituto de Geociências da UFGRS. Os nanocompósitos e a carga ( $\text{TiO}_2$  sem nenhum tratamento) foram encaminhadas em pó para caracterização dos mesmos.

#### 4.2.9. Ângulo de Contato

A técnica de ângulo de contato é definida como a tendência de adicionar certo fluido e ver se ele espalha ou não em uma superfície sólida (Junior, 2009), no ponto de vista macroscópico, é a medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície, da linha tangente da gota de um líquido e a linha horizontal que se refere à superfície (Figura 4.2).

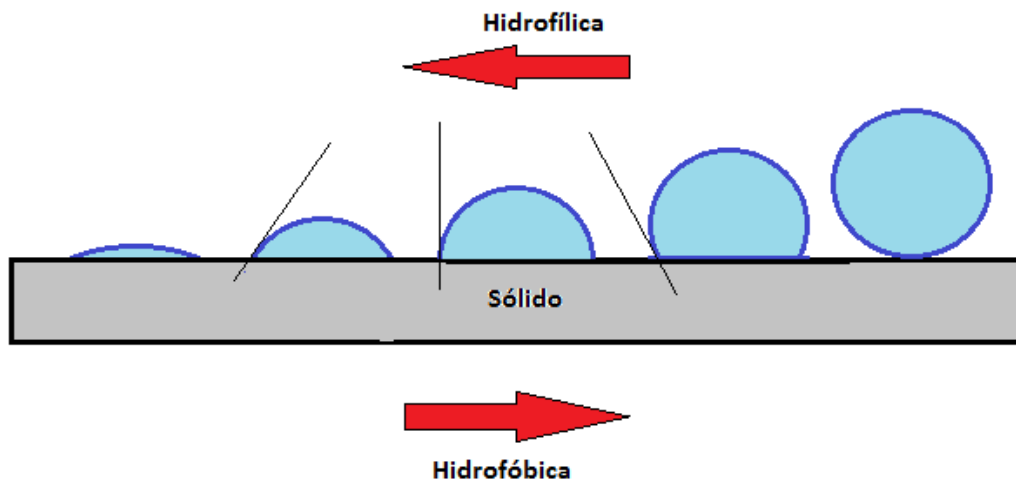


Figura 4.2. Ângulo de contato formado entre um líquido e a superfície do material

As medidas de ângulo de contato foram feitas em corpos de prova (dimensões: 35x48x4 mm) dos nanocompósitos PEA/ $\text{TiO}_2$  e comparadas com o PEA puro em quadruplicata. As medidas do ângulo de contato foram feitas como forma de avaliar a interação da carga/polímero na superfície do corpo de prova. Em todas as análises foram usadas água milli-Q. O equipamento usado foi OCA 15+ e o software SCA202, versão 3.12.11 e as análises (em quintuplicatas) foram realizadas no Laboratório Analítico de Insumos Farmacêuticos – LAIF/TECNOPUC.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão apresentados os resultados dos nanocompósitos de poliéster aromático/TiO<sub>2</sub> (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0 % de TiO<sub>2</sub>) preparados por polimerização *in situ*, bem como, a avaliação das propriedades mecânicas e térmicas destes nanocompósitos quando comparados ao PEA puro.

### 5.1. Caracterização

#### 5.1.1. Infravermelho

Para fins de comparação são apresentados na Figura 5.1 os espectros do PEA puro e do nanocompósito PEA/TiO<sub>2</sub> 5,0% (ambos 4000 – 650 cm<sup>-1</sup>), onde observa-se as bandas características em torno de 1710 cm<sup>-1</sup>, 1408 cm<sup>-1</sup> e 1247 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas, respectivamente, a vibração de estiramento do grupo C=O, vibração de deformação dos grupos CH<sub>2</sub> e estiramento da ligação C-O da cadeia do poliéster. Também foram observadas bandas na região 875-724 cm<sup>-1</sup> correspondentes às deformações de C-H aromático no plano e fora do plano. Nos espectros dos demais nanocompósitos PEA/TiO<sub>2</sub> também foram observadas estas mesmas bandas características (figura 5.2). Cabe salientar, que a adição de TiO<sub>2</sub> na matriz polimérica produz uma diminuição nas intensidades das bandas características do poliéster.

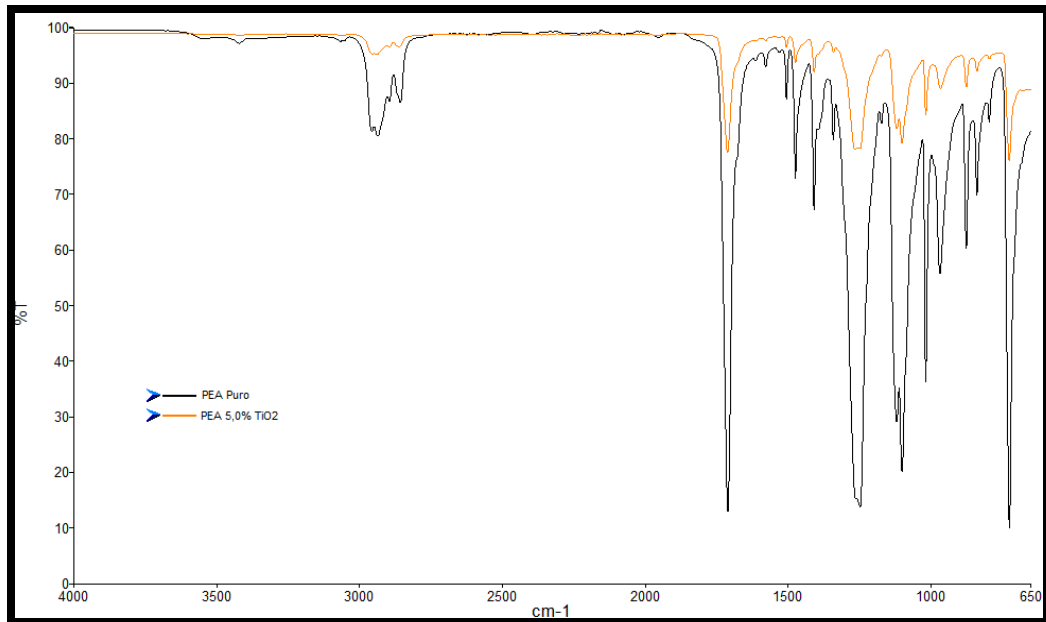


Figura 5.1. Espectro de PEA Puro e PEA 5,0% TiO<sub>2</sub>.

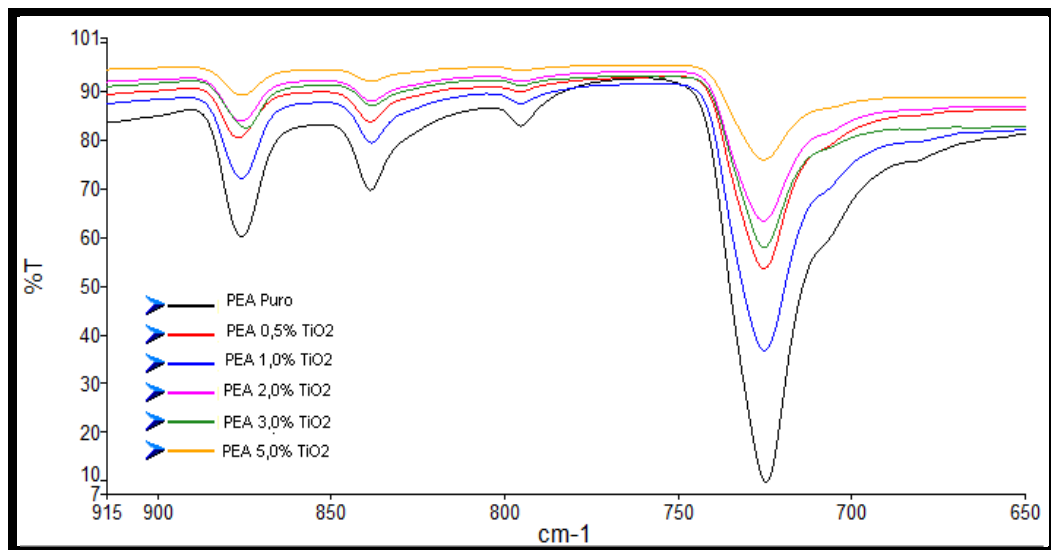


Figura 5.2. Espectro na região de 875- 724  $\text{cm}^{-1}$  PEA Puro (1) e do PEA de 0,5 (2); 1,0 (3); 2,0 (4); 3,0 (5) e 5,0% de TiO<sub>2</sub> (6).

Nos espectros dos nanocompósitos PEA/TiO<sub>2</sub> (Fig. 5.3) foi observado um alargamento da banda em torno de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  atribuído a vibração da ligação O-H dos grupos hidroxilas existentes na superfície da partícula de TiO<sub>2</sub>. Também foi observado um alargamento da banda em  $730 \text{ cm}^{-1}$  com o aparecimento de um ombro correspondente a ligação Ti-O-O da carga (fig. 5.4). Estes sinais estão de

acordo com o descrito por Peng et al,(2012) que estudaram um nanocompósito formado por PET e  $\text{TiO}_2$ .

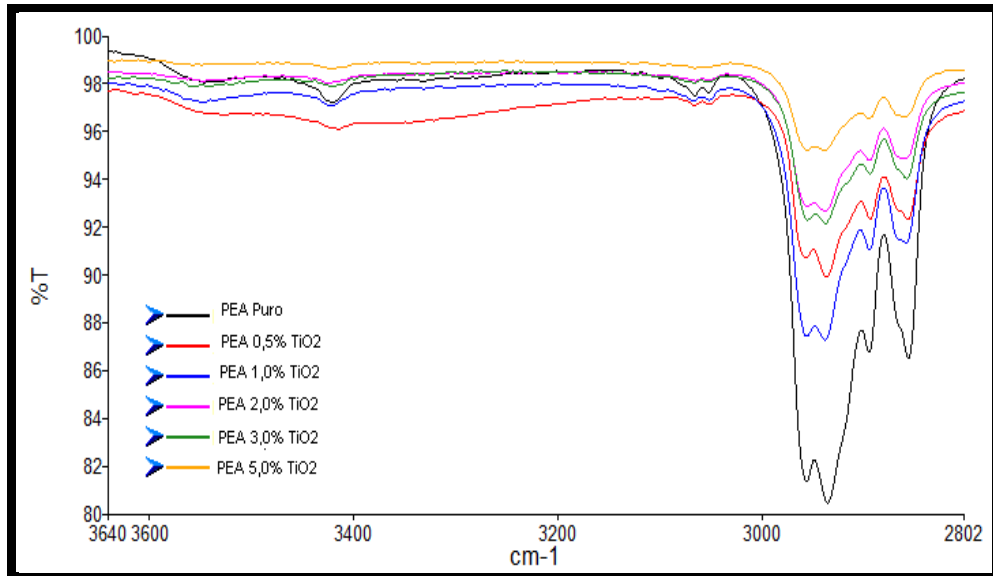


Figura 5.3. Espectros na região de 3400 do PEA Puro (1) e do PEA de 0,5 (2); 1,0 (3); 2,0 (4); 3,0 (5) e 5,0% de  $\text{TiO}_2$  (6).

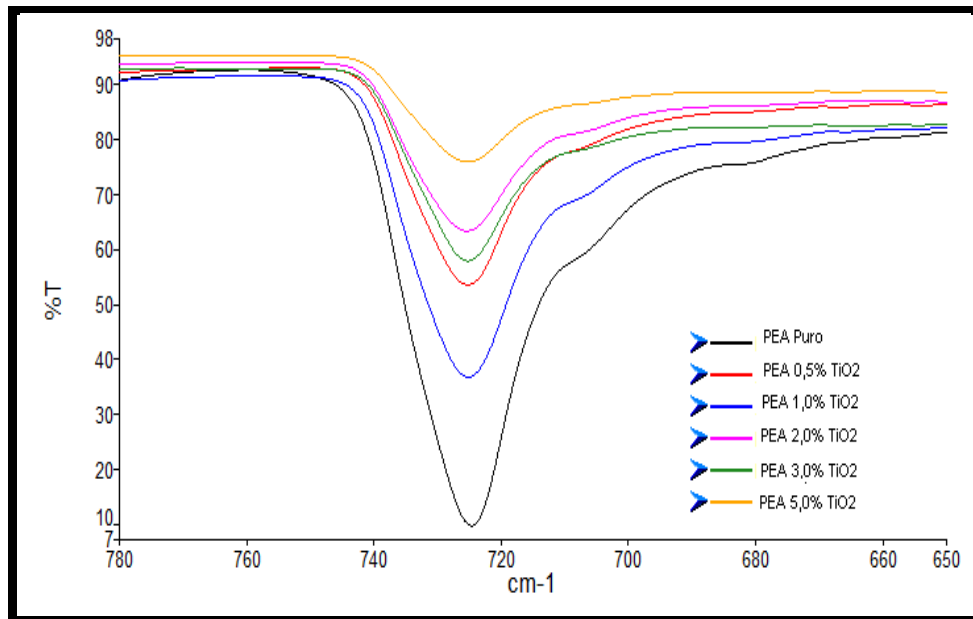


Figura 5.4. Espectros na região de  $730\text{ cm}^{-1}$  dos nanocompósitos e do PEA puro.

Na figura 5.5 são apresentados os espectros na região  $1710\text{ cm}^{-1}$  característico da carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) (Sudirman et al, 2012) existente nas amostras de PEA puro e nos nanocompósitos de PEA/ $\text{TiO}_2$ . Observou-se que quando adicionou carga à matriz polimérica houve uma diminuição na intensidade nesta banda quando

comparado ao PEA puro. Foi observado, também, o mesmo efeito na região de  $730\text{ cm}^{-1}$  (C-H de aromático), como está demonstrado na figura 5.5.

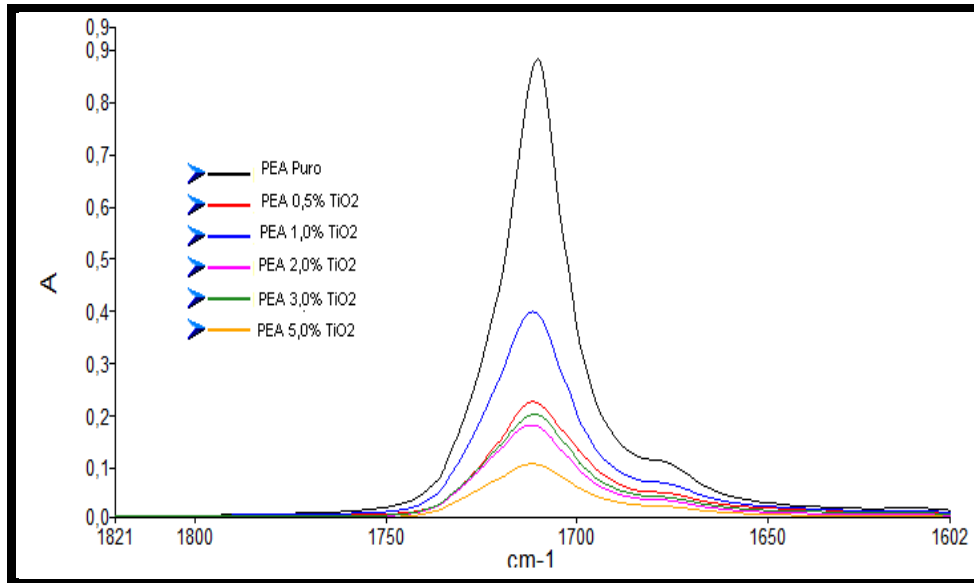


Figura 5.5. Espectros na região  $1710\text{ cm}^{-1}$  dos nanocompósitos e do PEA Puro.

Na figura 5.5 mostra que a adição da carga  $\text{TiO}_2$  à matriz polimérica produz uma diminuição na intensidade da banda da C=O de éster, como um possível efeito da interação da carga  $\text{TiO}_2$  através dos seus grupos OH livres. Este comportamento foi observado por Sudirman *et al* (2012) para nanocompósitos formados entre resinas de poliésteres alifáticos com sílica. Foi observado, também, o mesmo efeito na região de  $730\text{ cm}^{-1}$  (C-H de aromático), como está demonstrado na figura 5.6.

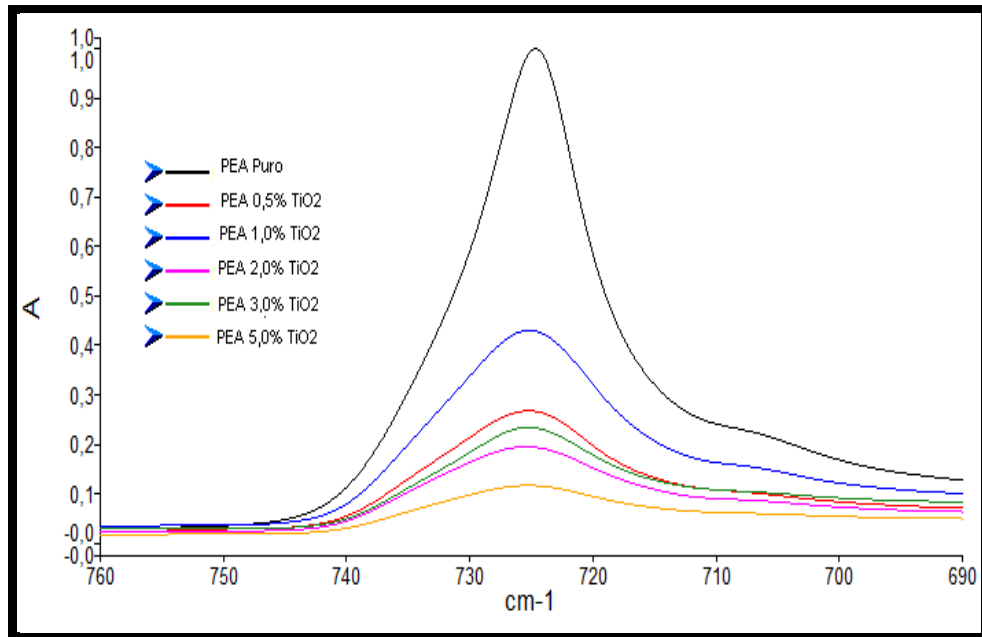


Figura 5.6. Espectros na região de  $\text{TiO}_2$  em  $730 \text{ cm}^{-1}$  dos nanocompósitos e do PEA PURO.

Analisando a relação entre as áreas das bandas em  $1710$  e  $730 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{730}/A_{1710}$ ) observa-se uma diminuição real na relação dos sinais. Este fato indica a presença de uma interação carga/polímero diretamente proporcional ao aumento de carga adicionada, figura 5.7. Provavelmente, os grupamentos OH, presentes no dióxido de titânio, estão interagindo através de ligações de hidrogênio com o grupo carbonila do éster e interações de van der Waals com os anéis aromáticos do poliéster.

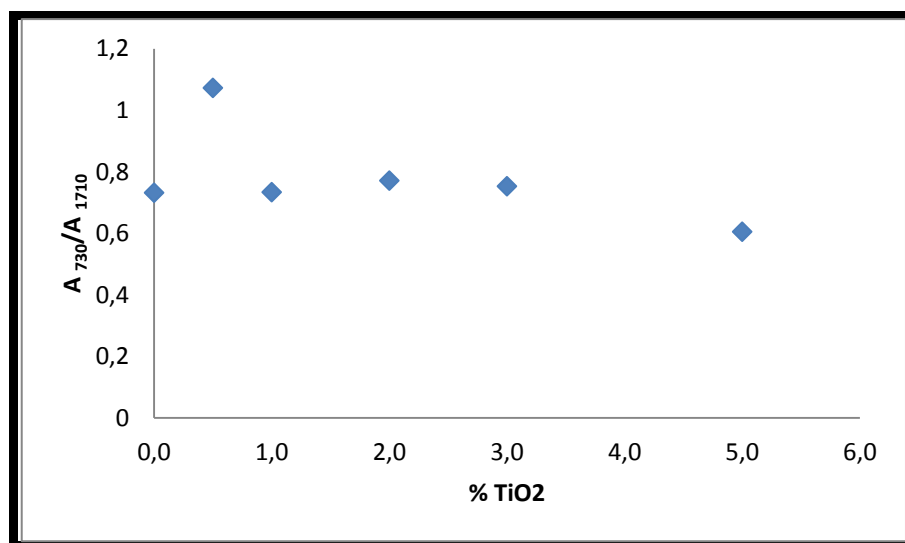


Figura 5.7. Relação das áreas  $A_{730}/A_{1730}$ .

### 5.1.2. Difração de Raios X

Nos difratogramas de Difração de raios X, é ilustrados na figura 5.8, onde estão ilustrados PEA puro e os nanocompósitos sintetizados. O difratograma do  $\text{TiO}_2$  apresenta picos atribuídos à fase rutilo com pequenos traços da fase anatásio, como descrito na literatura (Filho e Zarbin,2006; Silva et al., 2010) e mostrado na figura 5.9. Já o difratograma do PEA puro teve picos amorfos, que já era esperado por ser uma matriz polimérica.

Ao comparar o PEA puro com os nanocompósitos sintetizados foram observados na região  $27,5 - 2\theta$  onde obteve um sinal forte do  $\text{TiO}_2$  fase rutilo (puro sem nenhum tratamento) e ainda é possível observar a interação da carga/polímero, porque há medida que se tem um aumento da quantidade de carga o pico fica mais intenso quando comparado na mesma região do PEA puro. Na região de  $17$  a  $19 - 2\theta$ , há picos característicos do PEA puro onde há um pequeno deslocamento nos demais, o que pode ter acontecido pelo fato da presença de óxido de titânio.

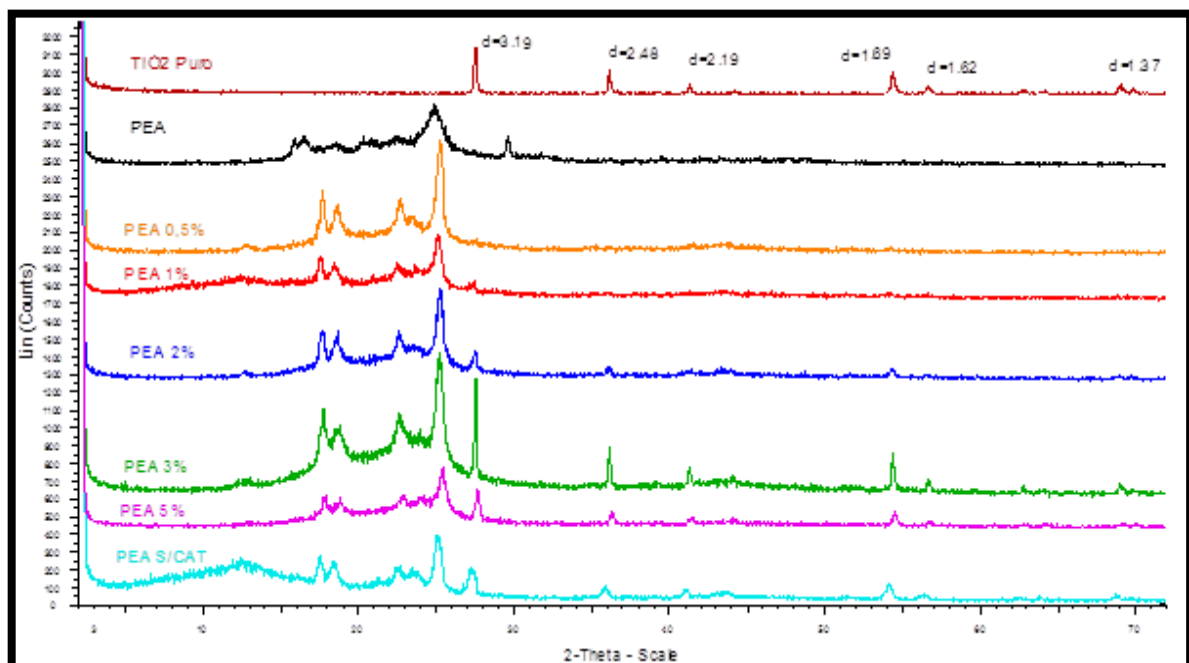


Figura 5.8. Difratogramas dos nanocompósitos sintetizados 0,5 a 5,0%; PEA puro, PEA sem catalisador e  $\text{TiO}_2$  (que foi utilizado para a formação dos nanocompósitos)

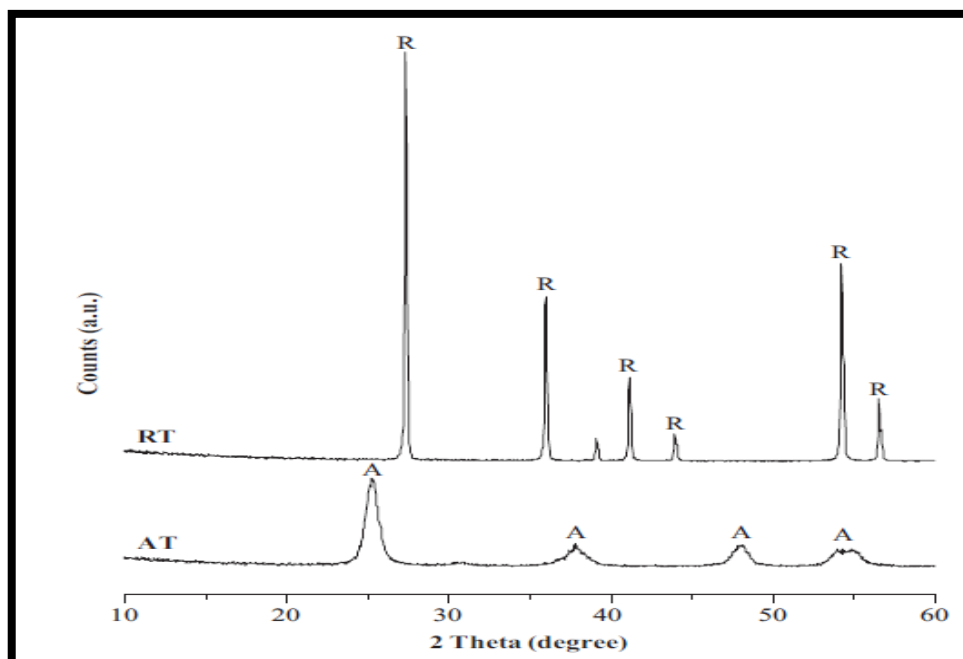


Figura 5.9. Padrão de DRX de anatásio e rutilo de  $\text{TiO}_2$  (Tayade et al., 2007).

Foi feita análise de DRX do PEA S/C 5,0% de  $\text{TiO}_2$  (sem adição de catalisador) com as mesmas condições das reações anteriores para verificar a possível atuação do  $\text{TiO}_2$  como catalisador da reação. Observou-se (figura 5.8) que o PEA 5,0% de  $\text{TiO}_2$  S/C apresenta os mesmos picos característicos do PEA puro e, também, alguns picos do  $\text{TiO}_2$  puro (fase rutilo) (figura 5.9)., Desta forma constatou-se que o  $\text{TiO}_2$  além de carga, também, se comporta como catalisador/facilitador.

### 5.1.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de GPC foi utilizada para se obter as massas molares e os índices de polidispersão de PEA de 0,5 a 5,0% de  $\text{TiO}_2$ , PEA puro (tabela 5.1). Quando analisado o PEA puro com os nanocompósitos de 0,5; 1,0 e 2,0% de  $\text{TiO}_2$ , observou-se que tanto a massa molar numérica média ( $M_n$ ), quanto a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) diminuíram comparando-se com o polímero puro. Acredita-se que as interações entre as partículas de dióxido de titânio e a cadeia polimérica que está sendo formada limitem o crescimento da mesma. No entanto, quando é adicionada uma quantidade maior de carga (3,0 e 5,0% de  $\text{TiO}_2$ ) observou-se que esses nanocompósitos obtiveram massas maiores que PEA puro. Neste caso, o excesso de carga pode estar atuando como catalisador da reação de esterificação, já que



compostos a base de titânio são excelentes catalisadores de reações de esterificação e transesterificação (Pang et al, 2006). Em função disto foi realizado reações de polimerização *in situ* sem adição de catalisador adicionando somente carga (5,0% TiO<sub>2</sub>). Os resultados destas reações serão mostrados e discutidos a seção 5.2. O índice de polidispersão (IP) dos materiais ficou entre 1,5 – 1,8, indicando uma distribuição molecular estreita, tabela 5.1.

Tabela 5.1. Análises por GPC dos PEA formados com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0, 3,0 e 5,0% de TiO<sub>2</sub>.

% de TiO <sub>2</sub>	Mn (g/mol)	Mw(g/mol)	IP
0,0	7495	12492	1,67
0,5	3197	5019	1,57
1,0	5883	10655	1,81
2,0	5514	9477	1,72
3,0	8802	17783	2,02
5,0	9965	17836	1,79

#### 5.1.4. Calorimetria Exploratória de Varredura

A figura 5.10 apresenta as curvas de DSC (etapa do 2º aquecimento) do PEA puro e dos nanocompósitos PEA/TiO<sub>2</sub>, onde são observados dois picos de fusão, denominados de pico 1 e pico 2.

Alguns polímeros semicristalinos flexíveis, como polietileno (PE), polipropileno (PP) ou semirrígidos como poli(éter-eter-cetona) (PEEK), poli(etileno tereftalato) (PET), etc. apresentam um comportamento particular de picos duplos de fusão durante a análise de DSC. Num primeiro momento, poderia ser interpretado como um artefato produzido na análise, muito mais do que uma característica do polímero. Contudo, alguns trabalhos mostram que há real presença de duplas regiões de cristalitos produzindo morfologias diferentes (Yoo e Im,1999). Este comportamento tem sido explicado basicamente pela formação de morfologias diferentes associados ao processo de cristalização destes polímeros, podendo apresentar dois ou mais

cristais com diferentes estruturas ou pelo menos dois grupos com estruturas lamelares diferentes ou, ainda diferentes morfologias cristalinas (Papageorgiou e Bikiaris,2005). Estas diferentes estruturas podem ser formadas no processo de cristalização isotérmico em temperaturas bem acima da ambiente (entre 70° - 100°C), como foi observado para o poli(alquilenos succinatos) (80°C – 100°C) (Yoo e Im, 1999) e (Papageorgiou e Bikiaris, 2005). Neste estudo, ao término da 2ª etapa de síntese (polimerização em massa), o PEA inicia sua solidificação em temperaturas bem acima da ambiente. Por outro lado, o PEA sintetizado é formado por dois segmentos alifáticos lineares que podem contribuir para a formação de diferentes regiões cristalinas.

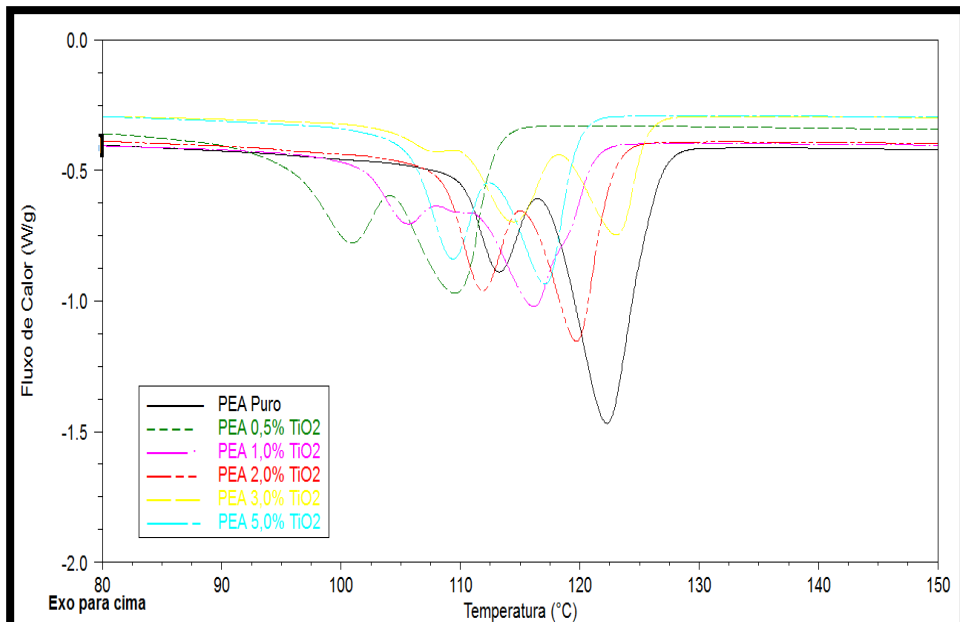


Figura 5.10. Curvas de DSC (etapa de aquecimento) do PEA puro e dos nanocompósitos PEA/TiO<sub>2</sub>.

A tabela 5.2 mostra os valores de  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$  (temperaturas de fusão referentes ao pico 1 e pico 2) e  $\Delta H_{m1}$ ,  $\Delta H_{m2}$  (entalpias de fusão referentes ao pico 1 e pico 2) dos materiais sintetizados com adição de TiO<sub>2</sub> em relação ao polímero puro.

Tabela 5.2. Valores de  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  das amostras de PEA 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% de  $TiO_2$  e do PEA Puro.

% de $TiO_2$	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_{m1}$ (J/g)	$\Delta H_{m2}$ (J/g)
0,0	113	122	5,76	29
0,5	101	111	4,50	19
1,0	90	118	4,15	22
2,0	112	120	5,59	13
3,0	115	124	9,86	9,0
5,0	109	118	5,98	14

A partir dos dados mostrados na tabela 5.2 é possível observar que adição de quantidades diferentes de carga não alterou significativamente as temperaturas de fusão do polímero. Entretanto, houve uma diminuição na entalpia de fusão do pico 2, indicando uma diminuição da população de cristallitos associados a este pico. Este resultado também foi observado no trabalho de Yoo e Im (1999).

A Figura 5.11 apresenta as curvas de DSC dos materiais sintetizados, onde observa-se o pico de cristalização destes materiais.

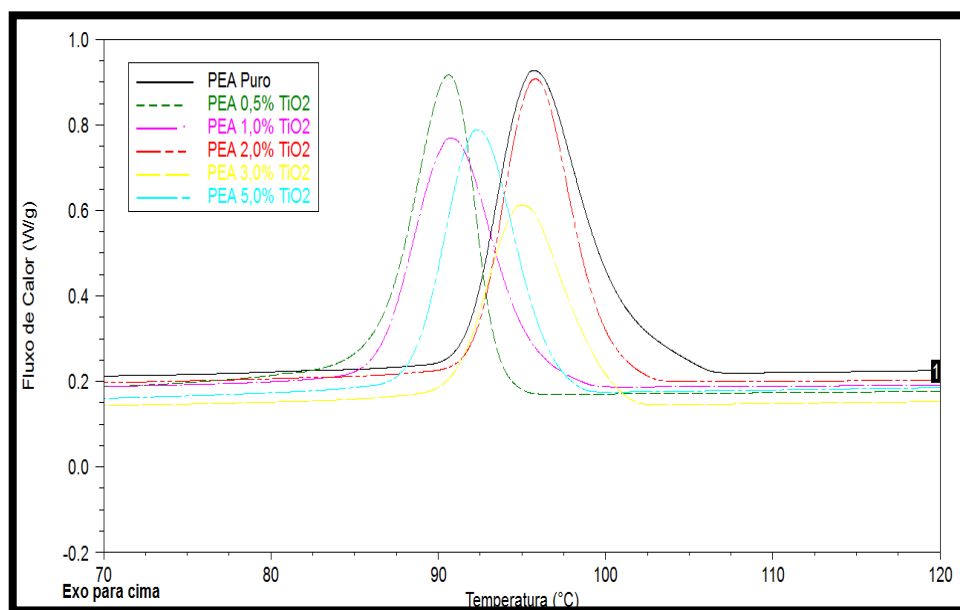


Figura 5.11. Curvas de DSC (etapa de resfriamento) do PEA puro e dos nanocompósitos PEA/ $TiO_2$ .

A tabela 5.3 mostra os valores de Tg (temperatura de transição vítrea), Tc (temperatura de cristalização) e  $\Delta H_c$  (entalpia de cristalização), obtidos a partir das curvas de DSC apresentadas na figura 5.11, dos materiais sintetizados com adição de TiO<sub>2</sub> em relação ao polímero puro. Para os nanocompósitos de PEA/TiO<sub>2</sub> com 0,5, 1,0 e 3,0% de carga não foi possível determinar o valor da Tg pelo método utilizado.

Tabela 5.3. Valores de Tg, Tc e  $\Delta H_c$  das amostras de PEA com com 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% de TiO<sub>2</sub>.

% de TiO <sub>2</sub>	Tg (°C)	Tc (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
0,0	8,5	96	51
0,5	nd	91	45
1,0	nd	92	43
2,0	8,6	95	36
3,0	nd	93	34
5,0	10,2	91	39

nd= valor não determinado.

Os valores de Tg e Tc para os nanocompósitos formados não apresentaram uma variação significativa quando comparados aos do polímero puro (tabela 5.3). Por outro lado, observou-se uma diminuição na área do pico de cristalização (figura 5.11) resultando numa diminuição dos valores de  $\Delta H_c$  o que corrobora com os resultados da diminuição da cristalinidade da matriz polimérica nos nanocompósitos.

### 5.1.5. Análise Termogravimétrica

A curva de degradação térmica analisada por TGA mostrou uma única etapa de degradação, tanto para o polímero puro como para os nanocompósitos, como mostra a Figura 5.12. Não foi observado um aumento significativo nas temperaturas inicial ( $T_{onset}$ ) e final ( $T_{endset}$ ) de degradação os nanocompósitos de PEA/TiO<sub>2</sub> quando

comparados ao PEA puro (Tabela 5.4). Contudo discretas variações nas regiões inicial e final de degradação foram observadas, mostrando que houve uma interação da carga  $\text{TiO}_2$  com a matriz polimérica, em acordo com relatos na literatura que indicam que as nanocargas interferem nestas regiões destacadas na figura 5.12 (Ergoy e Onder, 2013).

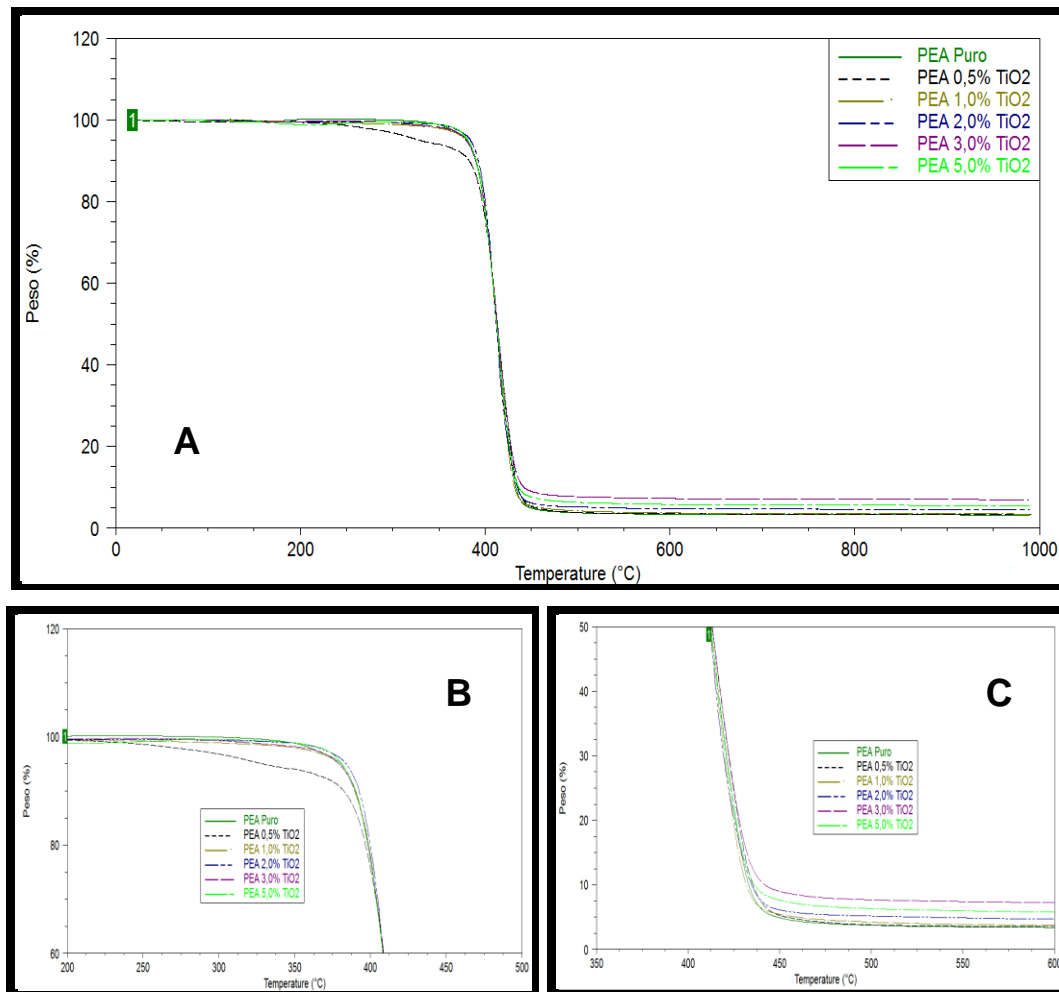


Figura 5.12. Análise Termogravimétrica do PEA Puro e dos PEA 0,5 a 5,0% de  $\text{TiO}_2$  (A), Temperatura inicial de degradação dos PEAs (B) e Temperatura final de degradação dos PEAs (C).

Analisando o resíduo dos materiais sintetizados, após um aquecimento até 1000  $^{\circ}\text{C}$ , constatou-se que a diferença percentual dos nanocompósitos em relação ao polímero puro, corresponde aproximadamente à quantidade de carga adicionada para os nanocompósitos ao PEA de 1,0; 2,0; e 3,0% de  $\text{TiO}_2$ . O mesmo comportamento não foi observado para os compósitos de 0,5 e 5,0% de  $\text{TiO}_2$ , provavelmente pela não homogeneidade da amostra ou por erro experimental.

Tabela 5.4. Análises por TGA dos PEA formados com 0,0; 0,5; 1,0, 2,0, 3,0 e 5,0% de TiO<sub>2</sub>.

% de TiO <sub>2</sub>	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	Resíduo (%)
0,0	393	434	3,69
0,5	394	435	3,70
1,0	392	434	3,93
2,0	394	434	4,54
3,0	393	433	5,44
5,0	393	432	5,42

### 5.1.6. Ensaio de Dureza

Nos resultados de dureza ilustrado na figura 5.13, observa-se uma tendência de aumento desta propriedade nos nanocompósitos quando comparados ao PEA puro, exceto 2,0% TiO<sub>2</sub>, possivelmente pode ter ocorrido uma heterogeneidade da amostra ou por erro experimental.

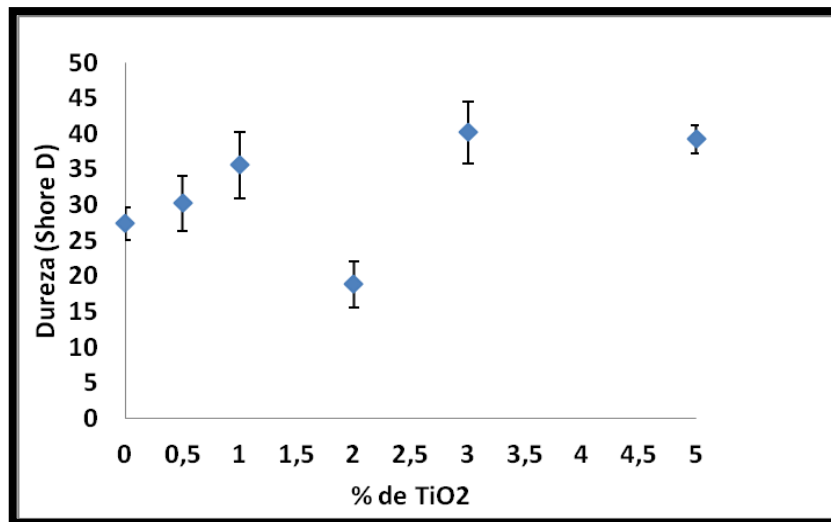


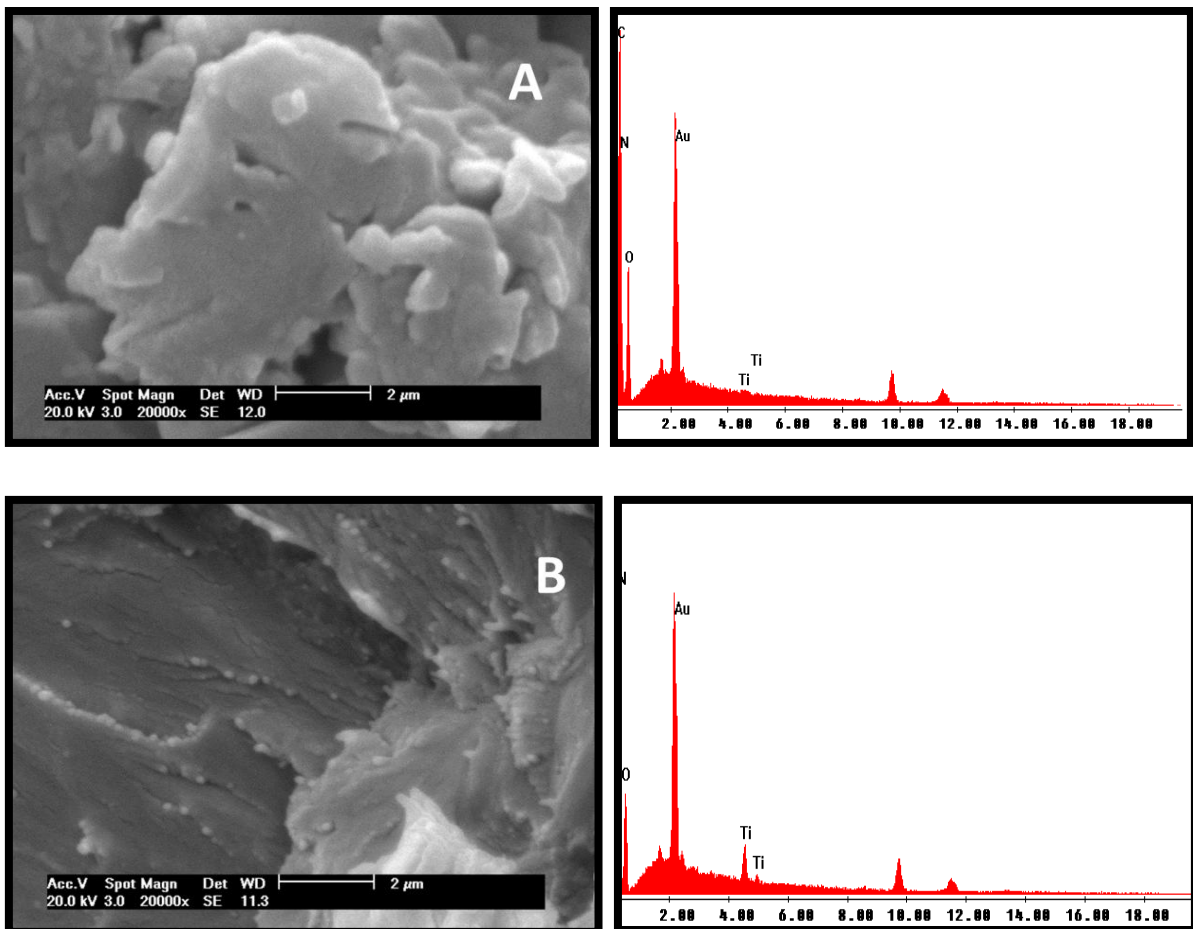
Figura 5.13. Resultados dos ensaios de dureza feitos nos nanocompósitos e no PEA puro.

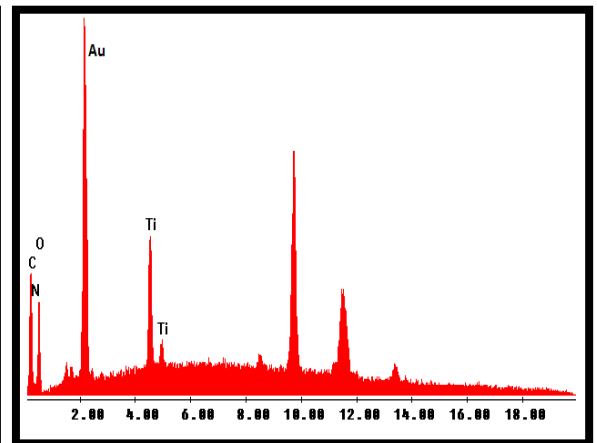
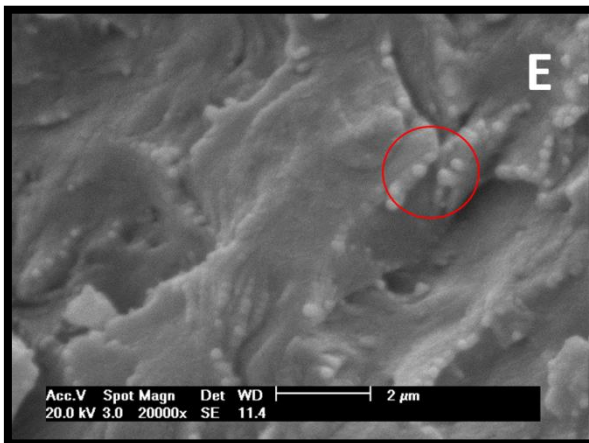
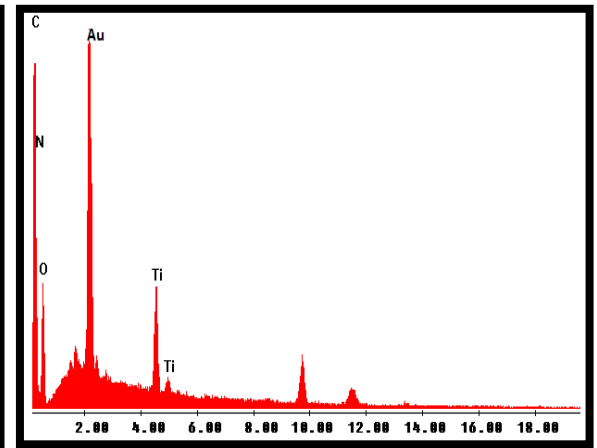
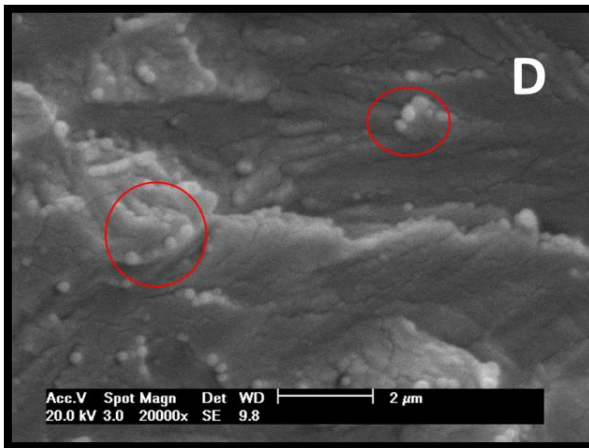
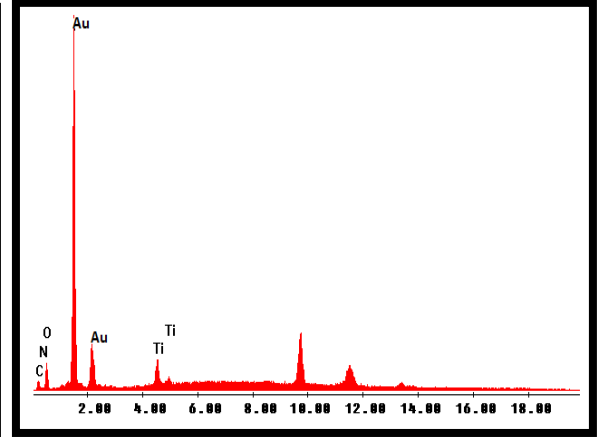
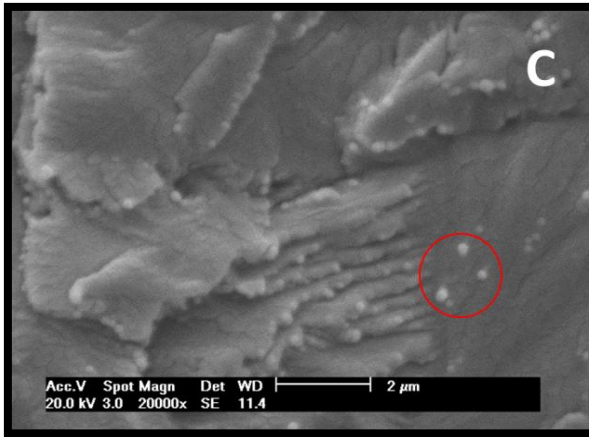
Este comportamento também foi observado por Yinghong et al (2002), em nanocompósitos obtidos com poliéster insaturados com TiO<sub>2</sub>, onde se observou um máximo de resistência ao impacto quando adicionado 4,0% de carga e para valores maiores houve um decréscimo desta propriedade. Este comportamento é explicado,

pela aglomeração de cargas a qual provoca pontos de tensão no material formado e é bem conhecido da literatura (Zang, 2009; Silva et al., 2013).

### 5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura para verificar a dispersão da carga e o comportamento carga/polímero na superfície da fratura do PEA puro e dos nanocompósitos. A figura 5.14, apresenta as micrografias do PEA puro e PEA/TiO<sub>2</sub> de 0,5 a 5,0% em peso.







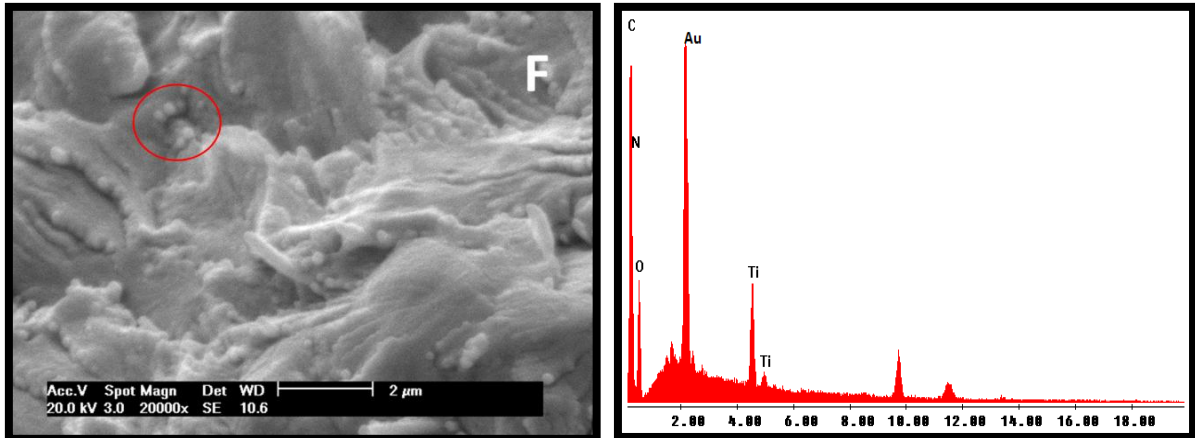


Figura 5.14. Micrografias do polímero puro (A); PEA 0,5% TiO<sub>2</sub> (B); PEA 1,0% TiO<sub>2</sub> (C), PEA 2,0% TiO<sub>2</sub> (D), PEA 3,0% TiO<sub>2</sub> (E) e PEA 5,0% TiO<sub>2</sub> (F).

Ao analisar as figuras 5.14 B e C, notou-se uma boa distribuição da carga, indicando uma boa interação da carga na matriz polar, com diâmetro médio em torno de  $176 \pm 54 \text{ nm}$  (0,5% TiO<sub>2</sub>) e  $199 \pm 58 \text{ nm}$  (1,0% TiO<sub>2</sub>) o que promoveu uma melhora na dureza dos materiais sintetizados. Por outro lado observou-se pequenas aglomerações de cargas (em escala nanométrica) em nanocompósitos acima de 1,0% (figura 5.14 D, E e F), este fato é evidenciado pelo tamanho médio maior nos nanocompósitos  $263 \pm 96$  já que as partículas de TiO<sub>2</sub> utilizadas sem tratamento apresentam diâmetro médio de  $164 \pm 33 \text{ nm}$  (Figura 5.15). O mesmo efeito foi verificado por Sudirman et al, 2012, quando adicionou sílica em uma resina de poliéster insaturada (figura 3.8, revisão bibliográfica).

### 5.1.8. Ângulo de Contato

Pela medida do ângulo de contato, onde foi utilizado água milliQ, pode-se comprovar a interação do poliéster aromático com TiO<sub>2</sub> nas superfícies dos materiais (Figura 5.16). Foram submetidas à análise, os nanocompósitos sintetizados com 0,5 a 5,0 % de TiO<sub>2</sub> sendo comparados com o polímero puro.

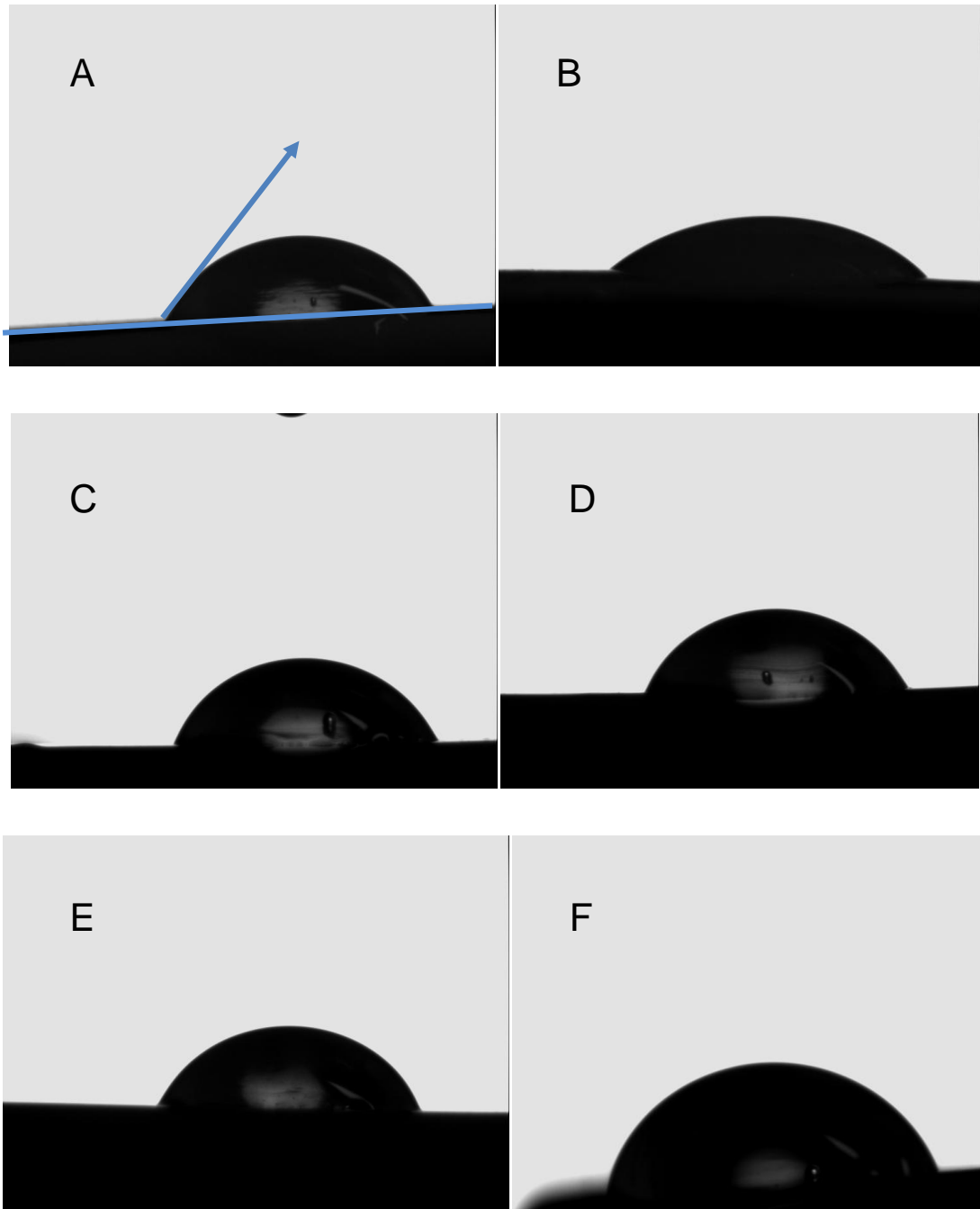


Figura 5.15. Imagens do ângulo de contato de água milli-Q na superfície do PEA Puro (A) e dos nanocompósitos de PEA 0,5 (B), 1,0 (C), 2,0 (D), 3,0 (E) e 5,0% (F) de  $\text{TiO}_2$ .

Ao observar os resultados obtidos, notou-se que o nanocompósito com 0,5% de  $\text{TiO}_2$ , quando comparado ao PEA puro, tem um aumento em sua hidrofiliçidade de  $25^\circ$ . Já nas demais porcentagens de carga adicionada acima de 1,0%, houve uma aumento nos ângulos, variando aproximadamente de  $64^\circ$  a  $69^\circ$ , e assim a medida que se aumenta a quantidade de carga há um aumento no ângulo de

contato da gota (tabela 5.5). Mostrando que os nanocompósitos tiveram uma diminuição da hidrofiliçidade com maiores quantidades de carga quando comparado com o PEA puro.

Tabela 5.5. Ângulo de contato do PEA puro e dos nanocompósitos.

% de TiO <sub>2</sub>	Ângulo de contato (°)
0,0	58 ± 6
0,5	33 ± 5
1,0	64 ± 4
2,0	66 ± 2
3,0	65 ± 2
5,0	69 ± 2

## 5.2. Efeito do TiO<sub>2</sub> como catalisador na síntese do PEA

Para verificar o efeito do TiO<sub>2</sub> como catalisador foram feitas reações de síntese de PEA com 5,0% de TiO<sub>2</sub> sem a utilização de catalisador (PEA S/C) e PEA com 5,0% TiO<sub>2</sub> sem catalisador e usando hexanodiol como fonte de polioli (PEA-HD S/C). Para fins de comparação, também foi feito uma reação, nas mesmas condições, com os reagentes de partida sem catalisador e sem carga, onde se verificou a formação de oligômeros com massas molares baixas (M<sub>n</sub>= 315 g/mol, M<sub>w</sub>= 720 g/mol e IP= 2,3).

A tabela 5.6 apresenta as massas molares médias dos polímeros sintetizados PEA puro, PEA com 5,0% de TiO<sub>2</sub>, PEA S/C e PEA-HD S/C e os respectivos índices de polidispersão. O aumento das massas molares obtido no PEA 5,0% TiO<sub>2</sub> comparado ao PEA puro mostrou que a carga TiO<sub>2</sub> auxilia na formação do polímero. Isto fica evidenciado quando se observa os valores de massa molar dos polímeros obtidos nas reações sem catalisador e utilizando-se somente 5,0% de TiO<sub>2</sub> (PEA S/C e PEA-HD S/C, tabela 5.6). Os valores similares de IP obtidos para estes polímeros também corroboram com o efeito catalítico da carga na síntese do PEA.

Tabela 5.6. Massas molares e Índice de Polidispersão (IP) do PEA puro, PEA 5,0% de  $\text{TiO}_2$ , PEA 5,0% de  $\text{TiO}_2$  sem catalisador e PEA 5,0% de  $\text{TiO}_2$  sem catalisador e hexanodiol como fonte de polioli.

% de $\text{TiO}_2$	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	IP
0,0	7495	12492	1,7
5,0	9965	17836	1,8
5,0 S/ C	1734	2756	1,6
5,0 HD S/C	2064	3372	1,6

Pela técnica de DSC verificou-se uma tendência de decréscimo nas temperaturas de fusão e entalpias de fusão (Figura 5.17 e tabela 5.7) dos polímeros PEA 5,0%  $\text{TiO}_2$  e PEA S/C quando comparados ao PEA puro. Por outro lado, o PEA-HD S/C apresentou um aumento das temperaturas de fusão em relação ao PEA puro. Em todos os casos observou-se a presença de duplos picos de fusão como já discutido anteriormente. O polímero obtido somente com hexanodiol (PEA-HD S/C) apresentou um pico de fusão alargado com o aparecimento de um ombro indicando diferentes regiões de cristalitos.

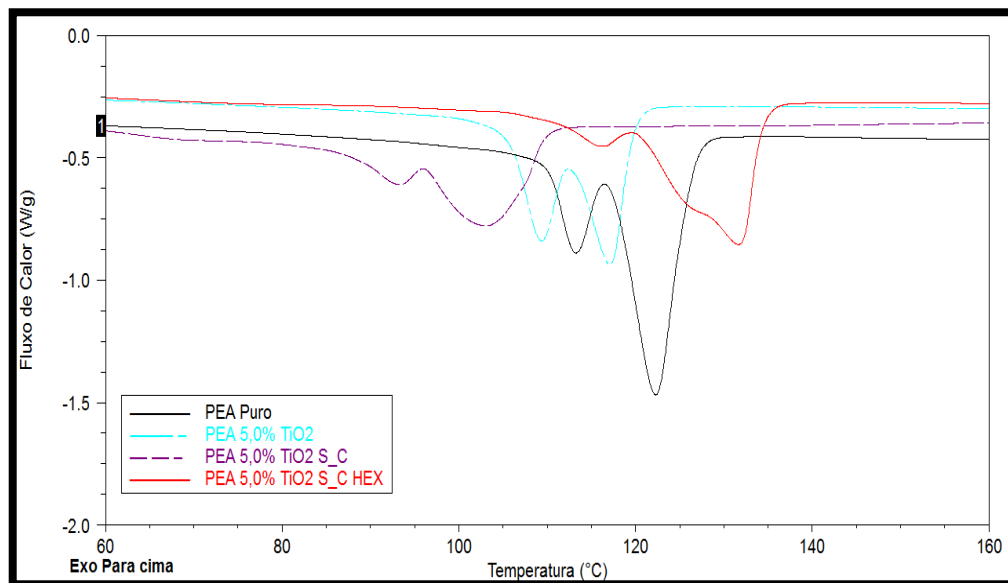


Figura 5.16. Picos de  $T_m$  PEA puro 5,0% de  $\text{TiO}_2$ ; 5,0%  $\text{TiO}_2$  sem catalisador e 5,0 de  $\text{TiO}_2$  sem catalisador e usando um hexanodiol como polioli.

Tabela 5.7. Análises por DSC PEA Puro, PEA 5,0% TiO<sub>2</sub>; PEA S/C e PEA S/C HD.

<b>% de TiO<sub>2</sub></b>	<b>T<sub>m1</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>m2</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m1</sub> (J/g)</b>	<b>ΔH<sub>m2</sub> (J/g)</b>
<b>0,0</b>	113	122	5,8	29
<b>5,0</b>	109	118	6,0	14
<b>5,0 S/ C</b>	93	104	2,9	15
<b>5,0 HD S/C</b>	116	132	3,2	26

Como já visto pelas massas molares dos compósitos sintetizados, o TiO<sub>2</sub> tem um comportamento de catalisador/auxiliador na formação da matriz polimérica, além de uma preferência por um dos segmentos alifáticos (PEA HD 5,0% TiO<sub>2</sub>). Pelos dados da tabela 5.7, o PEA HD 5,0% TiO<sub>2</sub> sem catalisador tem suas temperaturas (T<sub>m1</sub> e T<sub>m2</sub>) bem próximas as do PEA puro, o que corrobora com as massas molares que demonstram uma seletividade.

## 6. CONCLUSÕES

Em relação aos nanocompósitos PEA/TiO<sub>2</sub> estudados neste trabalho, concluiu-se que:

- os nanocompósitos de PEA/TiO<sub>2</sub> (com até 1,0% de carga) obtidos por polimerização *in situ* apresentaram uma distribuição homogênea da carga na matriz polimérica com tamanhos médios de partículas de 199 nm, no entanto, para quantidades maiores de carga (3,0 e 5,0% de TiO<sub>2</sub>) observou-se a formação de agregados na matriz polimérica

- que a adição de quantidades diferentes de TiO<sub>2</sub> interferem diminuindo proporcionalmente a intensidade das bandas características da matriz polimérica (PEA), por outro lado, também foi observado o aumento da intensidade dos sinais do TiO<sub>2</sub>, nos espectros de DRX, quando comparado ao PEA puro indicando a real interação da carga a matriz polimérica;

- as massas molares dos nanocompósitos PEA/TiO<sub>2</sub> com até 2,0% apresentaram uma limitação no crescimento da cadeia polimérica quando comparados ao PEA puro. No entanto, os nanocompósitos com carga igual ou superior a 3,0% de TiO<sub>2</sub> obtiveram massas molares superiores ao do PEA puro, indicando que a carga atua também como catalisador da reação de polimerização do PEA;

- as diferentes quantidades de carga TiO<sub>2</sub> não alteraram significativamente as temperaturas de T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub> e T<sub>c</sub> do polímero nos nanocompósitos, mas houve uma diminuição na entalpia de fusão do segundo pico, indicando uma diminuição da população de cristalitos associado a este pico;

- as decomposições térmicas dos nanocompósitos de PEA/TiO<sub>2</sub> ocorreram em uma única etapa, porém foi possível observar pequenas variações nas temperaturas inicial e final das curvas de degradação, que evidência uma certa interação da carga com o polímero;

- observou-se uma tendência de aumento da dureza nos nanocompósitos PEA/TiO<sub>2</sub> com o aumento da adição da carga;

- a adição crescente de TiO<sub>2</sub> promoveu um aumento no ângulo de contato dos nanocompósitos PEA/TiO<sub>2</sub> quando comparados ao PEA puro e como consequência, a diminuição na hidrofobicidade destes materiais;

- o TiO<sub>2</sub> teve um comportamento de catalisador na formação da matriz polimérica, atuando fortemente na formação dos segmentos alifáticos (ex. hexanodiol). Ao comparar os nanocompósitos PEA-HD S/C 5,0% TiO<sub>2</sub>, PEA S/C 5,0% TiO<sub>2</sub> e PEA puro, foi visto que as temperaturas de fusão ficaram bem próximas, o que corrobora com os resultados de massas molares, quando foi adicionado somente hexanodiol, ficaram superiores ao PEA S/C 5,0% TiO<sub>2</sub> (mistura BD/HD).

Este estudo mostrou que a técnica utilizada (polimerização *in situ*) para a produção de poliésteres aromáticos com adição de TiO<sub>2</sub>, como reforço, foi eficiente na preparação de nanocompósitos com melhorias nas propriedades térmicas, de dureza e hidrofobicidade dos mesmos, produzindo, desta forma, materiais com características diferenciadas.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuação dos trabalhos sugere-se:

- Comparar a interação PEA/TiO<sub>2</sub> *in situ*, com as técnicas por via em solução e por extrusão.
- Estudar outras propriedades mecânicas do material sintetizado.
- Estudar as propriedades fotocatalíticas dos materiais sintetizados.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Batista, Paulo dos Santos. **Propriedades Formológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio.** Uberlândia. 2010. 23. Doutorado em Química. Universidade Federal de Uberlândia. Brasil

Bem, Vanessa R. **Síntese e Fotosensibilização de nanotubos de Titanatos.** Lisboa. 2011. 4-7. Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Portugal

Bettio, P. P.S.; Pessan, L.A. Preparação e caracterização reológica de nanocompósitos de poli(Cloreto de Vinila) – plastisol com nano-argila. **Polímeros.** 2012

Bó, Marcelo D.; Cardoso, Antônio P. G.; Tancredo, Ciana; Mergen, Isaura Z.; Doneda, Raquel; Novaes, Adelamar F.; Faria, Débora C. Reciclagem de Embalagens Poliméricas Contendo Filme de Alumínio Metálico Via Processamento Químico. **Polímeros.** V. 21, n. 4, p.335-339, 2011

Brito, A.C.; Vinhas, G.M.; Almeida, Y.M.B.; Wellen, R.M.R.; Canedo, E. L.; Rabello, M.S. Efeito da Adição de PHB na Cristalização a Frio do PET. **Polímeros.** v.22, n.2, p. 111-116, 2012

Callister, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais.** 5ª ed. LTC, 2000. 590p.

Chrissafisa, K; Bikiaris, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. **Thermochimica Acta**. v.523, p. 1-24, 2011.

Costa, Elias da. **Síntese, Caracterização e Propriedades Fotocatalíticas de diferentes nanocompósitos TiO<sub>2</sub>/C**. Curitiba. 2011. 5. Doutorado em Química. Universidade Federal do Paraná. Brasil

Costa, T.H.C.; Feitor, M.C.; Alves Junior, C.; Bezerra, C.M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O<sub>2</sub> a baixa pressão. **Revista Matéria**. V.13, n.1, p.65-76, 2008

David, C; Lefèbvre, X; Lefèvre, C; Demarteau, W; Loutz, J.M. Thermal behaviour of polyesters of hexanediol with terephthalic and isophthalic acids. **Progress in Organic Coatings**. v.35, p.45-54, 1999

Domingos, E; Pereira, T. M.C.; Castro, E. V. R.; Romão, W; Sena, G. L. Guimarães, R.C. L. Monitorando a degradação da poliamida 11 (PA-11) via espectroscopia na região do Infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR). **Polímeros**. 2012

Dos Santos, Juarez F. Projeto de assistência Técnica ao setor de Energia. **J. Mendo, Consultoria (MME)**. Fev, 2010.

Ersoy, M S; Onder, E. Mechanical and Thermal Behaviors of Polypropylene - Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite Monofilaments. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**. v.21, n.98, p.22-27,

Escócio, V; Visconte, L.L.; Carvalho, M.; Nunes, R.; Altstadt, V. Caracterização térmica e dinâmico-mecânica de compósitos TPU/mica preparados em reômetro de torque. **Polímeros**. v.21, n.3, p. 240-245, 2011

Esteves, Ana C.; Barros-Timmons, Ana, Trindade, Tito. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**. v.27, n. 5, p. 798 – 806, 2004

Fang, Sandrine W.; Caro, Pascale; Pennarun, P-Y; Vaca-Garcia, Carlos; Triebaud-Roux, Sophie. Synthesis and characterization of new polyesters based on renewable resources. **Industrial Crops and Products**. v.43, p.398-404, 2013

Fonseca, M. G. da; Airoldi, C. Hídridos Inorgânico-orgânico derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. **Química Nova**. v. 26, n.5, 2003

Gonçalves, Sandra C.; Fornari, Celso C. Avaliação do comportamento mecânico do poliéster ortoftálico reticulado com adição de pet reciclado. **Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, V.6, n.6, p. 975-982, 2012

Guérios, Enio E.; Schmid, Michel; Gloekler, Steffen; Khattab, Ahmed A.; Wenaweser, Peter M.; Windecker, Stephan; Meier, Bernhar. Oclusão do apêndice atrial esquerdo com o amplatzer cardiac plug em pacientes com fibrilação atrial. **Arquivo Original**. V. 98, p. 528-536, 2012

*Guo, Xianji; Hou, Wenhua; Ding, Weiping; Fan, Yining; Yan, Qijie; Chen, Yi.* *Synthesis of novel inorganic- organic hybrid nanocomposites: Intercalation behaviour of titanium (IV) (TRIETHANOLAMINATO)-isopropoxide in a series of layered protonic metal oxides.* **Inorganic Chemistry Communications**. v.7, p. 946-948, 2004.

Gutiérrez, M.C.; Rosa, P.T.V.; De Paoli, M-A; Felisberti, M. I. Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de curauá tratadas com CO<sub>2</sub> supercrítico. **Polímeros**. v. 22,n.3, p.295-302, 2012

Junior, Mauro Santos de Oliveira. **Tratamento superficial do elastômero EPDM por processos a plasma de micro-ondas**. Campo Montenegro. 2009. 24. Mestrado em Ciências. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.

Junior, Altibano Orteni. **A fibra de vidro em matriz polimérica e cimentícias e seu uso estrutural em construção civil- O Estado da Arte**. São Carlos. 2007.228. Mestrado em Construção Civil. Programa de Pós- Graduação em Construção Civil. Universidade Federal de São Carlos. Brasil.

Khali, M.; Saeed, S.; Ahmad, Z. Mechanical and Thermal Properties of Polyimide/Silica Hybrids with Imide-Modified Silica Network Structures. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 107, p. 1257-1268, 2008.

Klein, Catia Dulcinéia Francisco. **Síntese e caracterização de poliésteres termoplásticos**. Porto Alegre. 2009. 90. Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil

Lacey, Mariana E. Q.; Schirmer, Waldir M. Photocatalysis and its uses for indoor deodorization and disinfection. **Ambiência – Revista do Setor de Ciência Agrárias e Ambientais**. V.4, n.2, Maio/Ago., 2008

Li, Dan; Xia, Younan. Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning. **Nano Letters**. v. 3, n.4, p. 555-560, 2003.

Lin, Feng. Preparation and Characterization of Polymer TiO<sub>2</sub> Nanocomposites via *In-situ* Polymerization. Waterloo. 2006. 160. Master of Applied Science in Chemical Engineering. University of Waterloo. Canada

Lin, Haifeng; Li, Liping; Zhao, Minglei; Huang, Xinsong; Chen, Xiaomei; Li, Guangshe; Yu, Richeng. Synthesis of High-Quality Brookite TiO<sub>2</sub> Single-Crystalline Nanosheets with Specific Facets Exposed: Tuning Catalysts from Inert to Highly Reactive. **Journal of the American Chemical Society**. v. 134, n.20, p.8328-8331, 2012.

López-González, M.M.C.; Cudero, M.J.C.; Barrales-Rienda, J.M. Synthesis of polyesters as binders for deinkable inks. III. Structural study by high resolution <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H n.m.r. spectroscopies of the copolyesterification between *o*-phthalic anhydride, oleic acid and neopentyl glycol in bulk at 205°C. **Polymer**. v.38, n.25, p.6219-6233, 1997

Marcini, Sandro D.; Bezerra, Maxwell N.; Zanin, Maria. Reciclagem de PET Advindo de Garrafas de Refrigerante Pós-Consumo. **Polímeros**. p.98 – 75, 1998

Marcos, H. Poliamidas, poliésteres e termoplásticos elastoméricos: uma perspectiva sustentável na indústria moderna. **Polímeros**. v.22, n.2, p.107-110, 2012

Melo, Silene A. S.; Trovó, Alam G.; Bautitz, Ivonete R.; Nogueira, Raquel F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**. v.32, n. 1, p.188-197, 2009.

Minggunang, Yu; Guangseue, Chen; Qifeng, Chen; Wentão, Huang. Study on UV-Curable Polyester Acrylate/ SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Resin. **Applied Mechanics and Materials**. v.151, p.368 – 372, 2012

Moro, Celso C.; Lansarin, Marla A., Bagnara, Mônica. Nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com nitrogênio: Comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Química Nova**. v.35, n.8, p.1560-1565, 2012.

Mourão, Henrique A. J. L.; Mendonça, Vagner R; Malagutti, Andréa R.; Ribeiro, Caue. Nanoestruturas em Fotocatálise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**. v.32, n.8, p.2181-2190, 2009

Neves, J.H. **Análise da Integridade Estrutural do Quartzito Itacolomi Colado com Diferentes Resinas**. Ouro Preto. 2006. 25. Mestrado em Engenharia de Materiais. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Brasil.

Ollier, R; Rodriguez, E; Alvarez, V. Unsaturated polyester/bentonite nanocomposites: Influence of clay modification on final performance. **Composites: Part A**. v.48, p. 137 – 143.

Paiva, J.M.F.; Mayer, S.; Rezende M.C.; Cândido G.M. Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. **Polímeros**. v.16, p.79–87, 2006

Pang, K; Kotek, R; Tonelli, A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. **Progress in Polymer Science**. v. 31, n.11, p.1009 – 1037, 2006

Park, H-S; Seo, J-A; Lee, H-Y; Kim, H-W; Wall, I. B.; Gong, M-S.; Knowles, J. C. Synthesis of elastic biodegradable polyesters of ethylene glycol and butylene glycol from sebacic acid. **Acta Biomaterialia**. v.8, n.8, p.2911-2918, 2012

Papageorgiou, G.Z.; Bikiaris, D. N. **Polymer**, v. 46, p.12081-12092, 2005

Passador, F. R; Filho, A. C.; Pessan, L. Caracterização Estrutural de Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT Obtidos por Diferentes Sequências de Mistura. **Polímeros**. 2012

[http://www.scielo.br/pdf/po/2012nahead/aop\\_0950.pdf](http://www.scielo.br/pdf/po/2012nahead/aop_0950.pdf)

Patel, B.; Mendicuti, F.; Mattice, W.L. Dependence on spacer size of the intramolecular excimer emission from model compounds for polyesters derived from isophthalic or terephthalic acid. **Polymer**. v.33, p.239-242, 1992

Peng, Xinyan; Ding, Enyong; XUE, Feng. In situ synthesis of TiO<sub>2</sub>/polyethylene terephthalate hybrid nanocomposites at low temperature. **Applied Surface Science**. v. 258, p. 6564 – 6570, 2012

Prasanth, R.; Shubha, N.; Hng, H.H.; Srinivasan, M. Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries. **European Polymer Journal**. v. 49, p. 307-318, 2013

Prweb, Global Polyester Market to Reach 39.3 million tons by 2015, According to a New Report By Global Industry Analysts, Inc Disponível em: 2012 <[http://www.prweb.com/releases/polyester\\_filament\\_yarn/polyester\\_staple\\_fiber/prweb\\_8121171.htm](http://www.prweb.com/releases/polyester_filament_yarn/polyester_staple_fiber/prweb_8121171.htm)>. Acesso em: 21 de abril de 2013>

Rabello, Marcelo. **Aditivação de Polímeros**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Artliber, 2007.173-174p.

Ray, S.S.; Yamada, K.; Okamoto; Ueda, K. Polylactide-Layered silicate nanocomposite: A novel biodegradable material. **Nano Letters**. v.2, n.10, p.1093-1096, 2002

Reyes-Coronado, D; Rodríguez-Gattorno<sup>1</sup>, G; Espinosa-Pesqueira<sup>2</sup>, M E; Cab, C; de Coss, R; Oskam G. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**. v.19, n.14, p. 145605, 2008

Rekik, Houda; Ghallabi, Zied; Royaud, Isabelle; Arous, Mourad; Seytre, Gérard; Boiteux, Gisèle; Kallel, Ali. Dielectric relaxation behaviour in semi-crystalline polyvinylidene fluoride (PVDF)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**.

Ristic, I. S.; Vukic, N.; Cakic, S.; Simendic, V., Ristic, O.; Budinski-Simendic, J. Synthesis and Characterisation of Polyester Based on Isosorbide and Butanedioic Acid. **Journal of Polymers and the Environment**. v.20, n.2, p.519- 527, 2012

Rodrigues, Elton J. R.; Nascimento, Suéllen A. M.;Tavares, Maria I.B.; Merat, Pedro P. Investigação da influência do processamento na dinâmica molecular de nanocompósitos de policarbonato e argila organofílica obtidos via intercalação por fusão. **Polímero [online]**.

Romão, Benedita M.V.; Diniz, Milton F.; Azevedo, Margarete, F.P.; Lourenço, Vera L.; Pardini, Luiz C.; Dutra, Rita C. L.; Burel, Fabrice. Caracterização por FT-IR de Agentes de Cura Utilizados em Resinas Epoxídicas-II Polimercaptana, Poliaminoamida e Amina Modificada. **Polímeros**. v.13, n.3, p.173 – 180, 2003

Rozman, H. D.; Yeo, Y. S.; Tay, G. S.; Abubakar, A. The mechanical and physical properties of polyurethane composites based on rice husk and polyethylene glycol. **Polymer Testing**. v. 22, p. 617 – 623, 2003

Salinas-Estevané, Pablo; Cervantes, Eduardo M. S. La química verde em la síntesis de nanoestructuras. **Ingenierías**. N. 54, Enero/ Marzo, 2012.

Santos, C. R.; Bretas, R. E; Branciforti, M. C.; Canova, T. Preparação e Caracterização de Nanofibras de Nanocompósitos de Poliamida 6,6 e Argila Montmorilonita. **Polímeros**. 2011



Senthilarasu, S.; Peiris, T.A. N.; Adas, Jorge G-C; Wijayantha, K.G. U. Preparation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes for flexible dye-sensitized solar cells: Influence of mechanical compression. **The Journal of Physical Chemistry C**. v.116, p.19053-19061, 2012

Silva, M. A; Tavares, M. I. B; Nascimento, S.; Rodrigues, E. R. Caracterização de Nanocompósitos de Poliuretano/Montmorilonita Organofílica por RMN de Baixo Campo. **Polímeros**. 2012

Silva, Vinícius Demétrio da. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos poliuretano/Dióxido de Titânio**. Porto Alegre. 2012. 83. Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

Silva, V.D.; Santos, L.M.; Subda, S.M.; Ligabue, R.; Seferin, M.; Carone, C.L.P.; Einloft, S. Synthesis and characterization of polyurethane/ titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. **Polymer Bulletin**. v.12, n.6, p.1819-1833, 2013

Soulis, S.; Triantou, D.; Weidner, S.; Falkenhagen, J.; Simitzis, J. Structural analysis of biodegradable low-molecular mass copolyesters based on glycolic acid, adipic acid and 1,4 butanediol and correlation with their hydrolytic degradation. **Polymer Degradation and Stability**. v.17, p.2091-2103, 2012

Sudirman; Anggaravidya, M; Budianto, E; Gunawan, I. Synthesis and Characterization of Polyester-Based Nanocomposite. **Procedian Chemistry** v. 4, p.107-113, 2012

Tang, J.; Zhang, Z.; Song, Z.; Chen, L.; Hou, X.; Yao, K. Synthesis and characterization of elastic aliphatic polyesters from sebacic acid, glycol and glycerol. **European Polymer Journal**. v.42, p.3360- 3366, 2006

Tayade, R.J.; Surolia, P.K.; Kulkarni, R.G.; Jasra, R.V. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. **Science and Technology of Advanced Materials**. v. 8, p. 455-462, 2007

Viana, J.D.; Araújo, E.M.; Mélo, T.J.A. Avaliação das Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.7,n.1, p:20-25, 2012.

Zhang, W.; Ma, X.; Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane. **Journal Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1103-1109, 2009.

Wiebeck, Hélio; Harada, Júlio. **Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações**. 1ª ed. São Paulo: Artliber, 2005.124-125p.

Yoo, E.S.; Im, S.S. Melting behavior of Poly(butylenes succinate) during heating scan by DSC. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. v.37, p.1357-1366, 1999

Yin, Ming; LI, Chuncheng; Guan, Guohu; Yuan, Xuepei; Zhang, Dong; Xiao, Yoanan. In-Situ Synthesis of Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites Using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Sol-Intercalated Montmorillonite as Polycondensation Catalyst. **Polymer Engineering & Science**. v.49, n.8, p.1562 – 1572, 2009

## ANEXOS

Curvas de DSC do PEA e dos Nanocompósitos.

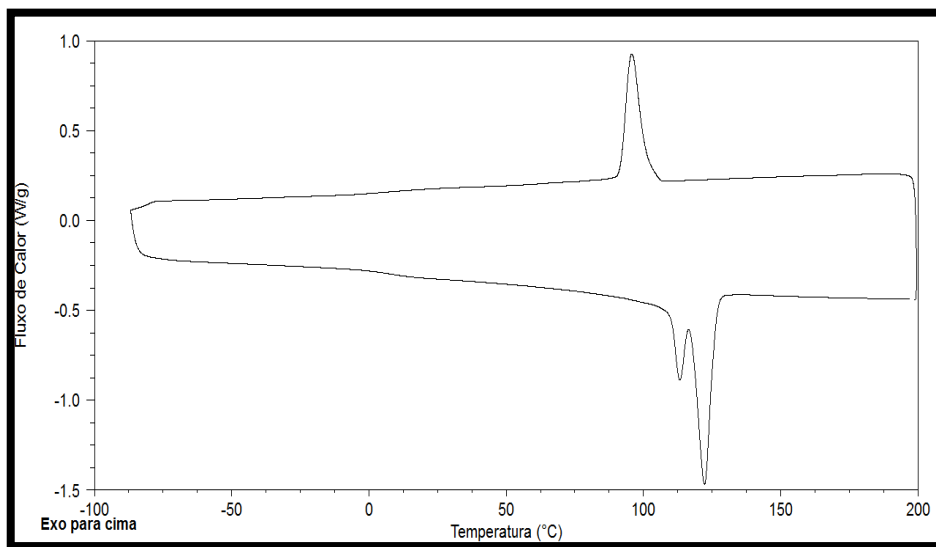


Figura 8.1. DSC do PEA Puro

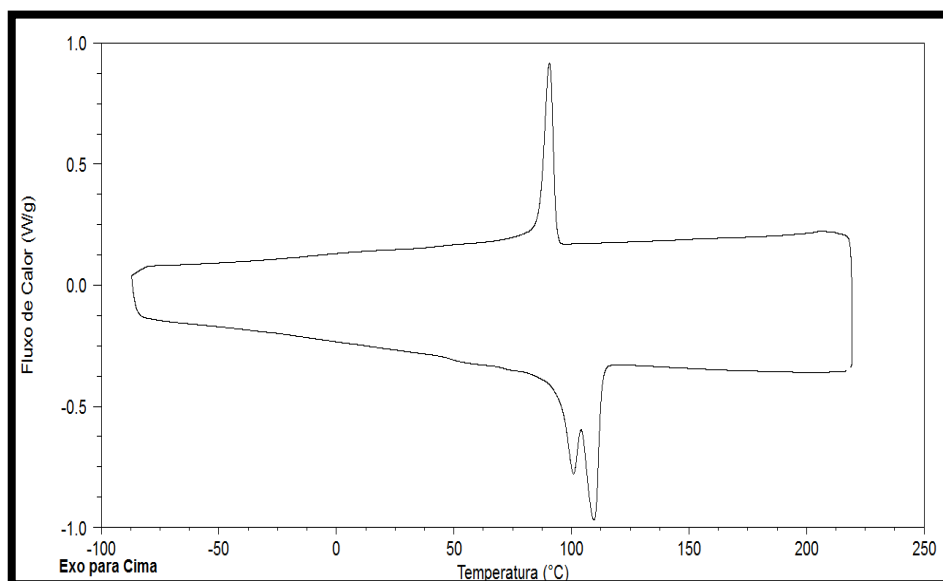
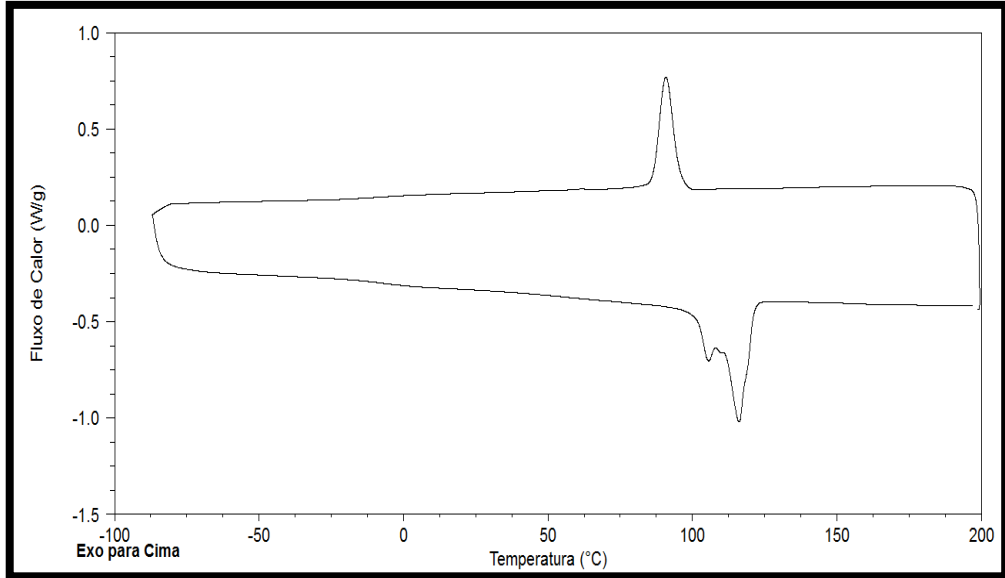
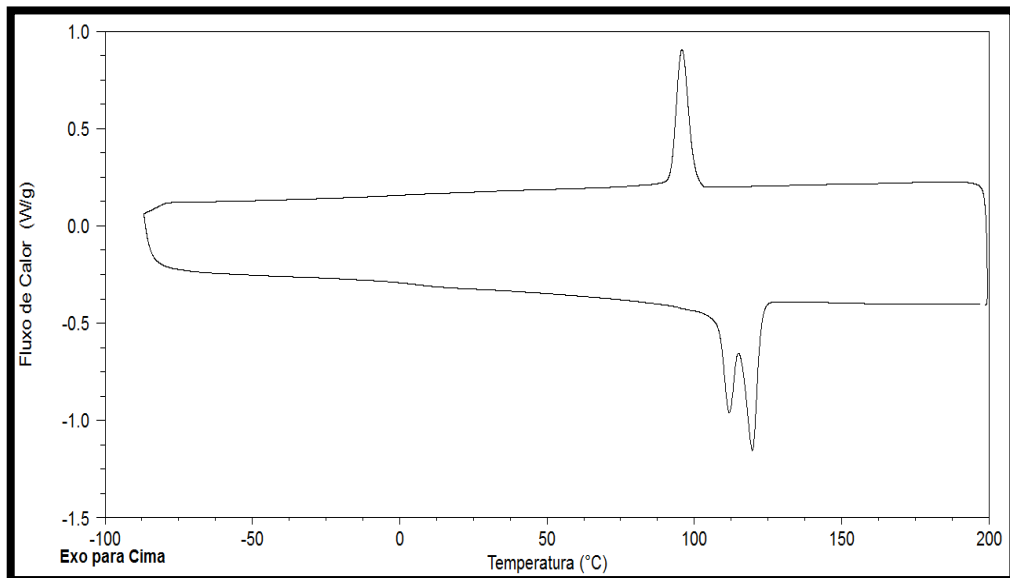
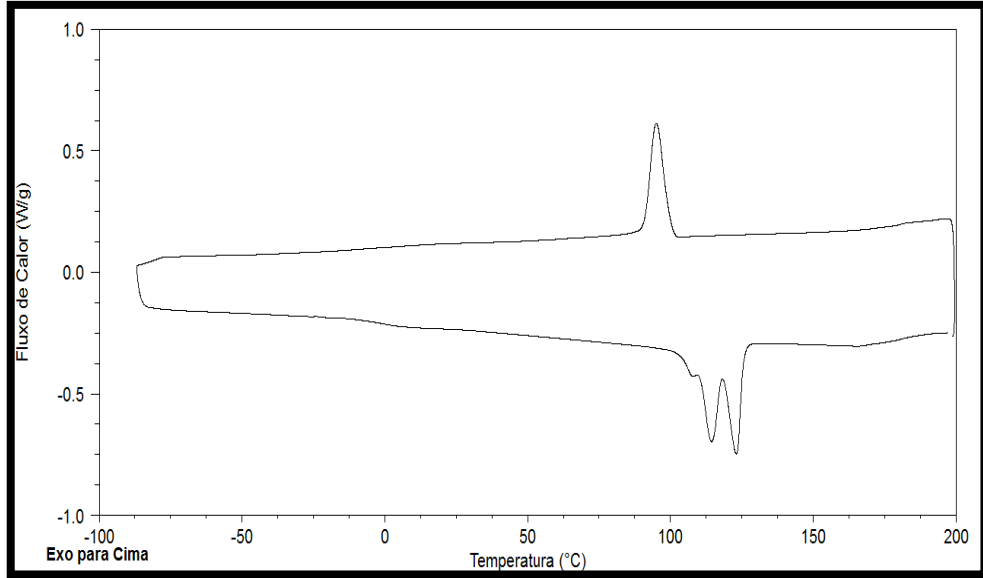
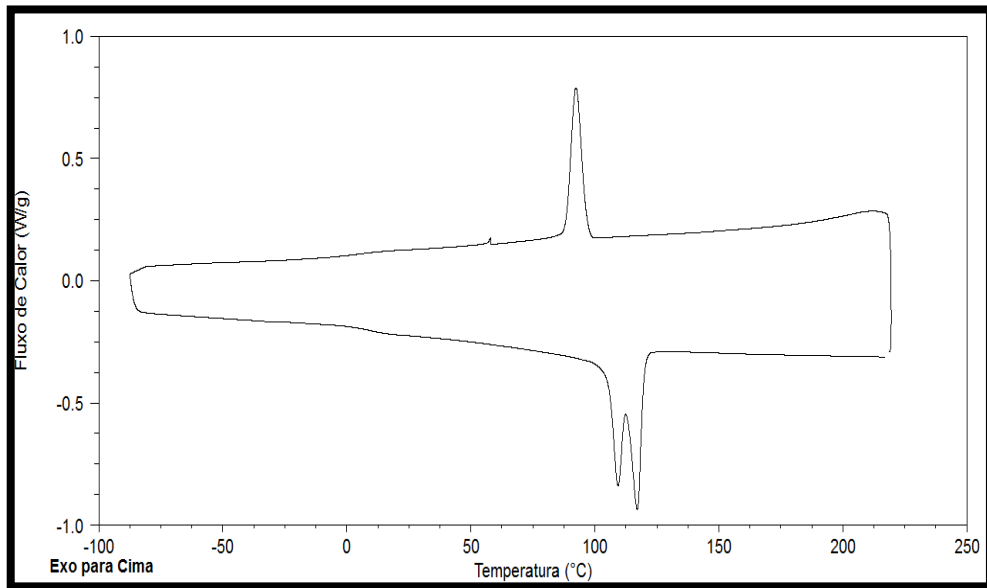


Figura 8.2. DSC do PEA 0,5% TiO<sub>2</sub>

Figura 8.3. DSC do PEA 1,0% TiO<sub>2</sub>Figura 8.4. DSC do PEA 2,0% TiO<sub>2</sub>

Figura 8.5. DSC do PEA 3,0% TiO<sub>2</sub>Figura 8.6. DSC do PEA 5,0% TiO<sub>2</sub>

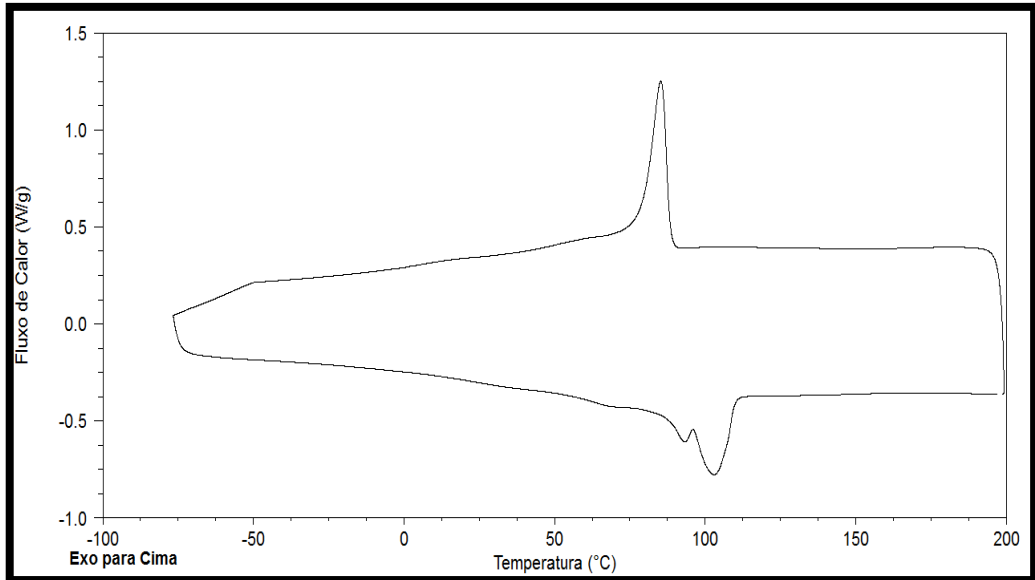


Figura 8.7.DSC do PEA 5,0% TiO<sub>2</sub> sem catalisador.

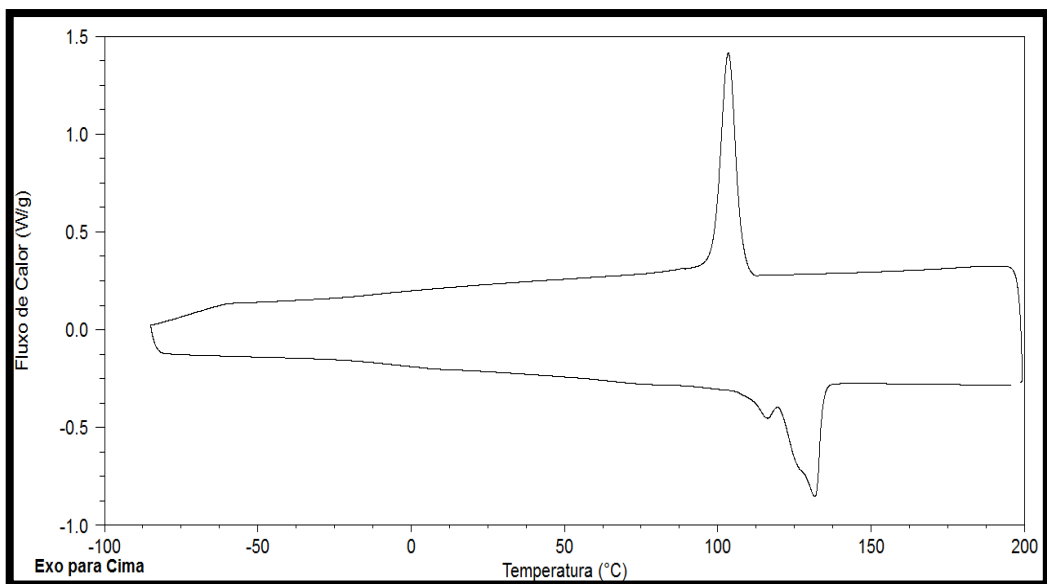


Figura 8.8.DSC do PEA 5,0% TiO<sub>2</sub> sem catalisador e HD como fonte de poliól.

Espectros de IV – FTIR do PEA e dos Nanocompósitos.

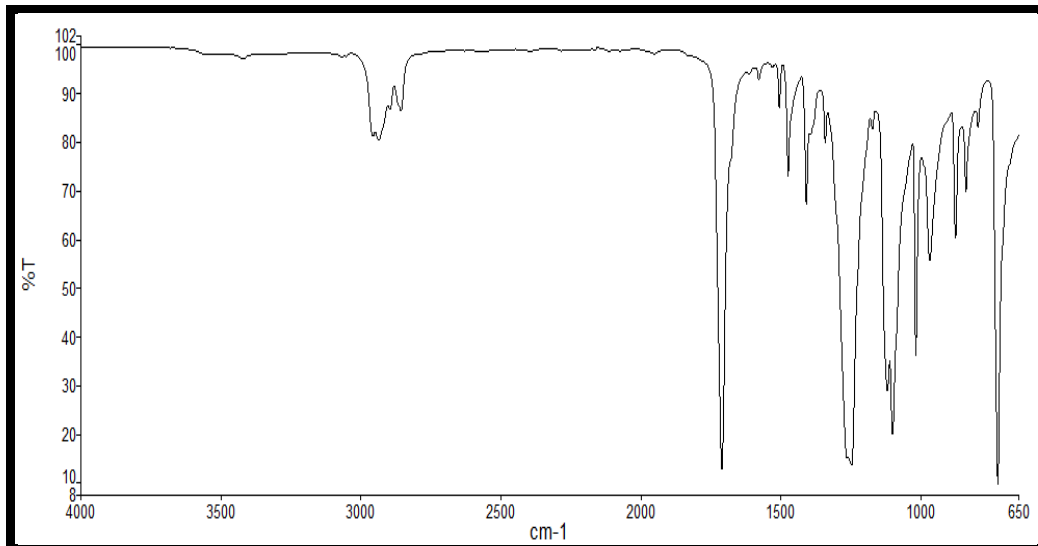


Figura 8.9. Espectro do PEA Puro

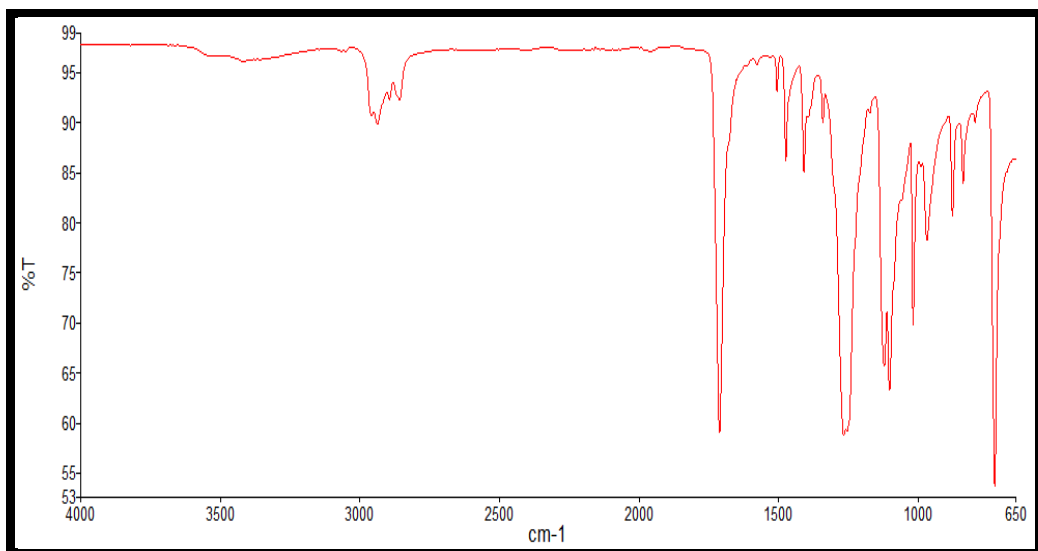
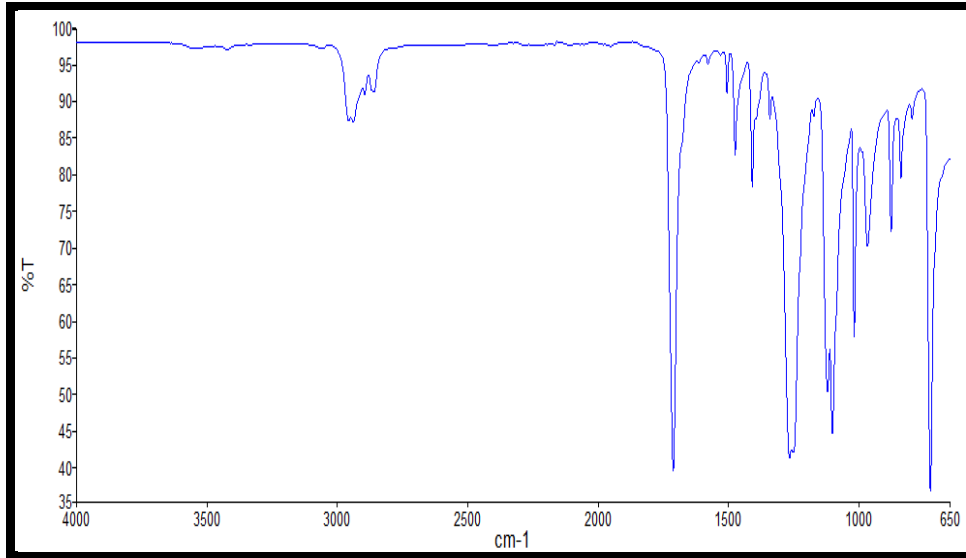
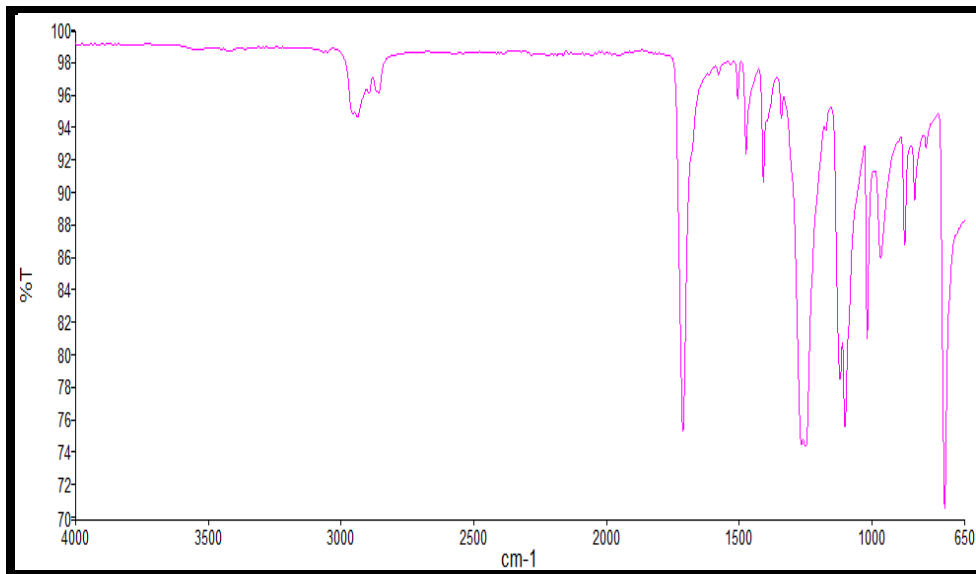


Figura 8.10. Espectro do PEA 0,5% TiO<sub>2</sub>

Figura 8.11. Espectro do PEA 1,0% TiO<sub>2</sub>Figura 8.12. Espectro do PEA 2,0% TiO<sub>2</sub>



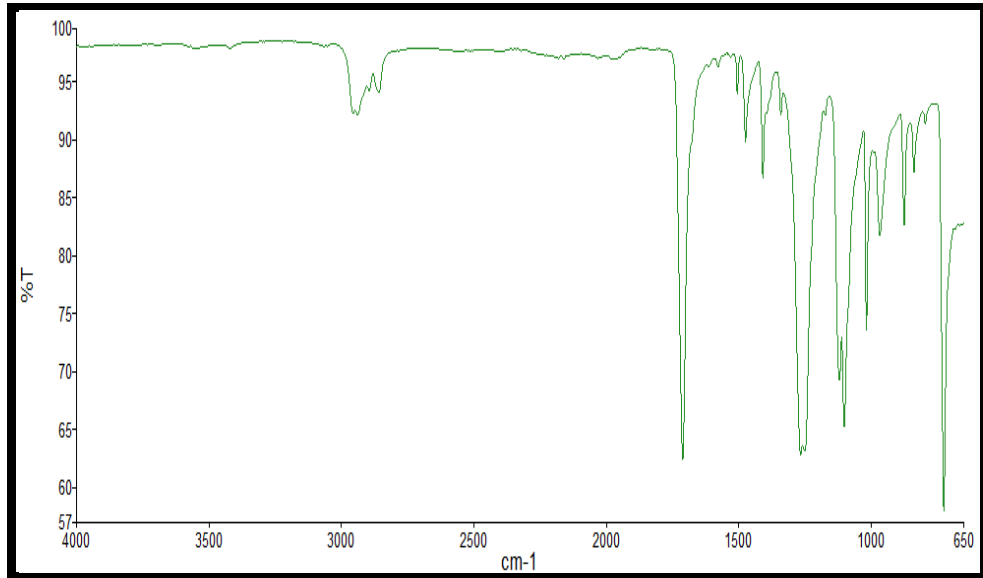


Figura 8.13. Espectro do PEA 3,0% TiO<sub>2</sub>

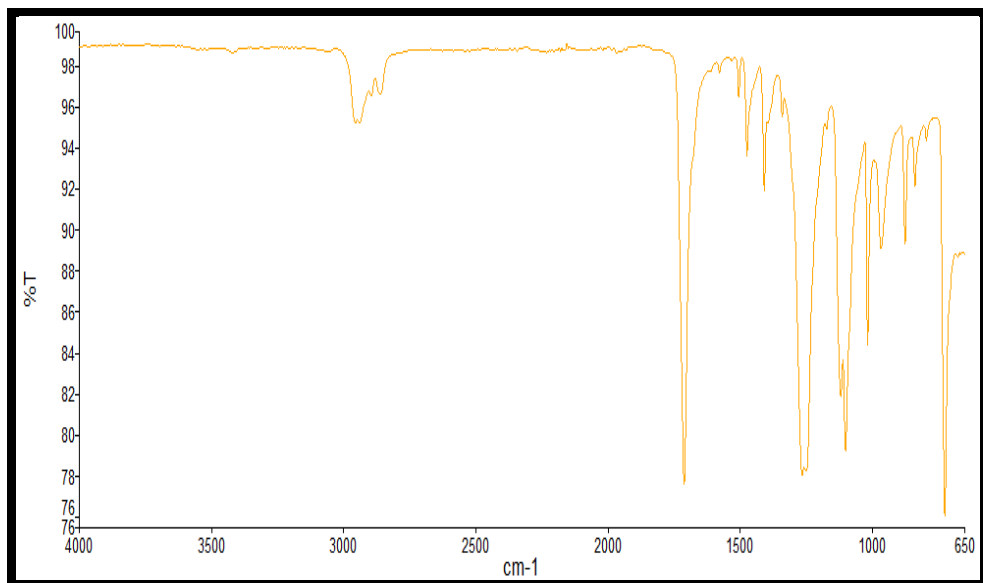


Figura 8.14. Espectro do PEA 5,0% TiO<sub>2</sub>

Curvas de TGA do PEA e dos Nanocompósitos.

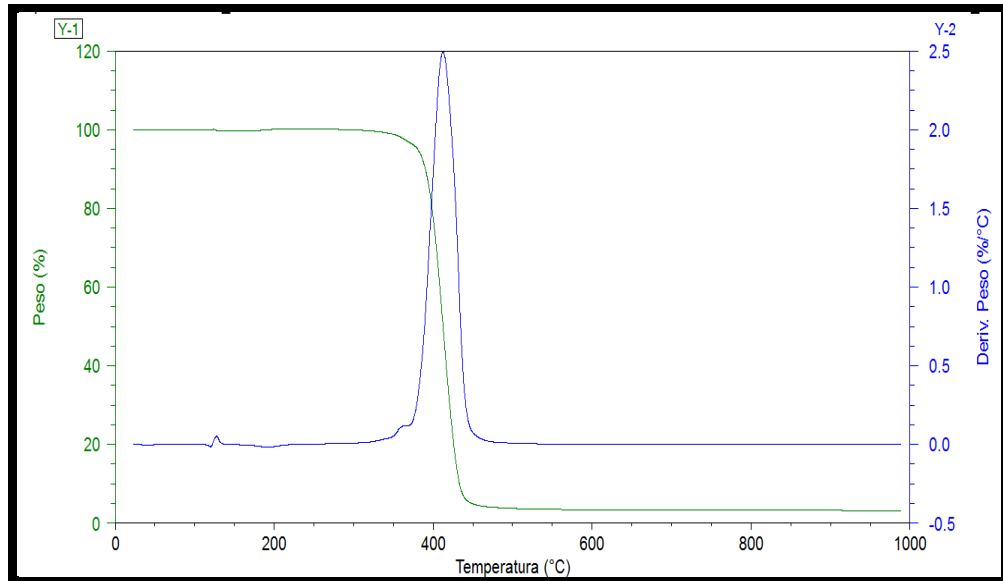


Figura 8.15. Termograma do PEA Puro

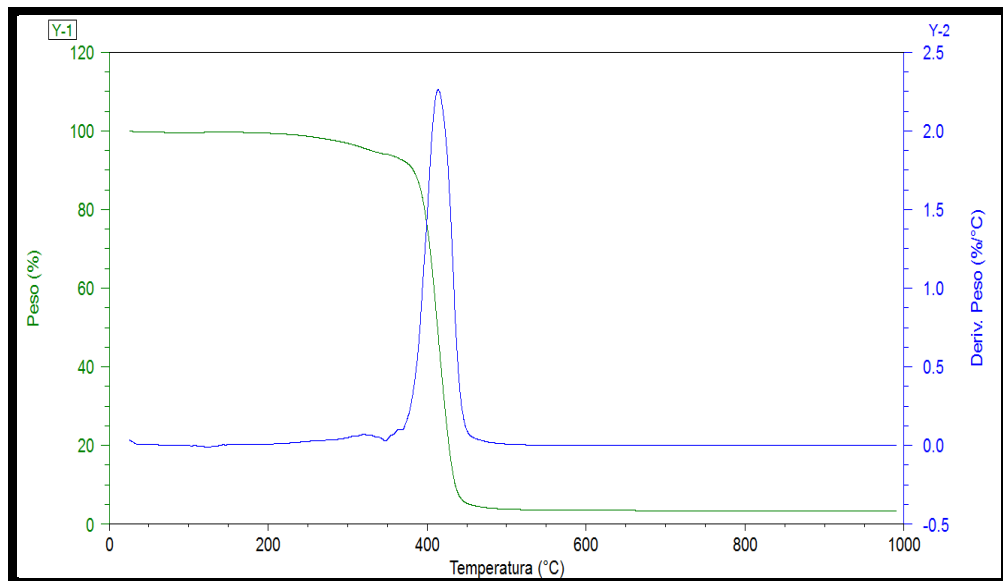
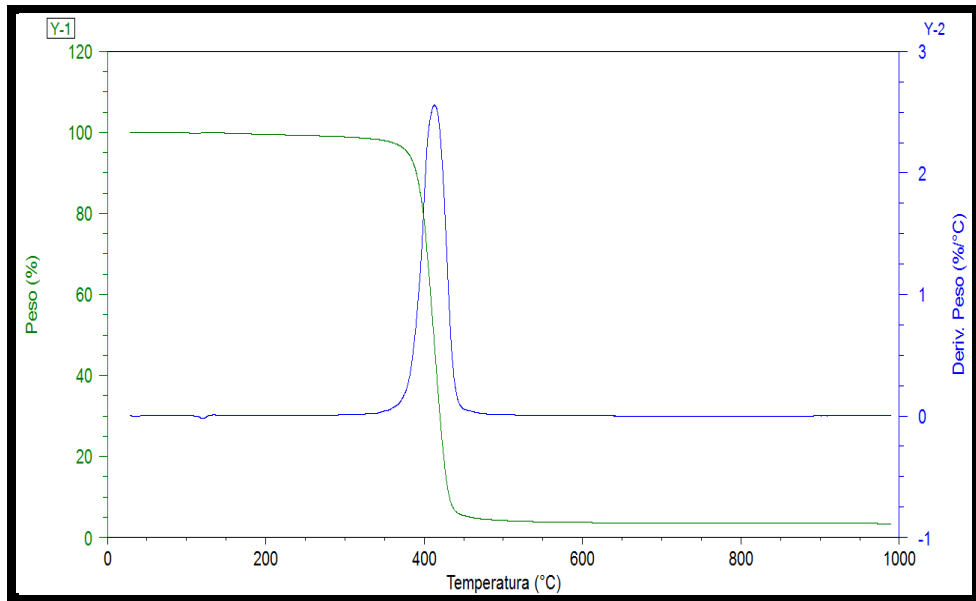
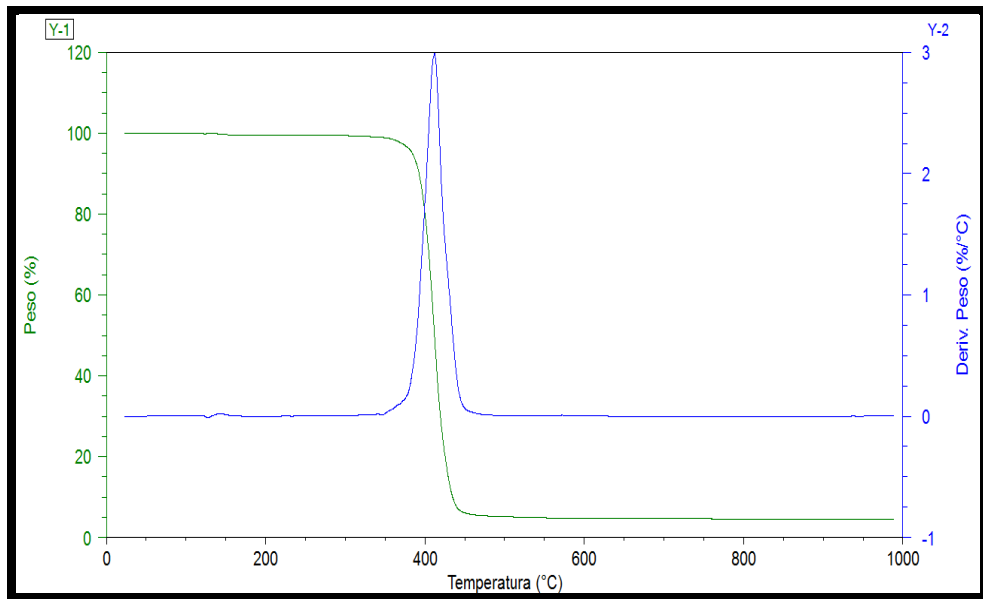
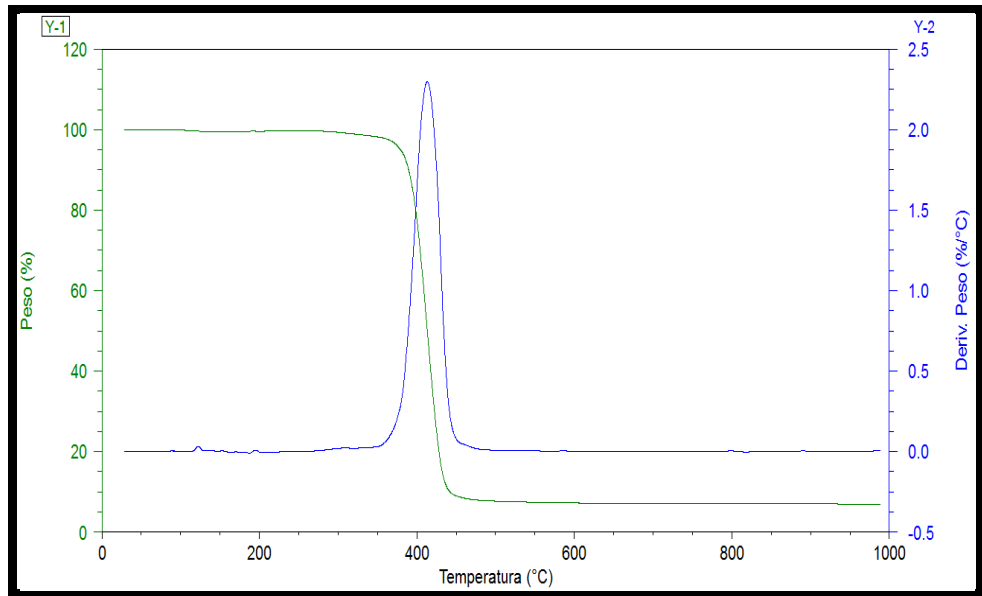
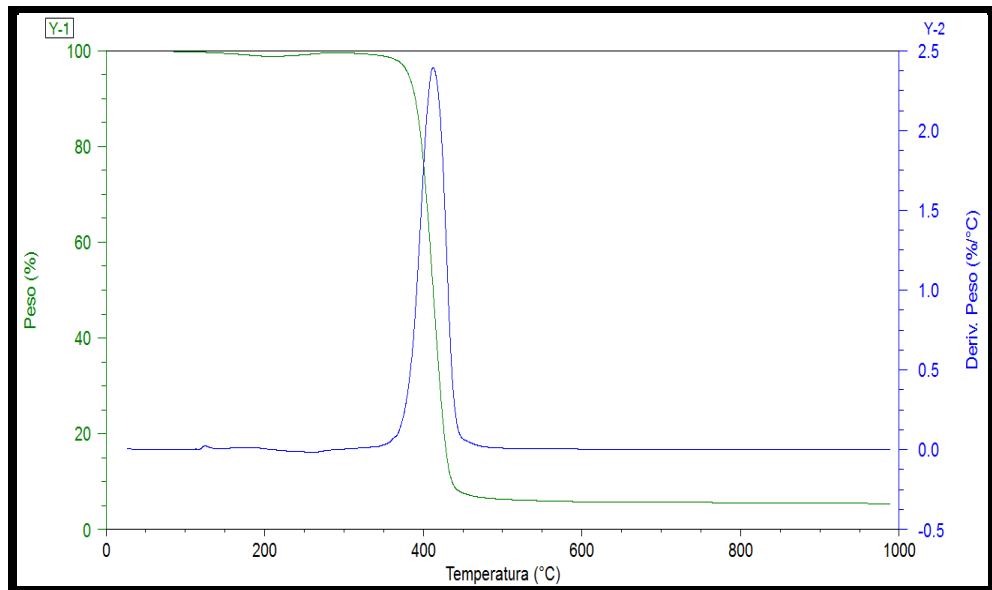


Figura 8.16. Termograma do PEA 0,5% TiO<sub>2</sub>

Figura 8.17. Termograma do PEA 1,0% TiO<sub>2</sub>Figura 8.18. Termograma do PEA 2,0% TiO<sub>2</sub>

Figura 8.19. Termograma do PEA 3,0% TiO<sub>2</sub>Figura 8.20. Termograma do PEA 5,0% TiO<sub>2</sub>