

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

SIDINEY KÜHN

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM
NANOFIBRAS/NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
FUNCIONALIZADOS**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

SIDINEY KÜHN

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM
NANOFIBRAS/NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
FUNCIONALIZADOS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “projeto Tecnológico” do
Curso de Química Industrial, como requisito
parcial para a obtenção do grau de Químico
Industrial.

Prof(a). Dr(a). Raquel Santos Mauler

Orientador

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Co-orientador

Porto Alegre, 2012

AGRADECIMENTOS

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

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

Agradeço também aos meus colegas e amigos que fiz no estágio realizado na Divisão de Química da FEPAM.

Aos colegas de laboratório do E-113 e K-212. Principalmente à Química Francine Ramos Scheffer pela imensa ajuda nas sínteses dos Nanotubos e das Nanofibras de Dióxido de Titânio, ambos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho e aos Mscs. Cláudia Moreira, Eveline Bischoff e Felipe Kessler por tanta paciência e conhecimentos compartilhados. Agradeço também ao professor Dr. Jaírton Dupont pelo fornecimento de materiais para a síntese das nanocargas.

A todos meus (verdadeiros) amigos, que contamos nas mãos, que fiz nessa vida. Principalmente aqueles que convivem comigo no meu dia a dia: Diogo, Pietro, Jr, Leonardo, Patrícia, Gisele, Viviane, Rafaela, Ohara, Sâmara, Débora, Gabriela, Jéssica, Koch, Gébson, Fábio e todos os outros que vão de A à T. Além ainda dos amigos ZNísticos que estão sempre me tirando pra louco, viajando ou bebendo comigo.

Agradeço à FAURGS pelo apoio financeiro.

E, finalmente, agradeço à minha orientadora Profa. Dra. Raquel Santos Mauler pela orientação e ensinamentos durante os últimos meses de bolsa e também ao meu co-orientador, Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel, pelos conhecimentos passados, assistência e amizade ao longo dos três anos de bolsas de Iniciação Científica.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de nanocompósitos de polipropileno (PP) e nanofibras (NF's) e nanotubos (NT's) de dióxido de titânio (TiO_2) com e sem funcionalização e a avaliação da influência desta funcionalização na dispersão das nanocargas na morfologia e propriedades finais desses materiais. Os nanocompósitos de PP foram processados em câmara de mistura com 2% m/m de nanofibras de TiO_2 , com e sem funcionalização, com 2% de m/m de nanotubos de TiO_2 com funcionalização e também 5% m/m de nanofibras e nanotubos de TiO_2 com funcionalização. A caracterização foi realizada por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), testes de flamabilidade, microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises de TGA mostraram que os nanocompósitos polipropileno com 2% de nanofibras com funcionalização, polipropileno com 5% de nanofibras com funcionalização e polipropileno com 5% de nanotubos com funcionalização apresentaram maior estabilidade térmica quando comparadas às outras amostras. No teste de flamabilidade, o nanocompósito polipropileno com 5% de nanofibras com funcionalização apresentou melhoras significativas, pois sofreu menor gotejamento do que os demais, além de demorar mais para que o mesmo iniciasse. A morfologia dos nanocompósitos funcionalizados apresentaram melhor distribuição das nanopartículas e as amostras com nanofibras mostraram uma maior tendência à dispersão. Uma estimativa da análise de custos foi realizada para verificar a viabilidade de produzir os nanocompósitos com nanofibras e nanotubos funcionalizados na indústria e a mesma teve resultado satisfatório, não apresentando altos custos de produção. A inserção das nanocargas funcionalizadas de TiO_2 no PP é promissora, pois melhorou as propriedades finais dos materiais obtidos. No entanto, torna-se necessário um estudo mais aprofundado como outras formas de obtenção dos nanocompósitos e adição de agentes de compatibilização, os quais aumentam o sinergismo entre a nanocarga e a matriz polimérica.

Palavras-chave: Polipropileno. Dióxido de titânio. Nanocompósitos. Nanofibras. Nanotubos. Funcionalização.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do polipropileno.	13
Figura 2 - Estruturas cristalinas das principais fases de dióxido de titânio: a) anatásio; b) rutila e c) bruquita (WOODLEY, 2009).....	14
Figura 3 – Condutividade relativa de alguns polímeros e metais (S/cm) (PA = Poliacetileno, PANi = Polianilina, PP = Poli(p-fenileno) e PPI = Polipirrol) (MAIA, 2000).....	18
Figura 4- Esquema mostrando aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função das suas propriedades (MAIA, 2000).....	19
Figura 5- Estrutura química da polianilina.	20
Figura 6 - Estrutura química do polipirrol.....	21
Figura 7 - Processo de preparação das nanoestruturas (SCHEFFER, 2010).....	28
Figura 8 – a) NF's; b) NT's de TiO ₂ sintetizados pelo método hidrotérmico.	29
Figura 9 – Dimensões (em mm) do CP em forma de gravata obtido na mini-injetora. .	31
Figura 10 - Figura esquemática do trajeto do feixe de elétrons num MET (ROSENAUER, 2009).	32
Figura 11 - Micrografia das NF's de TiO ₂ com magnificação (a) de 75000x e (b) de 250000x.....	35
Figura 12 - Micrografia dos NT's de TiO ₂ com magnificação (a) de 300000x e (b) de 500000x.....	36
Figura 13 - CP's de PP (A) e Nanocompósitos de PP com NF's (B) 2% sF, (D) 2% cF, (G) 5% cF.	36
Figura 14 - CP's de PP (A) e Nanocompósitos de PP com NT's, (C) 2% cF, (F) 5% cF.	37
Figura 15 - CP's de PP (A) e Nanocompósitos de PP com NT's (C e F) e NF's (B, D, G).....	37
Figura 16 - Micrografia dos nanocompósitos com 2% de NF's de TiO ₂ (a) sem funcionalização e (b) com funcionalização	38

Figura 17 - Micrografia dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO ₂ com funcionalização.....	39
Figura 18 - Micrografia dos nanocompósitos com 2% de NT's de TiO ₂ com funcionalização.....	39
Figura 19 - Micrografia dos nanocompósitos com 5% de NT's de TiO ₂ com funcionalização.....	39
Figura 20 - Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NT's.....	40
Figura 21 - Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NF's.....	41
Figura 22 - Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NF's e NT's.....	42
Figura 23 – Termograma de resfriamento da amostra PP puro.....	43
Figura 24 - Termograma de aquecimento da amostra PP puro.....	43
Figura 25 - Termograma de resfriamento da amostra PP+5NFs cF.....	44
Figura 26 - Termograma de aquecimento da amostra PP+5NFs cF.....	44
Figura 27 - Teste de propagação de chamas realizado com a amostra PP+5NFs cF.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Amostras processadas na câmara de mistura.....	30
Tabela 2 - Propriedades termogravimétricas do PP e dos nanocompósitos com NT's e NF's de TiO ₂	42
Tabela 3 - Valores das temperaturas de cristalização e fusão, entalpia e grau de cristalinidade das amostras de PP puro e dos nanocompósitos de PP+TiO ₂	45
Tabela 4 - Avaliação da propagação de chama nas amostras de PP e puro e dos nanocompósitos.	46
Tabela 5 - Custos de produção dos nanocompósitos.	47
Tabela 6 - Margem de contribuição, preços de venda e custos de produção do PP e dos nanocompósitos.	48

LISTA DE SIGLAS

CM – Câmara de Mistura
CP - Corpo de Prova
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
HCl - Ácido Clorídrico
MC - Margem de Contribuição
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
NaOH - Hidróxido de Sódio
NF's - Nanofibras
NT's - Nanotubos
PAni – Polianilina
PEC – Polímero Extrinsecamente Condutor
PIC - Polímero Intrinsecamente Condutor
PP - Polipropileno
PPi - Polipirrol
TGA - Análise Termogravimétrica
TiO₂ - Dióxido de Titânio
TMPSi - Tri-Metil-Propil-Silano
TT - Tratamento Térmico
X_c – Grau de Cristalinidade

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO.....	11
2. ESTADO DA ARTE	13
2.1 POLIPROPILENO – PP	13
2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO – TiO_2	14
2.3 COMPÓSITOS	15
2.4 NANOCOMPÓSITOS DE TiO_2	15
3. SITUAÇÃO ATUAL	17
4. OBJETIVOS.....	23
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	24
6. METODOLOGIA.....	27
6.1. MATERIAIS.....	27
6.2. SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS	28
6.3. FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TiO_2	29
6.4. PREPARO DOS NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ TiO_2	29
6.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	30
6.5.1 Preparação das amostras.....	30
6.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	31
6.5.3 Análise termogravimétrica (TGA)	33
6.5.4 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	33
6.5.5 Avaliação da propagação de chama nos nanocompósitos de PP	34
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
7.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCARGAS	35
7.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	36
7.3 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP	38
7.4 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS: ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA).....	40

7.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	43
7.6 AVALIAÇÃO DA PROPAGAÇÃO DE CHAMA NOS NANOCOMPÓSITOS DE PP.....	45
7.7 ANÁLISE DE CUSTOS.....	46
8. CONCLUSÕES.....	49
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

1. APRESENTAÇÃO

Há mais de quatro décadas atrás, ninguém acreditaria que os polímeros, materiais até então isolantes, poderiam se tornar bons condutores, como os metais. Esses polímeros, denominados polímeros eletricamente condutores ou metais sintéticos, combinam as propriedades elétricas dos metais com as vantagens dos polímeros (baixo custo, leveza, processabilidade, etc.) (BAKHSI; BHALLA, 2004).

Ao longo da última década, a utilização de materiais poliméricos aumentou substancialmente para diversos tipos de indústrias e aplicações de *commodities*. (ZAHARESCU *et al.*, 2008).

Como alguns polímeros têm aplicações limitadas, objetiva-se melhorar suas propriedades. Com isso, com suas propriedades melhoradas, a fabricação de nanocompósitos deve satisfazer os requisitos do mercado. (ZAHARESCU *et al.*, 2008).

Para tanto, se faz a necessária a união de matrizes poliméricas com diferentes cargas, como por exemplo, a obtenção de nanocompósitos de matriz polimérica com materiais inorgânicos. Estes têm se tornado de grande interesse, pois suas propriedades acopladas às dos polímeros podem ser aplicáveis em áreas antes inimagináveis.

As cargas presentes nesses nanocompósitos apresentam-se em escala nanométrica, acarretando em uma melhor dispersão na matriz. Assim, quantidades pequenas dessas nanocargas (2 e 5% em peso), são suficientes para promover melhoras nas propriedades térmicas, mecânicas, anti-chamas do polímero (MAI; YU, 2006).

Entretanto, a fim de obter um ganho considerável nas propriedades e alcançar uma boa dispersão das nanocargas na matriz polimérica é necessária uma boa mistura entre o polímero e o material inorgânico. Para tanto, existem alguns fatores a serem considerados para a obtenção de um nanocompósito com morfologia dispersa e adequada, tais como: condições de processamento (temperatura, rotação e tempo de residência dentro da câmara de mistura), polaridade do polímero, polaridade das nanocargas e área superficial.

De acordo com a avaliação dos efeitos das variáveis citadas anteriormente, foi investigado o comportamento dos nanocompósitos processados com diferentes tipos de polímeros e diferentes modificadores inorgânicos. Existem casos, onde os polímeros apresentam incompatibilidade oriunda de sua polaridade com a nanocarga, acarretando numa má dispersão da mesma na matriz polimérica. Para isso, utiliza-se agentes

compatibilizantes polares ou apolares (dependendo do polímero) ou ainda a funcionalização da nanocarga para promover uma melhor dispersão na matriz.

O polipropileno é uma matriz polimérica amplamente utilizada, no entanto, algumas propriedades podem ser inadequadas em algumas aplicações. Assim, estudos vêm sendo realizados visando a obtenção de nanocompósitos de PP, de morfologia dispersa, que apresentem melhora nessas propriedades. Além disso, alguns polímeros condutores existentes podem não ser inertes em algum meio onde os mesmos são inseridos.

O dióxido de titânio foi sintetizado para posterior aplicação como nanocarga em uma matriz polimérica. Suas propriedades são conhecidas nas mais diversas áreas científicas, tais como indústrias de tintas, fotocatalise, etc. No entanto, sua polaridade é incompatível com alguns polímeros, tendo a necessidade de realizar a funcionalização para conseguir uma melhor dispersão da carga através das interações polímero-carga.

Objetiva-se uma alternativa aos produtos convencionais, com o intuito de chegar-se a um produto com uma melhora nas propriedades mecânicas, térmicas e anti-chamas do polímero puro.

Logo, é devido à baixa variedade de materiais condutores térmicos ou elétricos mais adaptáveis ou de menor custo que vem aumentando o interesse na competição por espaço nesse tipo de aplicação, principalmente em eletrônicos.

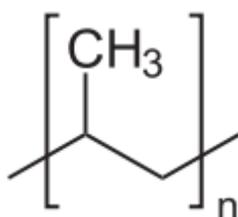
Por fim, o presente projeto visa o processamento e a avaliação das propriedades finais de nanocompósitos de PP obtidos a partir de dois diferentes tipos de formas de nanocargas de dióxido de titânio, nanofibras e nanotubos, funcionalizadas com organosilanos, a fim de se obter uma maior compatibilidade da polaridade entre o polímero e a nanocarga, melhorando então a dispersão no processamento do nanocompósito.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 POLIPROPILENO – PP

Polipropileno foi o primeiro polímero sintético a apresentar importância industrial e atualmente, na sua forma de fibra, também tem sido muito utilizado, onde a alta resistência à tração juntamente com o baixo custo são características essenciais (ZHANG; HORROCKS, 2003).

Figura 1 - Estrutura química do polipropileno.



O PP é um polímero termoplástico com baixa densidade, boa estabilidade química, boa processabilidade, etc. No entanto, suas aplicações para os setores de engenharias de termoplásticos são um pouco limitadas devido à sua resistência ao impacto relativamente pobre, especialmente em temperaturas ambientes e baixas. Para melhorar e aumentar sua gama de aplicações, estudos vêm sendo realizados com PP nos últimos anos. Intercalação por fusão é uma forma eficaz, simples e econômica para modificar polímeros funcionais e desenvolver novos materiais poliméricos (LIANG; LI, 2000).

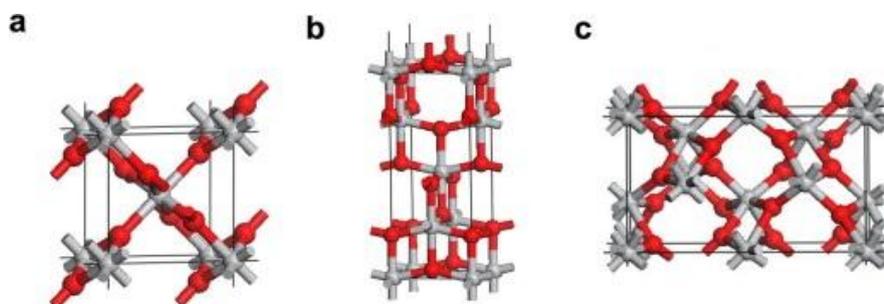
Sua importância comercial tem dirigido uma intensa investigação de compósitos de PP reforçados por particulados, fibras e cargas inorgânicas. Tradicionalmente, talco e mica, atraíram o maior interesse. No entanto, avanços recentes com nanocompósitos poliméricos têm inspirado novas pesquisas baseadas em cargas no PP. As propriedades são originadas a partir da estrutura de nanocompósitos, estas novas características são aplicáveis a uma ampla variedade de polímeros. Ao mesmo tempo, também foram obtidas melhores propriedades nesses materiais em nanoescala, como por exemplo, melhorias nas propriedades de barreira (MANIAS *et al.*, 2001).

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO – TiO₂

Dióxido de Titânio é um óxido mineral não-silicato. É um composto cristalino, sem odor, não inflamável, termicamente estável, com baixo poder de solubilidade e que apresenta toxicidade relativamente baixa. Possui excelentes propriedades, tais como, resistência à corrosão, biocompatibilidade, capacidade de branqueamento, além de excelentes propriedades ópticas e elétricas (IAVICOLI; LESO; BERGAMASCHI, 2012).

Este mineral se encontra na forma de óxido em três fases polimórficas primárias distintas: rutilo, anatásio, bruquita, e também na forma de ilmenita (mineral não-metálico), sendo as duas primeiras as mais importantes comercialmente. Geralmente a fase bruquita é instável e de baixo interesse. Sabe-se também que a forma anatásio é a mais comum e estável deste pigmento. Esta fase é formada em baixas temperaturas, cerca de 450 °C, já a fase rutilo é formada em altas temperaturas, superiores a 1000 °C, sendo esta a fase mais estável (VIANA *et al.*, 2006).

Figura 2 - Estruturas cristalinas das principais fases de dióxido de titânio: a) anatásio; b) rutilo e c) bruquita (WOODLEY, 2009).



Estes compostos são muito utilizados como pigmento na manufatura de muitos produtos. As nanopartículas de TiO₂ podem ser utilizadas como cargas em polímeros, onde as propriedades ópticas, como resistência a luz ultravioleta, podem ser controladas.

Dessa forma é importante estudar a incorporação de NF's/NT's de TiO₂ nas matrizes poliméricas para melhorar as propriedades térmicas, condutividade térmica e elétrica, degradabilidade dos polímeros sintéticos, etc.

2.3 COMPÓSITOS

Cada vez mais as aplicações tecnológicas exigem o uso de materiais com propriedades específicas que não se encontram nos materiais comuns (polímeros, cerâmicos e metais), tornando necessária a modificação e combinação desses materiais para a obtenção das propriedades exigidas. (REZENDE; BOTELHO, 2000).

Materiais compósitos possuem duas fases: uma contínua, chamada de matriz; e uma fase dispersa, chamada de reforço ou carga. O sinergismo entre as propriedades dessas fases resulta nas propriedades finais do compósito, onde o desempenho mecânico tem ampliado a sua utilização em diferentes setores industriais, principalmente, aeroespacial, automotiva, esportiva e construção civil, com um crescimento de 5% ao ano. Entre os exemplos de compósitos, podemos citar os de matriz polimérica com reforço de fibra de vidro, carbono ou fibras vegetais. O reforço (carga) tem a função de melhorar o desempenho mecânico da matriz através da transferência de tensão da matriz para as cargas, assim é fundamental que as cargas tenham uma boa adesão (interação interfacial) com a matriz (REZENDE; BOTELHO, 2000).

2.4 NANOCOMPÓSITOS DE TiO_2

Nanocompósitos vêm sendo estudados nos últimos anos, tanto pelas indústrias quanto nas universidades. O parâmetro de controle destes materiais mais importante está diretamente relacionado com a dispersão das cargas inorgânicas. Quando estão dispersas adequadamente, essas cargas podem, mesmo em pequenas quantidades, melhorar drasticamente algumas propriedades destes compósitos, tais como, resistência química, estabilidade dimensional, permeabilidade gasosa, “retardo” de chama, etc (BAHLOUL *et al.*, 2010).

Geralmente, quando comparados com compósitos convencionais, os nanocompósitos apresentam melhoras nas suas propriedades, devido às interações muito mais fortes entre as matrizes poliméricas e as nanocargas. (XIANG-CHEN; YU-ZI; YOUN-SIK, 2010).

Diferentes tipos de nanocargas podem ser utilizados de acordo com o propósito dos nanocompósitos (sílica, nanotubos de carbono, TiO_2 , etc.). Dentre as nanocargas, o TiO_2 é interessante, pois além de ser capaz de degradar fotocataliticamente a matéria

orgânica, também serve para retardar o fotoenvelhecimento do poliuretano através da absorção de luz UV (XIANG-CHEN; YU-ZI; YOUN-SIK, 2010).

Particularmente, os nanocompósitos vêm provando serem vantajosos por causa das propriedades exibidas pelas partículas inorgânicas e flexibilidade contida no polímero (SHAH *et al.*, 2008).

Esses nanocompósitos inorgânicos mostram propriedades físicas e químicas muito interessantes e assim, geram uma nova classe de materiais para o desenvolvimento de novos serviços, cujos quais possuem uma gama enorme de aplicações (SHAH *et al.*, 2008; XIANG-CHEN; YU-ZI; YOUN-SIK, 2010).

Há um grande interesse em torno do desenvolvimento de nanocompósitos de polímeros orgânicos e nanopartículas (partículas < 100 nm) de TiO₂ ou sílica amorfa (SiO₂). Isto está fundamentado nas características positivas destes nanocompósitos. Tais características incluem biodegradabilidade, performance mecânica, comportamento (di)elétrico, propriedade ópticas, propriedades de permeação e separação, propriedades térmicas, dentre outras. Por isso, vários autores têm enfatizado as questões de segurança e ambientais destes nanocompósitos constituídos de polímeros orgânicos e TiO₂ ou nanopartículas de SiO₂ amorfa. As nanopartículas de TiO₂ são consideradas como não-tóxicas e por isso filmes de nanocompósitos polímero/nanopartículas de TiO₂ foram intitulados de ambientalmente corretos por alguns autores. (REIJINDERS, 2009).

No entanto, a resistência mecânica dos nanocompósitos pode ser reduzida pela aglomeração de nanopartículas, resultado das grandes áreas superficiais dessas partículas. Esses aglomerados podem ser minimizados pela modificação superficial deixando suas interações interfaciais mais fortes (XIANG-CHEN; YU-ZI; YOUN-SIK, 2010).

3. SITUAÇÃO ATUAL

Pode-se evidenciar que a partir do histórico sobre a tecnologia de polímeros, que estes materiais sintéticos têm como suma importância, a capacidade de comportarem-se como excelentes isolantes elétricos (altas frequências ou voltagens). Entretanto, uma nova classe de polímeros sintéticos tem sido desenvolvida nos últimos anos, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade. Esta nova classe, também chamada de “metais sintéticos”, possui uma característica em comum: sistemas π conjugados longos, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia (KANATZIDIS, 1990).

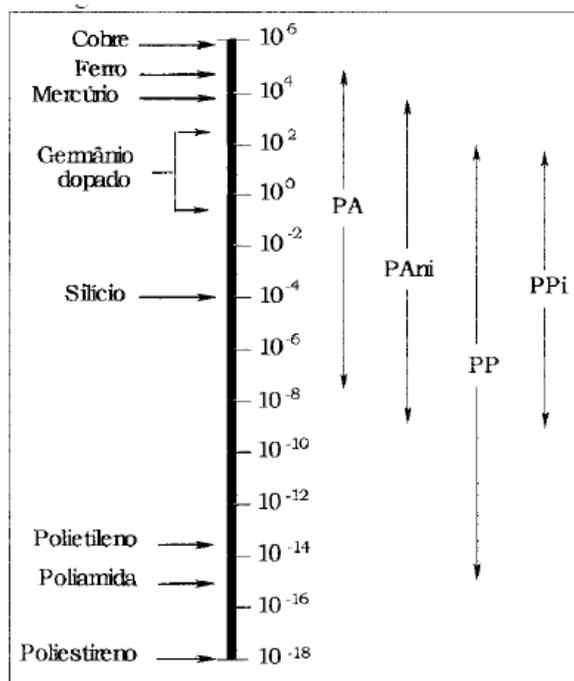
Há o interesse de combinar em um mesmo material as propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as vantagens de um polímero. (KANATZIDIS, 1990).

O desenvolvimento inicial foi inibido pelo fato que as cadeias rígidas, em uma estrutura conjugada, também produzem uma enorme intratabilidade, tanto que, a maioria dos primeiros exemplos de polímeros condutores era infusível e insolúvel acarretando em um produto de baixo valor tecnológico (KANATZIDIS, 1990).

Sabe-se que a condutividade em um sólido é causada por dois fatores: o número e a mobilidade de portadores de carga (elétrons/buracos). A condutividade elétrica de muitos polímeros condutores está na mesma faixa de grandeza da maioria dos semicondutores inorgânicos (MARK *et al.*, 1985).

Estes, por sua vez, possuem um baixo número de portadores (na ordem de 10^{16} a 10^{18} cm^{-3}), porém possuem altas mobilidades (10^2 a 10^5 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Esta alta mobilidade se deve ao alto grau de cristalinidade e pureza destes materiais, bem como ao número relativamente baixo de defeitos presentes na sua estrutura. Em contrapartida, polímeros condutores possuem um grande número de portadores (10^{21} a 10^{23} cm^{-3}), porém possuem uma mobilidade muito baixa (10^{-4} a 10^{-5} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), e esta mobilidade se deve ao grande número de defeitos estruturais (reticulação e desordenamento das cadeias (KANATZIDIS, 1990).

Figura 3 – Condutividade relativa de alguns polímeros e metais (S/cm) (PA = Poliacetileno, PAni = Polianilina, PP = Poli(p-fenileno) e PPi = Polipirrol) (MAIA, 2000).

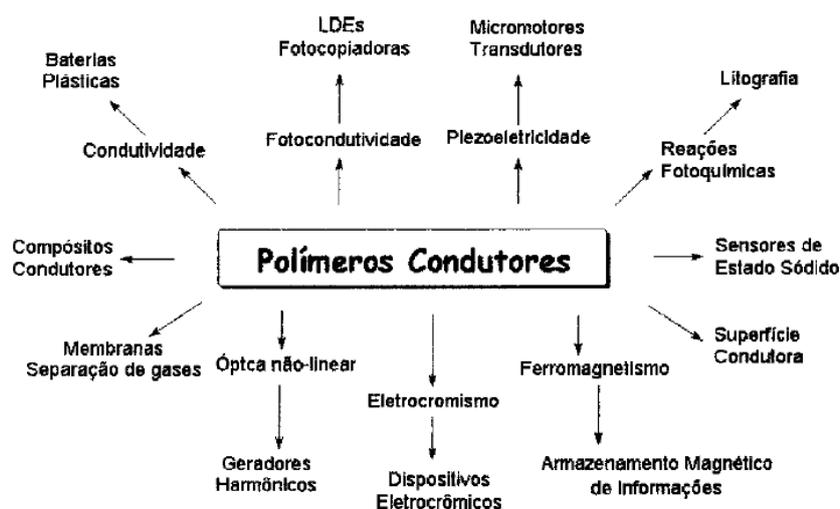


No início dos anos 70 demonstrou-se a possibilidade de preparar filmes auto-suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno. O polímero resultante apresentou propriedades semicondutoras, atraindo pouco interesse até o final da década, época em que alguns cientistas descobriram que, ao tratar o poliacetileno com ácido ou base de Lewis, possibilitava-se o aumento da condutividade em até 13 ordens de grandeza. Este processo envolve a adição ou remoção de elétrons da cadeia do polímero, denominando-se “dopagem”. Essa denominação é utilizada em analogia com os semicondutores inorgânicos cristalinos, sugerindo semelhanças com os polímeros intrinsecamente condutores (PIC’s) (MAIA *et al.*, 2000).

As fibras sintéticas nanoescalares (cilindros e fios) de polímeros condutores vêm despertando um grande interesse em diversas áreas científicas, tais como: biologia, ciência dos materiais, física e química. Apesar de terem diferentes focos, cada uma dessas áreas visam explorar as potencialidades desses materiais, obedecendo orientações bem determinadas. O isolamento de moléculas individuais de polímeros condutores abre uma grande perspectiva para sua utilização como componente integral, ou seja, “fios moleculares”, em dispositivos eletrônicos moleculares. Isto baseia-se no fato de que

circuitos eletrônicos mais rápidos e menores só poderão ser obtidos com a utilização de moléculas individuais como elementos lógicos de chaveamento e amplificação, sendo os polímeros condutores fortes candidatos a este propósito (MAIA *et al.*, 2000).

Figura 4- Esquema mostrando aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função das suas propriedades (MAIA, 2000).



Avanços recentes nas pesquisas por novos materiais despertaram um largo campo de polímeros com características que os tornam interessantes para aplicações eletromagnéticas (KAUFMANN *et al.*, 2012).

Além disso, recentemente há um grande crescimento no interesse em torno de nanomateriais devido às suas propriedades únicas e variadas, tais como, grande área superficial específica, estabilidade eletroquímica, fácil fabricação, etc. (JOURDANI *et al.*, 2004).

Estes polímeros condutores têm sido estudados como aditivos com excelente potencial de aplicação no processamento de materiais utilizados nas áreas de interferência eletromagnética e de absorção de microondas, em substituição aos materiais absorvedores convencionais, que utilizam ferritas, além de partículas metálicas e de carbono. Esses materiais, chamados de Materiais Absorvedores de Radiação (MAR's) tem aumentado significativamente seu uso, evidenciando-se a sua aplicação em televisores, computadores, telefones celulares, salas de instrumentação,

antenas de rádio-transmissão, equipamentos de comunicação, entre outras (FAEZ *et al.*, 2000).

Além disso, o desenvolvimento destes polímeros atrai atenção entre a comunidade científica por causa das suas melhoras em algumas propriedades para aplicações tecnológicas em sensores, capacitores, revestimentos antiestáticos, baterias recarregáveis, entre outras (BASAVARAJA *et al.*, 2011; EL-SHISHTAWY *et al.*, 2012).

Um exemplo destes PIC's, a polianilina (PAni) e os polímeros derivados da anilina são, sem dúvida, os polímeros condutores que têm recebido maior atenção ultimamente. E isto se deve à sua estabilidade química em condições ambientais. A PAni talvez possua maior versatilidade por causa de seu baixo custo, método de fácil preparo, facilidade de dopagem, além ainda de possuir propriedades desejáveis como, baixa massa específica, estabilidade térmica e química e alta. Sua síntese pode ser feita através de oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido. A PAni vem sendo utilizada em engenharia de tecidos e similares, e recentemente como suporte para crescimento de células. Com isso, muitas investigações teóricas e experimentais sobre compósitos poliméricos utilizando cargas nanométricas para aumentar a condutividade elétrica estão sendo realizadas (NISHIO *et al.*, 1995; GHASEMI-MOBARAKEH *et al.*, 2011; PHANG; KURAMOTO, 2009; RADOIČIĆ *et al.*, 2012; YUAN *et al.*, 2012).

Outro exemplo é o polipirrol (PPi), que tem numerosas aplicações nas distribuições de drogas e regeneração de nervos e também tem sido utilizado em biosensores e revestimentos de sondas neurais. O baixo grau de conjugação nas retroligações moleculares do PPi faz com que se torne muito rígido, pobremente processável e insolúvel. Conseqüentemente, torna-se difícil de ser utilizado sozinho como material estrutural (GHASEMI-MOBARAKEH *et al.*, 2011; KRISHNA; KUMAR; SINGH, 2012).

Figura 5- Estrutura química da polianilina.

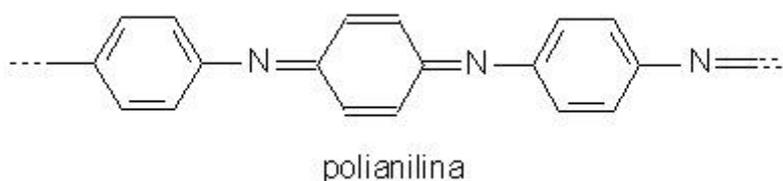
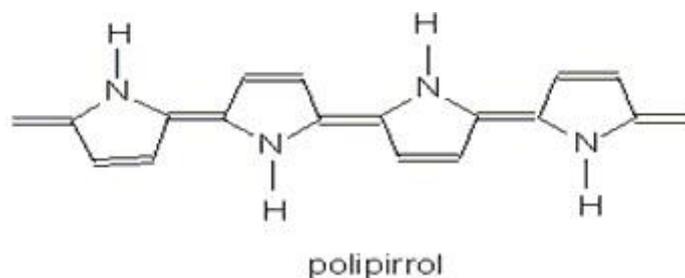


Figura 6 - Estrutura química do polipirrol.



No entanto, os PIC's, mesmo tendo como uma das suas principais características a baixa impedância elétrica quando comparados com polímeros em massa, podem mostrar baixa condutividade elétrica. Para isso, a incorporação de um modelo de condutor unidimensional (1D), como nanotubos de carbono, pode aumentar a condutividade elétrica. Com esta nanoestrutura de 1D, tende a facilitar o transporte de elétrons, além de aumentar a quantidade de interligação mecânica das partículas dentro das camadas de nanopartículas de TiO₂ (COTE *et al.*, 2009; KHAMWANNAH *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2012).

Carbono, óxidos de metais nobres, e polímeros extrinsecamente condutores (PEC's) são aplicáveis em vários materiais, onde os PEC's representam materiais promissores para diversas aplicações, como por exemplo, supercapacitores. No entanto, apresentam problemas que limitam suas aplicações e industrialização (ZHANG *et al.*, 2011).

As três principais técnicas para se obter um PEC são: i) por composição de cargas de materiais condutores elétricos, por exemplo, de negro de fumo, pó de metal ou de carbono / fibra metálica, com a matriz termoplástica isolante; ii) utilizando PIC's, tais como, a PANi e o PPI, e misturando-os com resinas termoplásticas; e iii) revestimento de uma peça de plástico com um material condutor elétrico, como um metal, por exemplo (TAIPALUS; HARMIA; FRIEDRICH, 2000).

Para um melhor controle das aplicações destes materiais é necessário desenvolver um conhecimento sobre os fatores que controlam a condutividade nos compósitos. E assim, pode-se descobrir novas aplicações e aplicá-los em diferentes campos (MERZOUKI; HADDAOUI, 2012).

As pesquisas em torno de nanofibras, nanotubos e nanofios poliméricos têm sido intensificadas em torno da adaptação/melhora de propriedades elétricas de compósitos

poliméricos não condutores, adicionando a essas matrizes materiais eletricamente ativos (NIRMALA *et al.*, 2011).

Isto se deve ao fato de possuírem características únicas, tais como excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas, as quais são particularmente importantes nos nanocompósitos (BREUER; SUNDARARAJ, 2004; NIRMALA *et al.*, 2011).

No entanto, um dos parâmetros mais importantes no processamento de nanocompósitos poliméricos é a habilidade de se conseguir uma boa dispersão das nanopartículas nas matrizes dos polímeros. Isto pode não ser uma simples tarefa, já que as nanopartículas tendem a formar aglomerados, devido à sua alta energia superficial (SAHA; KABIR; JEELANI, 2009).

4. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos de polipropileno com nanofibras (NF's) e nanotubos (NT's) de dióxido de titânio com e sem funcionalização, bem como avaliar a influência da funcionalização na dispersão das nanocargas na morfologia e propriedades finais desses materiais.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- 1) Obter nanocompósitos, através do processamento em câmara de mistura, de polipropileno e nanofibras ou nanotubos de TiO_2 com e sem funcionalização.
- 2) Como inovação tecnológica, funcionalizar os nanotubos e as nanofibras, auxiliando na dispersão das NF's e dos NT's, com a intenção de garantir a melhoria nas propriedades dos nanocompósitos.
- 3) Comparar a dispersão dos nanocompósitos obtidos com e sem funcionalização.
- 4) Fazer uma avaliação das propriedades térmicas e anti-chamas dos nanocompósitos obtidos através de técnicas instrumentais específicas e assim, fazer uma comparação com as propriedades do PP puro.
- 5) Realizar uma análise dos custos envolvidos no processamento desses nanocompósitos, comparando-os com os custos da tecnologia atual.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta deste projeto é a utilização de nanopartículas (nanotubos e nanofibras) de dióxido de titânio funcionalizadas para a obtenção de nanocompósitos de PP com nanotubos ou nanofibras de TiO_2 , de morfologia dispersa, com a finalidade de aplicação em diversas indústrias, tais como de dispositivos eletrônicos, ópticos e mecânicos e até de bioencapsulamento.

Polímeros geralmente são isolantes e vêm aumentando suas utilizações como substitutos de alguns materiais como, por exemplo, metais, madeira e cerâmicos. Isto se deve ao fato de serem produzidos a partir de matérias-primas baratas, além de serem processados a baixas temperaturas, serem leves e resistentes à corrosão, e demonstrarem alta resistência mecânica. No entanto, alguns polímeros não vêm tendo sucesso na substituição de metais e semicondutores em aplicações elétricas ou eletrônicas devido às suas propriedades de materiais isolantes (MOHAMMAD, 2001; BAKHSHI; BHALLA, 2004).

Para melhorar algumas propriedades dos polímeros, são adicionadas nanocargas aos mesmos, formando nanocompósitos poliméricos.

Esta classe de compósitos consiste em uma matriz polimérica carregada com partículas nanoescalares, com tamanho variando de 0.5 a 100 nm. Surgiram como uma nova classe de materiais de alta performance, resultantes do casamento sinérgico da nanotecnologia e os materiais abrangentes utilizados hoje em dia. Através da blindagem de nanopartículas com materiais convencionais, como os plásticos, melhoras nas propriedades dos materiais e mudanças significantes podem ser realizadas (CHANDRA *et al.*, 2007).

Em um compósito polimérico condutor, um polímero isolante misturado com uma quantidade crítica de material condutor, como por exemplo, um pó de um metal, promove um poder de condução elétrica, enquanto a matriz polimérica age como um adesivo sólido para manter os componentes juntos e aumentar a resistência mecânica, mas não traz contribuições à condução elétrica. Estes compósitos estão desfrutando de uma demanda muito boa nas indústrias adequadas, devido a seu baixo custo, leve peso, boa resistência mecânica e razoáveis condutividades elétricas (MOHAMMAD, 2001).

Visando tais propriedades, a introdução de cargas inorgânicas à matriz polimérica resulta em compósitos nanoestruturados de polímero/inorgânicos, e quando

misturados a níveis moleculares ou próximos disso, possuem grandes diferenças quando comparados a compósitos incorporados de uma variedade de aditivos nas matrizes poliméricas. Com isso, muitos nanocompósitos novos são pesquisados, devido às aplicações nos mais diferentes campos, como dispositivos óticos e elétricos, fotocondutores, etc (YEUM; DENG, 2005).

Estes nanocompósitos também possuem propriedades únicas, tornando-os adequados a uma variedade de aplicações, por melhorarem propriedades como desgaste e resistência a riscos. Além disso, devido à relação de superfície-volume das nanopartículas ser grande, permite que estes materiais tenham uma melhora significativa ou até uma modificação das propriedades, com apenas um pequeno número de nanopartículas (CHANDRA *et al.*, 2007).

Melhoras na condutividade, resistência, permeabilidade, propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros causadas pela adição de nanopartículas inorgânicas é uma consequência de efeito sinérgico e depende das interações interfaciais e da distribuição das distâncias entre as nanocargas. Assim, cargas condutivas, como o negro de fumo, adicionados na matriz polimérica podem gerar termoplásticos ou compostos termorreguláveis condutivos. No entanto, para se obter materiais adequados, altas quantidades de aditivos são necessárias. Isto dificulta o processo de aquecimento, pois a grande área superficial do aditivo aumenta a viscosidade no estado fundido na interação com a matriz do polímero (SIMÕES; BULHÕES; PEREIRA, 2009).

Em geral, três métodos vêm sendo utilizados para produzir nanocompósitos poliméricos. Processamento em solução, processamento in-situ e intercalação por fusão. No processamento em solução, polímero e as nanopartículas são primeiramente dissolvidos/dispersados, separadamente, em solventes. Agitação ultrassônica é geralmente utilizada para melhorar a quebra dos aglomerados das nanopartículas no solvente. Os dois solventes são então misturados. Uma vez que a mistura do solvente é completada, a solução é alcançada, os solventes são evaporados ou os nanocompósitos resultantes são precipitados a partir dos solventes. No processamento em in-situ há três abordagens. Na primeira, as nanopartículas/solução coloidal de nanopartículas são misturadas com os monômeros de polímeros e a polimerização ocorre na presença das nanopartículas. Na segunda, os precursores de nanopartículas, tais como íons metálicos, são dissolvidos na solução de polímero e solvente. São então expostos, para formar nanopartículas, a um contra-íon, na forma de gás ou de íons dissolvidos em solução. Na terceira, nanopartículas e precursores dos polímeros são misturados juntos.

Polimerização e precipitação das nanopartículas ocorrem em uma única etapa. No processamento por intercalação por fusão, nanopartículas tratadas quimicamente são misturadas com o polímero em um misturador tal como uma extrusora de parafuso duplo. Dentre esses três métodos de processamento, o último é o mais vantajoso para a produção em massa. Este método permite que equipamentos existentes de mistura, tais como extrusoras, sejam utilizados em escala industrial. Este método também permite que materiais especiais sejam produzidos facilmente, como aqueles de cores personalizadas, com dissipação estática ou com resistência ao desgaste (CHANDRA *et al.*, 2007).

Dentre as partículas inorgânicas, as de TiO_2 vêm sendo estudadas para aplicações em purificações ambientais devido à sua alta habilidade oxidativa, não toxicidade, baixo custo, estabilidade térmica, atividade fotocatalítica, boa natureza magnética, hidrofília fascinante, propriedades antibacterianas, além ainda, de possuírem grandes áreas superficiais, serem física e quimicamente inerte, relativamente barato e não-tóxico (MENG *et al.*, 2009; SAWADA *et al.*, 2009; ZHUANG *et al.*, 2009).

O TiO_2 vem tendo uma grande variedade de aplicações, tais como, tintas, baterias, dispositivos eletrônicos. E geralmente, nanopartículas de TiO_2 são utilizadas como meio de transporte de elétrons em diversas aplicações (DI PAOLA *et al.*, 2001; KHAMWANNAH *et al.*, 2012).

Assim, os compósitos poliméricos com TiO_2 possuem uma utilização prática em uma grande variedade de campos, tais como nas indústrias de plásticos, materiais cosméticos e fotocatalise (SAWADA *et al.*, 2009).

Além disso, também se pode adicionar uma quantidade apropriada de metais adequados, como por exemplo, prata (Ag) ou cobre (Cu), para modificar as características das nanopartículas de TiO_2 . Pode-se obter melhoras notáveis na sua atividade catalítica, condutividade elétrica, atividade antimicrobiana, e assim por diante (HAN *et al.*, 2012).

Os nanocompósitos desenvolvidos poderão resultar em novas aplicações a poliolefinas, como o polipropileno, além de fazerem parte de uma nova linha de pesquisa entre os nanocompósitos.

6. METODOLOGIA

6.1. MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Polipropileno homopolímero H503 fabricado pela Braskem S/A com índice de fluidez de 3,5 g/10 min (2,16 kg/230°C) e densidade de 0.905 g/mL.
- Dióxido de Titânio adquirido pela Evonik sob o nome comercial Aeroxide® TiO₂ P25, lote 4161040998, com uma área superficial específica de 35-65 m²/g, com tamanho médio de partícula de 21 nm e densidade de 4,26 g/mL.
- Antioxidante comercializado pela Ciba sob o nome Irganox B-215, contendo uma mistura 2:1 de fosfito (Irgafos 168) e de um antioxidante fenólico (Irganox 1010).
- Ácido Clorídrico (HCl) P.A. comercializado pela VETEC, com 35% de pureza e densidade de 1,19 g/mL.
- Hidróxido de Sódio (NaOH) (em micropérolas) P.A. comercializado pela VETEC.
- Acetona P.A., comercializado pela FMaia, com 97% de pureza e densidade de 0,791 g/mL.
- Etanol P.A., comercializado pela Nuclear, com 95% de pureza e densidade de 0,81 g/mL.
- Trimetil-Propil-Silano, comercializado pela Sigma-Aldrich, com 97% de pureza e densidade de 0,938 g/mL.

6.2. SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS

A Figura 7 mostra o processo de síntese das nanofibras (NF's) e nanotubos (NT's). Coloca-se 3g de TiO_2 (P25-Evonik) em um reator de aço inoxidável com volume de 300 mL, com revestimento interno de teflon, e adiciona-se 150 mL de uma solução 9 mol/L de NaOH. A mistura é então agitada por aproximadamente 24 horas a uma temperatura de 130°C e 180°C para formação dos NT's e das NF's, respectivamente. A temperatura é controlada por um termopar inserido numa cavidade específica da tampa do reator/autoclave. Após isso, espera-se que o recipiente atinja a temperatura ambiente e lava-se com uma solução de HCl 0,1 mol/L em um funil de vidro sinterizado, até que o pH do filtrado seja neutralizado. O sólido é então lavado com água destilada e acetona. Após essa lavagem, o filtrado é seco sob vácuo (SCHEFFER, 2010).

Figura 7 - Processo de preparação das nanoestruturas (SCHEFFER, 2010).

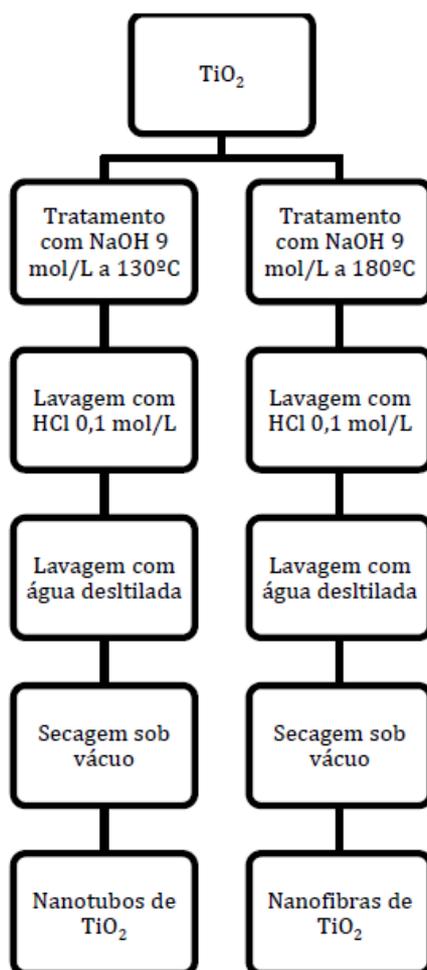


Figura 8 – a) NF's; b) NT's de TiO₂ sintetizados pelo método hidrotérmico.



6.3. FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TiO₂

As nanocargas (NF's e NT's) foram imersas em uma solução aquosa de Trimetil-Propil-Silano (TMPSi) (90 % H₂O, 5% EtOH e 5% TMPSi) e secas a 120°C por 3 horas em uma estufa, a fim de modificar suas propriedades originalmente hidrofílicas. Após tal imersão, a funcionalização tornou-as hidrofóbicas. Para determinação da hidrofobicidade, depositou-se uma gota de água sobre grãos das amostras (NF's e NT's funcionalizados) e pôde-se verificar que os grãos não se dissolveram nas gotas de água.

6.4. PREPARO DOS NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/TiO₂

Os nanocompósitos foram processados em uma câmara de mistura Haake Rheomix 600 p, equipado com sistema de controle Rheocord, durante 10 minutos a 190 °C utilizando um rotor com uma velocidade de 60 rpm.

Foram obtidas seis amostras (Tabela 1): PP puro; nanocompósitos de PP com NF's de TiO₂, utilizando 2% m/m de TiO₂ com e sem funcionalização e 5% m/m de TiO₂ com funcionalização; nanocompósitos de PP com NT's de TiO₂, utilizando 2 e 5% m/m de TiO₂ com funcionalização.

Tabela 1: Amostras processadas na câmara de mistura.

Amostra	Nanocarga	Polipropileno (%)	Antioxidante B-215 (1%)
PP puro	0%	100	-
PP+2NFs sF	2% nanofibras sem funcionalização	97	1
PP+2NTs cF	2% nanotubos com funcionalização	97	1
PP+2NFs cF	2% nanofibras com funcionalização	97	1
PP+5NTs cF	5% nanotubos com funcionalização	94	1
PP+5NFs cF	5% nanofibras com funcionalização	94	1

Após a mistura, os nanocompósitos foram moídos em um moinho Seibt MGHS 2/180 para o posterior preparo das amostras (filmes e corpos de prova).

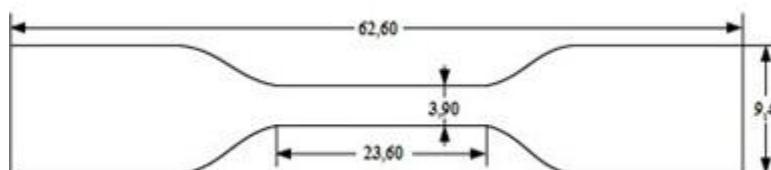
6.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

6.5.1 Preparação das amostras

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

As amostras utilizadas em ensaios de chama e que serão utilizadas em ensaios mecânicos foram produzidas em uma mini-injetora (Haake minijet II) com temperatura do cilindro a 190°C e do molde à 30°C para obter corpos de prova em forma de gravata (Figura 9). Para a microscopia eletrônica de transmissão (MET), cortes com espessura de aproximadamente 70 nm foram obtidos utilizando-se um ultramicrótomo (RMC CXL) com câmara criogênica acoplada. Primeiramente, as amostras foram polidas com navalha de vidro e então cortadas com uma lâmina de diamante.

Figura 9 – Dimensões (em mm) do CP em forma de gravata obtido na mini-injetora.

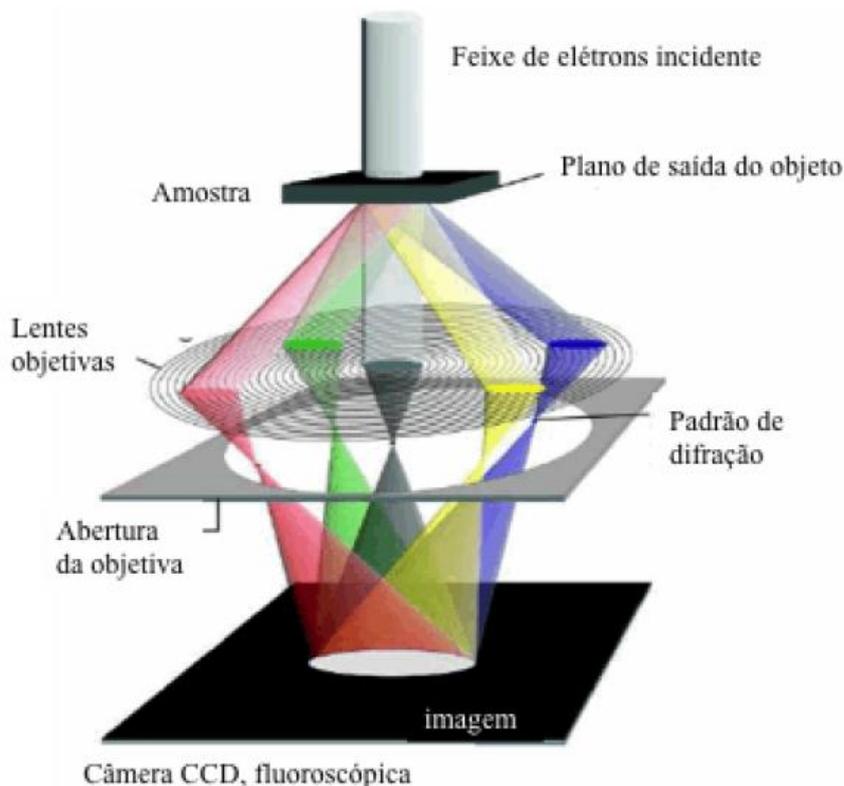


6.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Neste tipo de microscopia, um feixe de elétrons é acelerado em uma coluna sob alto vácuo em direção à amostra, através de um potencial elétrico positivo. Quando esses elétrons atingem a amostra, produzem diferentes interações, e algumas delas acontecem acima da amostra enquanto outras são transmitidas e ocorrem abaixo da amostra. As interações transmitidas (feixe transmitido e elétrons elasticamente espalhados) são analisadas na microscopia eletrônica de transmissão (CORREA, 2007).

A parcela de elétrons transmitida através da amostra é projetada sobre uma tela fosforescente, onde as partes escuras da imagem correspondem a regiões em que poucos elétrons foram transmitidos, ou seja, regiões mais densas ou espessas. Assim, é possível observar a dispersão de cargas e aditivos em compostos poliméricos, bem como a separação de fases em sistemas poliméricos multifásicos (blendas e copolímeros) (CORREA, 2007).

Figura 10 - Figura esquemática do trajeto do feixe de elétrons num MET (ROSENAUER, 2009).



O MET possui um alto poder de resolução e permite a observação de detalhes microestruturais em nível atômico (0,1 nm - 0,3 nm) com uma capacidade de aumento de 100 a 500 000 vezes.

As amostras para análise de TEM das nanocargas, NF's e NT's, foram feitas com acetona, pois era o que formava uma suspensão mais homogênea das nanopartículas. Em 1 mL de acetona, colocou-se uma alíquota de amostra, e foi deixado então em ultrassom por 10 minutos. A suspensão foi então diluída – quando necessária – para não supersaturar o grid a ser analisado. Este foi do tipo holey carbon coated (filme de carbono perfurado) da marca SPI Supplies. Após a preparação da amostra, estes foram, então, colocados em um dessecador sob vácuo até a data da análise. As imagens dos nanocompósitos foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200 ExII com velocidade de aceleração de 120 kV, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

6.5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica onde a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada e linear de temperatura. A instrumentação consiste em uma termobalança acoplada a um forno com temperatura programável e controle de atmosfera (O_2 ou N_2) (MATOS; MACHADO, 2007).

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

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

6.5.4 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A cristalização da matriz polimérica e os efeitos térmicos que a carga proporciona podem ser monitorados por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esta técnica baseia-se na variação de entalpia de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, fornecendo os valores de temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), da variação de entalpia de fusão (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) das amostras. As análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura foram realizadas em aparelho TA modelo Q20. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte Equação 1:

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

Onde: ΔH_m é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; w é a fração em peso do PP encontrado no nanocompósito. O valor de ΔH_m^0 para o PP foi de 190 J/g (AMASH; ZUGENMAIER, 1998).

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

6.5.5 Avaliação da propagação de chama nos nanocompósitos de PP

Foram realizados testes de propagação de chama adaptados a partir da norma ASTM D 635-97. Na realização do teste o corpo de prova foi fixado com uma garra metálica de modo que o mesmo ficasse na posição horizontal. Em seguida, uma chama oriunda de uma vela foi aproximada até a outra base do CP (que não estava presa pela garra) até iniciar a combustão da amostra, e então a chama foi retirada. A propagação de chama dos materiais foi cessada no momento em que o fogo estava prestes a atingir a parte plástica da garra metálica. Para a realização dos ensaios foram utilizados quatro corpos de prova injetados com dimensões segundo a Figura 9 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1997).

Durante a queima das amostras os seguintes parâmetros foram avaliados:

- 1) Se o material goteja ou escorre enquanto queima (causa novos focos de incêndio).
- 2) A velocidade de queda do gotejamento.
- 3) A velocidade de propagação da chama no corpo de prova.
- 4) Emissão de fumaça.

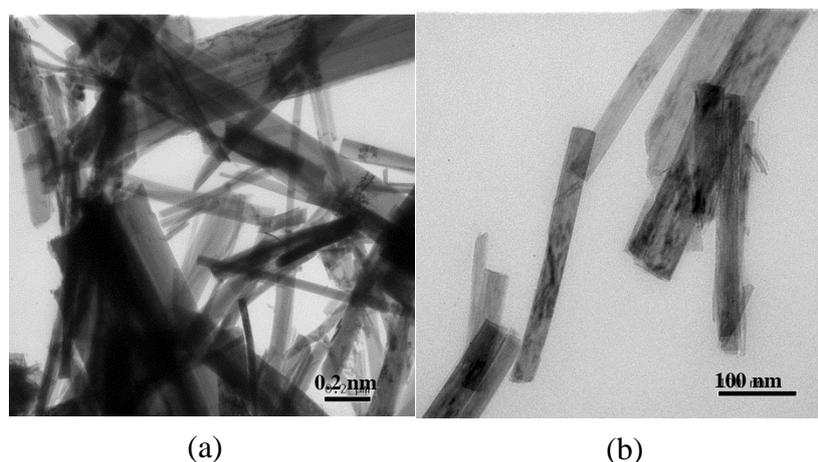
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCARGAS

Ao misturar o precursor P25 com a solução de NaOH 9 mol/L, obtêm-se uma dispersão. Ao abrir o reator (após transcorrido o tempo de reação) observa-se que a dispersão se transforma em um aglomerado branco. Após sofrer sua lavagem com HCl 0,1 mol/L até a neutralização do filtrado e com água destilada, o produto desaglomera-se, tornando-se um pó branco com aspecto molhado. Faz-se a secagem com vácuo, e após extrair todo o solvente obtêm-se as NF's e os NT's com aspecto de um pó branco fino e desaglomerado.

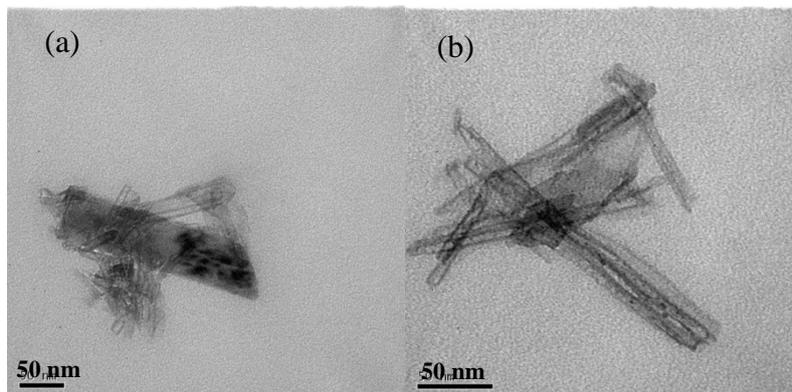
Conforme SCHEFFER (2010), pode-se ver que a síntese das nanocargas de TiO_2 com o método hidrotérmico, não fornece fases cristalinas bem definidas, e tem como provável causa a influência que cada componente da síntese exerce (temperatura, tempo e concentração de base no meio reacional). A Figura 11 mostra que as NF's foram sintetizadas com sucesso, sendo bem dispersas e bem formadas. As dimensões da menor nanofibra encontrada foram de 341,7 nm de comprimento e 30,6 nm de espessura.

Figura 11 - Micrografia das NF's de TiO_2 com magnificação (a) de 75000x e (b) de 250000x.



Apesar dos NT's terem sido sintetizados com sucesso, eles se apresentam aglomerados mesmo após 10 minutos em ultrassom. As dimensões do menor nanotubo encontrado foram de 49,9 nm de comprimento e 8,1 nm de espessura, como pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 - Micrografia dos NT's de TiO₂ com magnificação (a) de 300000x e (b) de 500000x.



7.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Foi observado que quando adicionado NT's ao PP, os nanocompósitos ficaram mais amarelados. Já quando a carga adicionada foram NF's, os nanocompósitos se tornaram mais esbranquiçados. Outra observação que pôde ser feita foi uma mistura mais homogênea das cargas durante o processamento dos materiais na câmara de mistura para os nanocompósitos com nanofibras, já que no caso dos nanocompósitos com nanotubos alguns grânulos que não se misturaram muito bem ao polímero durante o processamento na câmara de mistura.

Figura 13 - CP's de PP (A) e Nanocompósitos de PP com NF's (B) 2% sF, (D) 2% cF, (G) 5% cF.



Figura 14 - CP's de PP (A) e Nanocompósitos de PP com NT's, (C) 2% cF, (F) 5% cF.



Figura 15 - CP's de PP (A) e Nanocompósitos de PP com NT's (C e F) e NF's (B, D, G).



7.3 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP

A morfologia dos nanocompósitos com NF's e NT's com e sem funcionalização foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e podem ser visualizadas nas figuras 16 a 19.

Figura 16 - Micrografia dos nanocompósitos com 2% de NF's de TiO_2 (a) sem funcionalização e (b) com funcionalização

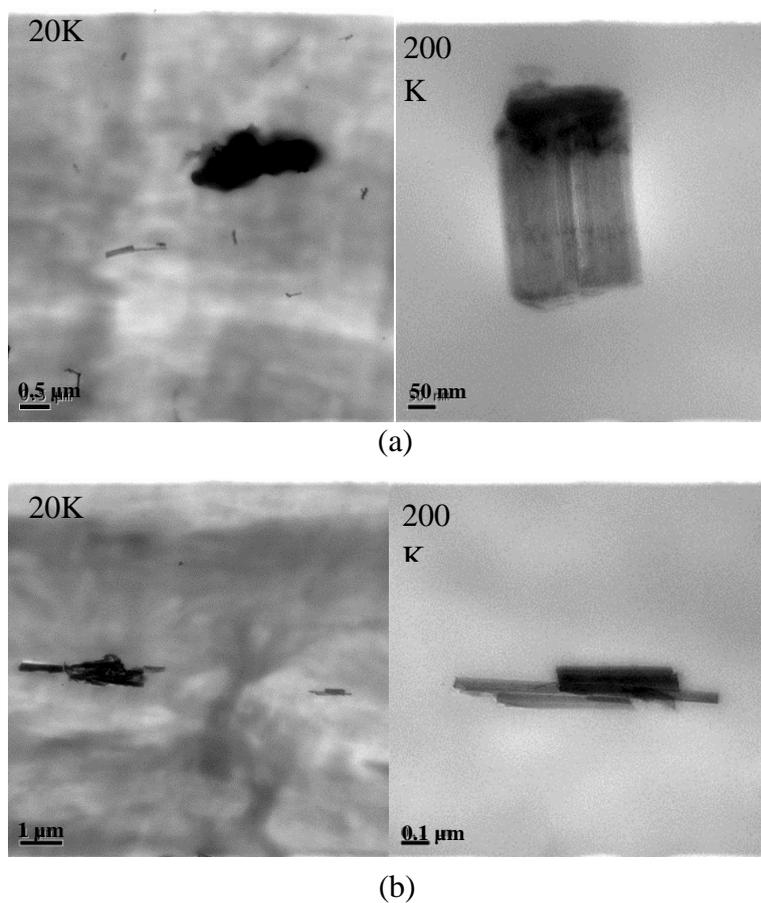


Figura 17 - Micrografia dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO₂ com funcionalização

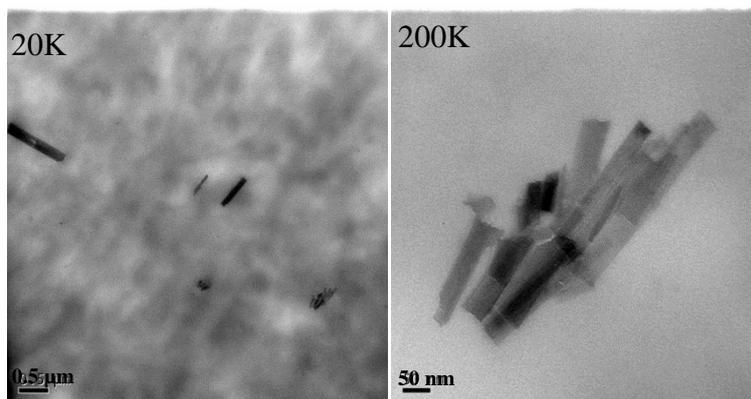


Figura 18 - Micrografia dos nanocompósitos com 2% de NT's de TiO₂ com funcionalização.

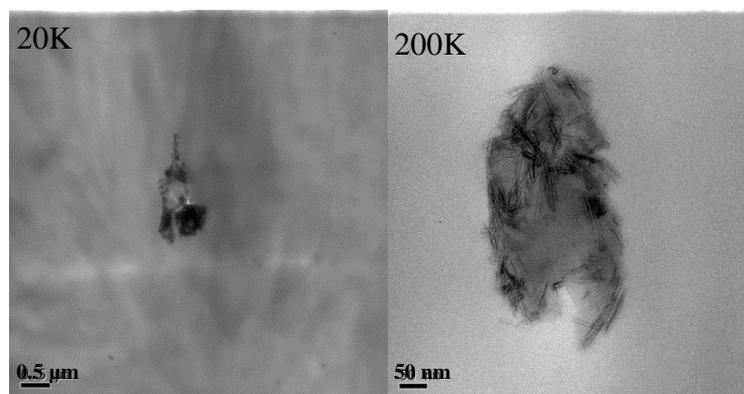
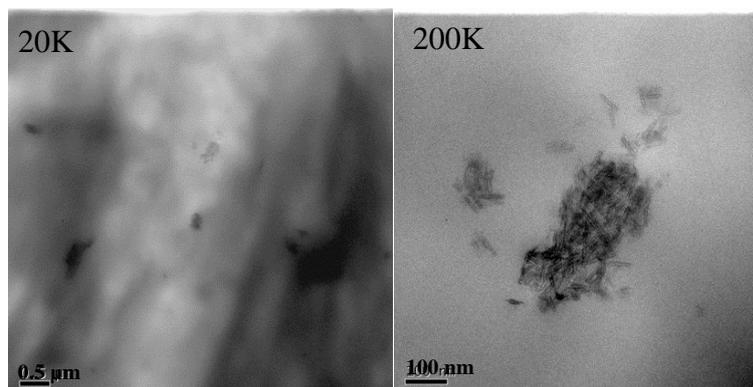


Figura 19 - Micrografia dos nanocompósitos com 5% de NT's de TiO₂ com funcionalização.



As amostras com nanofibras funcionalizadas apresentaram estruturas aglomeradas menores e maior tendência à dispersão. A presença do grupo silano

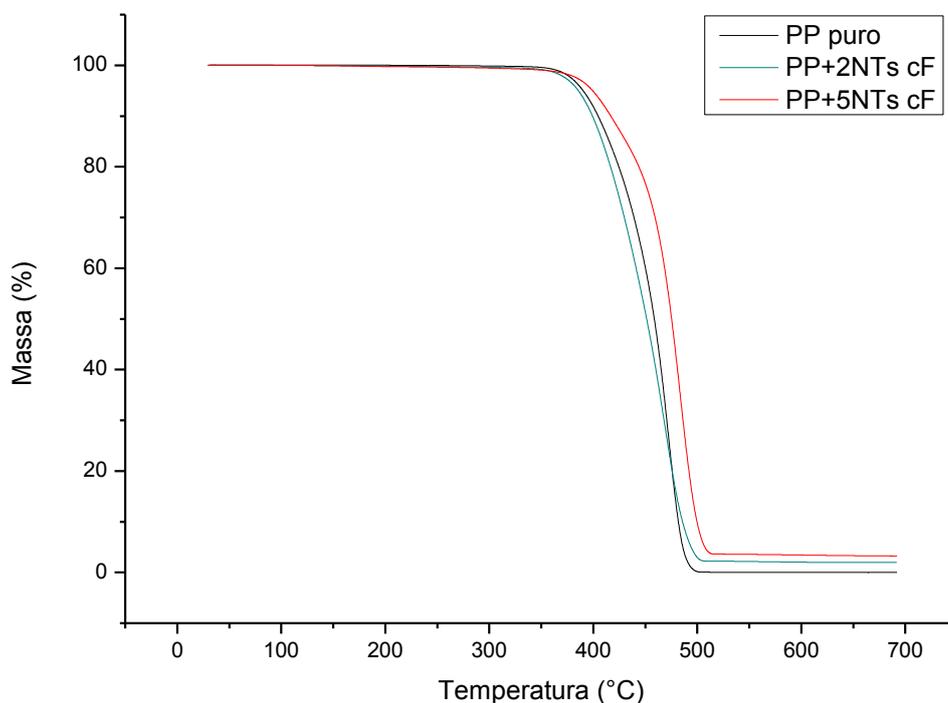
modificou a polaridade da superfície da nanocarga tornando-a hidrofóbica, e consequentemente uma maior interação da matriz com a nanopartícula foi alcançada.

O aumento da concentração das nanofibras funcionalizadas ocasionou uma melhor distribuição das partículas na matriz de PP com a presença de aglomerados menos densos. Comportamento semelhante para os nanocompósitos com nanotubos funcionalizados também foi observado.

7.4 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS: ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

O comportamento térmico das amostras está apresentado nas curvas de perda de massa versus temperatura nas Figuras 20, 21 e 22, onde são comparados os comportamentos das amostras dos nanocompósitos com NT's de TiO_2 , NF's de TiO_2 e dos dois tipos de nanocargas (NF's e NT's), respectivamente, frente ao PP puro.

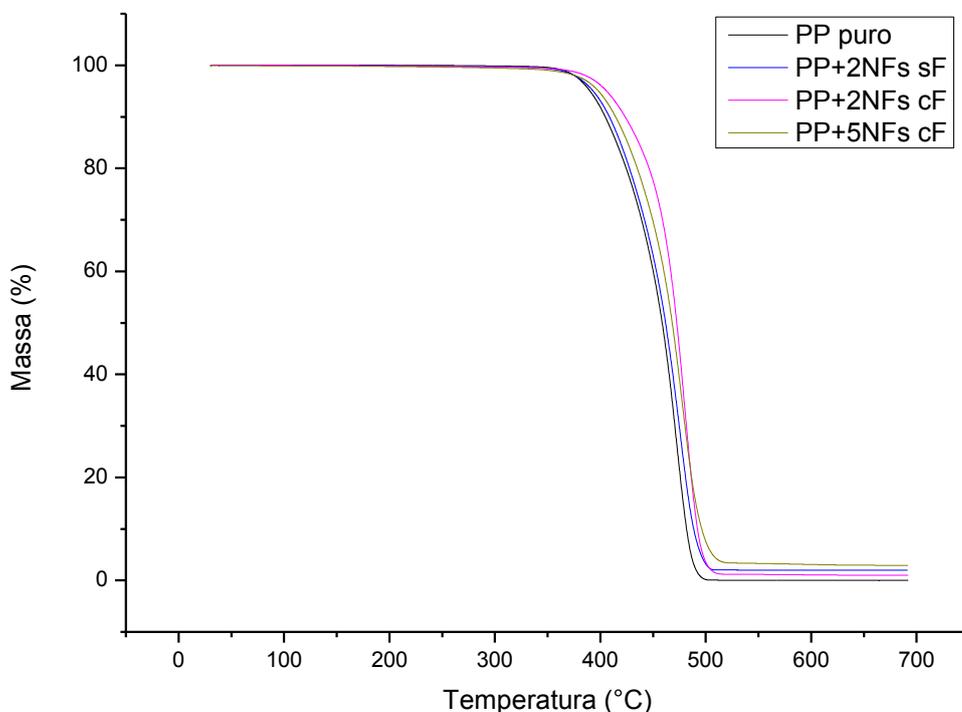
Figura 20 - Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NT's.



Na Figura 20, pode-se verificar que a amostra do nanocompósito PP+5NTs cF apresentou maior estabilidade térmica do que as amostras PP puro e PP+2NTs cF

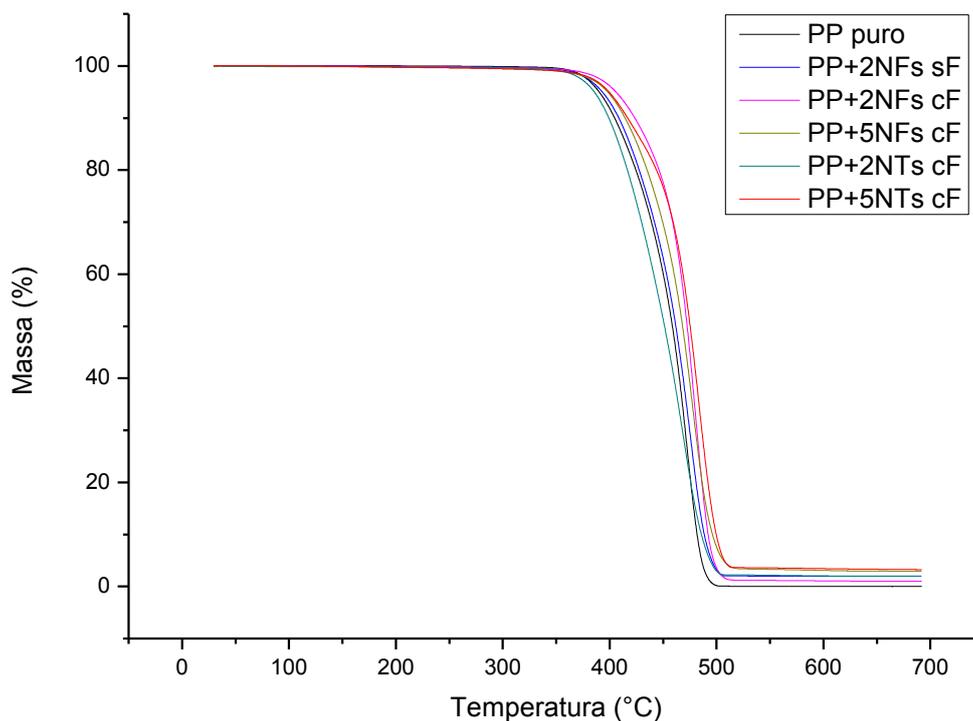
devido a maior porcentagem de carga. A menor estabilidade térmica da amostra com 2% de NT's pode ser devido a pior dispersão da carga na matriz polimérica.

Figura 21 - Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NF's.



Na Figura 21, pode-se verificar que as amostras dos nanocompósitos apresentaram melhor estabilidade térmica frente ao PP puro. Pode-se observar que o nanocompósito não funcionalizado (PP+2NFs sF) apresentou valores próximos ao PP puro e que as amostras dos nanocompósitos funcionalizados (PP+2NFs cF e PP+5NFs cF) apresentaram os melhores resultados, possivelmente devido à funcionalização das cargas antes da mistura com o polipropileno, sendo que a amostra com menor percentual de carga apresentou melhor estabilidade térmica, possivelmente pela menor aglomeração das nanocargas na matriz polimérica.

Figura 22 - Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NF's e NT's.



Na Figura 22, estão representadas as curvas de todas as amostras (PP puro e nanocompósitos) e pode-se observar que a utilização das nanofibras como carga dos nanocompósitos apresentou uma melhora frente aos nanotubos, o que já fora observado na dispersão dessas cargas durante o processamento na câmara de mistura.

As amostras apresentaram diferentes temperaturas de degradação a 10 e 50%, T_{10} e T_{50} , sendo que as amostras PP+2NFs cF, PP+5NTs cF e PP+5NFs cF apresentaram consideráveis mudanças quando comparadas à amostra PP puro (Tabela 2).

Tabela 2 - Propriedades termogravimétricas do PP e dos nanocompósitos com NT's e NF's de TiO_2 .

Amostra	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Resíduo (%)
PP puro	403,3	458,2	-
PP+2NFs sF	408,6	454,9	1,972
PP+2NTs cF	400,6	456,9	1,983
PP+2NFs cF	423,1	472,7	0,998
PP+5NTs cF	416,5	473,4	3,234
PP+5NFs cF	414,5	468,8	2,92

As amostras destacadas apresentaram um aumento na sua estabilidade de mais de 10°C quando comparados ao PP puro. E que a temperatura de degradação $T_{10\%}$ da amostra PP+2NFs cF apresentou uma melhora de quase 20°C (423,1°C) em comparação à amostra PP puro (403,3°C).

7.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os termogramas representados nas Figuras 23 e 25 demonstram regiões de cristalização das amostras PP puro e PP+5NFs cF, respectivamente. Já nas Figuras 24 e 26 encontram-se os termogramas que mostram a região onde ocorre a fusão cristalina das mesmas amostras citadas anteriormente.

Figura 23 – Termograma de resfriamento da amostra PP puro.

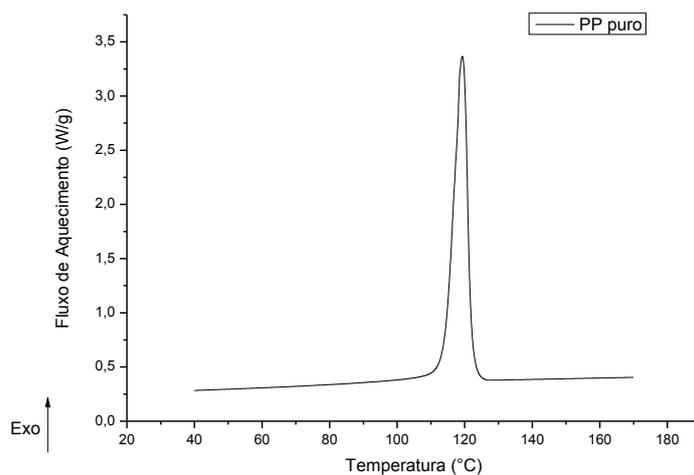


Figura 24 - Termograma de aquecimento da amostra PP puro.

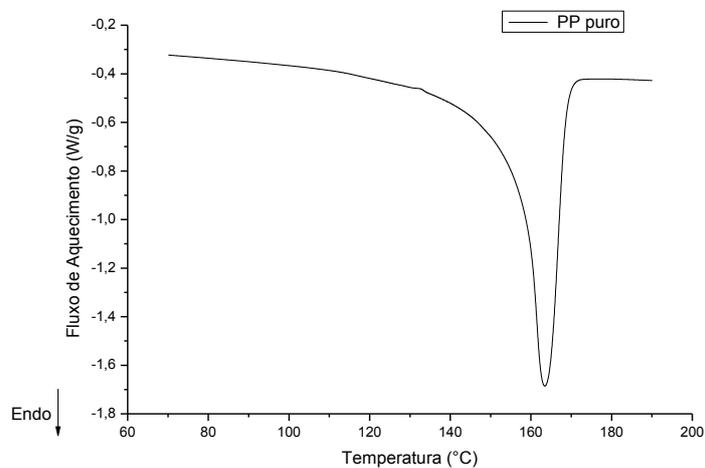
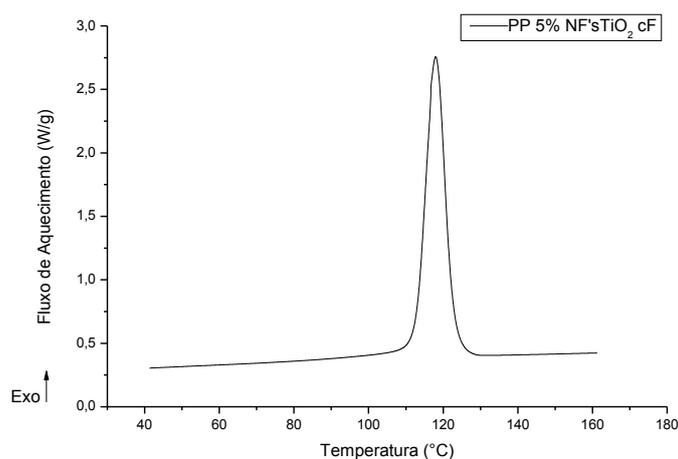
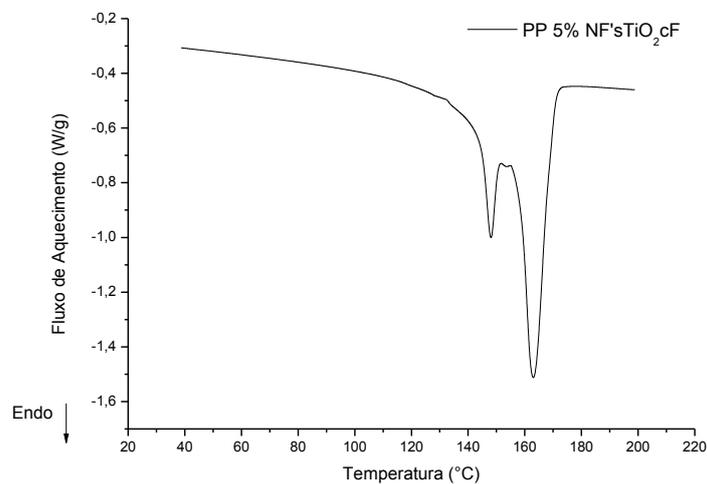


Figura 25 - Termograma de resfriamento da amostra PP+5NFs cF.**Figura 26** - Termograma de aquecimento da amostra PP+5NFs cF.

Nas amostras dos nanocompósitos, pôde-se ver a existência de dois picos de fusão (Figura 26), os quais podem ser devido a outra forma cristalina, que pode ter sido induzida pela nanocarga. O que não se observou é que o TiO_2 atue como nucleante, já que a temperatura de cristalização não aumentou (VARGA, 1995).

A partir dos termogramas obtidos, com os valores das temperaturas e das entalpias, calculou-se as cristalinidades das amostras (Tabela 3).

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

Amostra	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH (J/g)	X _c
PP puro	119,29	163,47	81,09	42,67895
PP+2NFs sF	119,54	163,45	80,59	43,28142
PP+2NTs cF	117,33	162,87	80,14	43,03974
PP+2NFs cF	118,17	163,19	87,55	47,01933
PP+5NTs cF	119,69	163,24	79,20	43,87812
PP+5NFs cF	117,98	163,00	85,05	47,11911

Conforme a Tabela 3, as temperaturas de cristalização para os nanocompósitos variam entre 117,33 e 119,69 °C, o que indica que o TiO₂ não atua como agente nucleante. As temperaturas de fusão variam de 162,87 a 163,47 °C. Através dos dados de entalpia de cristalização obtidos a partir da análise de DSC, foi observada uma variação de 79,20 a 87,55 J.g⁻¹ entre as nanocargas, sendo que as nanofibras funcionalizadas obtiveram as maiores entalpias, e conseqüentemente maiores graus de cristalinidade dentre as amostras.

7.6 AVALIAÇÃO DA PROPAGAÇÃO DE CHAMA NOS NANOCOMPÓSITOS DE PP

A nanocarga auxilia na redução da chama e na propagação do fogo, além de diminuir a incidência de novos focos de incêndio (o material não escoar). A Figura 27 mostra o processo de combustão de um CP do nanocompósito PP+5NFs cF, o mesmo procedimento foi realizado para os demais nanocompósitos e o PP puro. As imagens representam o comportamento geral para todos os materiais estudados. Observou-se que para o PP puro ocorreu um gotejamento contínuo de 15 gotas em 30 segundos, sendo que o mesmo se iniciou após 14 segundos. Quando o nanocompósito PP+5NFs cF foi queimado, o gotejamento iniciou após decorridos 18 segundos, e 30 segundos após o início da queima foram contabilizadas apenas 8 gotas, de forma não tão contínua quanto a amostra PP puro. Estes resultados e os demais são apresentados na Tabela 4. Pôde-se

observar que os materiais testados emitiram pouca fumaça, e que os nanocompósitos emitiram menos fumaça do que a amostra PP puro.

Figura 27 - Teste de propagação de chamas realizado com a amostra PP+5NFs cF.



Tabela 4 - Avaliação da propagação de chama nas amostras de PP e puro e dos nanocompósitos.

Amostra	$t_{1^{\text{a}} \text{ gota}} \text{ (s)}$	Nº de gotas em 30 s de combustão
PP puro	14	15
PP+2NFs sF	9	19
PP+2NTs cF	7	25
PP+2NFs cF	9	14
PP+5NTs cF	10	17
PP+5NFs cF	18	8

7.7 ANÁLISE DE CUSTOS

Os nanocompósitos deverão ser produzidos pela indústria de terceira geração, ou seja, para as fabricantes deste tipo de produto, aplicando-se, posteriormente na indústria de quarta geração.

Após a síntese das nanocargas, o produtor deverá utilizar uma câmara de mistura (com características idênticas ou semelhantes às utilizadas neste trabalho) ou linha de extrusão composta de uma extrusora reativa, uma banheira de resfriamento, um

granulador e uma peneira vibratória para o processamento do novo produto. Os custos fixos de produção serão relacionados com a operação e a manutenção e os custos variáveis com a obtenção de matéria-prima (Tabela 5) principalmente com o P-25, visto que este é importado e seu valor depende da taxa de câmbio e impostos.

Tabela 5 - Custos de produção dos nanocompósitos.

Custos de produção	Preço da matéria-prima / t (R\$)	Preço do nanocompósito com 2% de TiO ₂ funcionalização/ t (R\$)	Preço do nanocompósito com 5% de TiO ₂ com funcionalização/ t (R\$)	Preço do nanocompósito com 2% de TiO ₂ sem funcionalização / t (R\$)
Custos fixos (Operação e manutenção)	-----	500,00	500,00	500,00
PP H-503 (preço de custo)	4.000,00	3.880,00	3.760,00	3.880,00
TiO ₂ P-25	100.000,00	1.000,00	2.500,00	1.000,00
TMPSi	100.000,00	1.667,00	4.167,00	-
Acetona P.A.	2.000,00	333,00	832,50	333,00
NaOH P.A.	1.200,00	216,00	540,00	216,00
HCl 36%	3.500,00	47,00	1.500,00	47,00
EtOH 95%	1.600,00	27,00	750,00	-
Irganox B-215	12.000,00	120,00	120,00	120,00
Custo total da produção		7.790,00	14669,50	6.096,00

Sabe-se que a margem de lucro ou contribuição (MC) é igual à diferença entre os custos de produção e o preço de venda, e que o novo produto possui características diferenciadas que aumentam o seu valor agregado, o produtor pode aumentar a sua margem de lucro cobrando mais na venda do produto, como se pode observar na Tabela 6.

Tabela 6 - Margem de contribuição, preços de venda e custos de produção do PP e dos nanocompósitos.

	PAni (R\$/t)	PPy (R\$/t)	PP+2NFs sF (R\$/t)	PP+2NFs/NTs cF (R\$/t)	PP+5NFs/NT s cF (R\$/t)
Custo de produção (fixos e variáveis) (R\$)	-	-	6.096,00	7.790,00	14669,50
Preço de venda (R\$)	40.000,00	60.000,00	10.000,00	12.000,00	20.000,00
Margem de Lucro (R\$)	-	-	3.904,00	4.210,00	5.330,50

Na Tabela 6 é observado um possível preço de venda destes materiais. Após realização de uma análise estimativa, verificou-se a viabilidade de produzir os nanocompósitos com nanofibras e nanotubos funcionalizados na indústria, já que os mesmos não apresentaram custos de produção elevados.

8. CONCLUSÕES

Foram processados, em câmara de mistura, nanocompósitos de PP, utilizando 2 e 5% m/m de nanotubos e nanofibras de TiO_2 , com e sem funcionalização. As amostras obtidas com as nanofibras obtiveram uma melhor mistura durante o processamento do que as obtidas com nanotubos.

A morfologia dos nanocompósitos com nanofibras funcionalizadas apresentaram estruturas aglomeradas menores e maior tendência à dispersão. A presença do grupo silano modificou a polaridade da superfície da nanocarga tornando-a hidrofóbica, e conseqüentemente uma maior dispersão das cargas na matriz polimérica foi alcançada. O aumento da concentração das nanofibras funcionalizadas ocasionou uma melhor distribuição das partículas na matriz de PP com a presença de aglomerados menos densos. O nanocompósito com 5% de nanotubos funcionalizados apresentaram maior tendência a dispersão quando comparado ao nanocompósito com 2% de carga funcionalizada.

A partir das análises termogravimétricas verificou-se que as amostras dos nanocompósitos PP+2NFs cF, PP+5NTs cF e PP+5NFs cF apresentaram um aumento na estabilidade térmica, visto que ocorreu um aumento de mais de 10°C na temperatura correspondente aos 50% de perda de massa.

As análises de DSC mostraram a existência de dois picos de fusão nas amostras dos nanocompósitos, cujos quais podem ser devido à outra forma cristalina, que pode ter sido induzido pela nanocarga.

Em relação às análises de flamabilidade, foi verificado que o nanocompósito PP+5NFs cF sofreu um gotejamento razoavelmente mais demorado e menos intenso comparado à amostra PP puro.

Foi realizada uma análise de custos estimada para verificar a viabilidade da produção dos nanocompósitos com nanofibras e nanotubos funcionalizados na indústria e a mesma apresentou resultado satisfatório, não apresentando altos custos de produção.

A funcionalização das nanocargas no sistema TiO_2/PP é promissora, pois provoca um efeito positivo nas propriedades dos nanocompósitos, no entanto ainda são necessárias mais investigações, como, por exemplo, ensaios de tração, análises de condutividade. Além de estudos de dopagem das nanocargas com metais.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMASH, A.; ZUGENMAIER, P.; Thermal and dynamic mechanical investigations on fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 1143 – 1154, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning of plastics in a horizontal position**. D 635-97. Pensilvânia, 1997.

BAHLOUL, W.; BOUNOR-LEGARE', V.; DAVID, L.; CASSAGNAU, P.; Morphology and viscoelasticity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by in situ sol-gel method. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, p. 1213-1222, 2010.

BAKHSHI, A. K.; BHALLA, G.; Eletrically conducting polymers: materials os twentyfirst century. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 63, p. 715-728, 2004.

BASAVARAJA, C.; KIM, W. J.; THINH, P. X.; HUH, D. S.; Electrical conductivity studies on water-soluble polypyrrole-graphene oxide composites. **Polymer Composites**, v. 32, p. 2076-2082, 2011.

BREUER, O.; SUNDARARAJ, U.; Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites. **Polymer Composites**, v. 25, p. 630-645, 2004.

CHANDRA, A.; TURNG, L.; GONG, S.; HALL, D. C.; CAULFIELD, D. F.; YANG, H.; Study of polystyrene/titanium dioxide nanocomposites via melt compounding for optical applications. **Polymer Composites**, v. 28, p. 241-250, 2007.

CORREA, C. A.; Microscopia eletrônica de transmissão. In: CANAVEROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: ArtLiber, p. 177 – 200, 2007.

COTE, M.; CORTÉS, M. T.; BELTRÁN, D.; ORTIZ, P.; PANI-LDPE composites: effect of blending conditions. **Polymer Composites**, v. 30, p. 22-28, 2009.

DI PAOLA, A.; IKEDA, A. S.; MARCÌ, G.; OHTANI, B.; PALMISANO, L.; Transition metal doped TiO₂: physical properties and photocatalytic behaviour. **International Journal Of Photoenergy**, v. 3, p. 171-176, 2001.

EL-SHISHTAWY, R. M.; SALAM, M. A.; GABAL, M. A.; ASIRI, A. M.; Preparation, characterization and electromagnetic properties of polyaniline/carbon nanotubes/nickel ferrite nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 33, p. 532-539, 2012.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; DE PAOLI, M. A.; Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 130-137, 2000.

GHASEMI-MOBARAKEH, L.; PRABHAKARAN, M. P.; MORSHED, B.; NASR-ESFAHANI, M. H.; BAHARVAND, H.; KIANI, S.; AL-DEYAB, S. S.; RAMAKRISHNA, S.; Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering. **Journal Of Tissue Engineering And Regenerative Medicine**, v. 5, p. E17-E35, 2011.

HAN, X.; HUANG, Z.; HUANG, C.; DU, Z.; WANG, H.; WANG, J.; HE, C.; WU, Q.; Preparation and characterization of electrospun polyurethane/inorganic-particles nanofibers. **Polymer Composites**, v. 33, p. 2045-2057, 2012.

IAVICOLI, I.; LESO, V.; BERGAMASCHI, A.; Toxicological effects of titanium dioxide nanoparticles: a review of in vivo studies. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-36, 2012.

JOURDANI, R.; OUTZOURHIT, A.; OUERAGLI, A.; AITELHABTI, D.; AMEZIANE, E. L.; BARAZZOUK, S.; HOTCHANDANI, S.; Structural, optical and electrochromic properties of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by spin coating. **Active And Passive Electronic Components**, v. 27, p. 125-131, 2004.

KANATZIDIS, M. G.; Conductive polymers. **Chemical Engineering News**, v. 68, p. 36-50, 1990.

KAUFMANN, T.; VERMA, A.; TRUONG, V.; WENG, B.; SHEPHERD, R.; FUMEAUX, C.; Efficiency of a compact elliptical planar ultra-wideband antenna based on conductive polymers. **International Journal of Antennas and Propagation**, v. 2012, p. 1-11, 2012.

KHAMWANNAH, J.; ZHANG, Y.; NOH, S. Y.; KIM, H.; FRANDBSEN, C.; KONG, S. D.; JIN, S.; Enhancement of dye sensitized solar cell efficiency by composite TiO₂ nanoparticle/8nm TiO₂ nanotube paper-like photoelectrode. **Nano Energy**, v. 1, p. 411–417, 2012.

KRISHNA, A.; KUMAR, A.; SINGH, R. K.; Effect of polyvinyl alcohol on the growth, structure, morphology, and electrical conductivity of polypyrrole nanoparticles synthesized via microemulsion polymerization. **International Scholarly Research Network Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-6, 2012.

LIANG, J. Z.; LI, R. K. Y.; Rubber toughening in polypropylene: a review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 409–417, 2000.

MAI, Y.-W.; YU, Z.-Z.; **Polymer Nanocomposites**. Cambridge CB1 6AH, England, Woodhead Publishing Limited. 2006.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S.; Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, p. 204–215, 2000.

MANIAS, E.; TOUNY, A.; WU, L. STRAWHECKER, K.; LU, B.; CHUNG, T. C.; Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. **Chemical Materials**, v. 13, p. 3516-3523, 2001.

MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; KROSCWITZ, J. I.; Nonwoven fabrics to photopolymerization. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, v. 10, 2a ed, 1985.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B.; Análise térmica – termogravimetria. In: CANAVEROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: ArtLiber, p. 209 – 228, 2007.

MENG, X.; WANG, H.; QIAN, Z.; GAO, X.; YI, Q.; ZHANG, S.; YANG, M.; Preparation of photodegradable polypropylene/clay composites based on nanoscaled TiO₂ immobilized organoclay. **Polymer Composites**, v. 30, p. 543-549, 2009.

MERZOUKI, A.; HADDAOUI, N.; Electrical conductivity modeling of polypropylene composites filled with carbon black and acetylene black. **International Scholarly Research Network Polymer Science**, v. 2012, p. 1-7, 2012.

MOHAMMAD, F.; Stability of electrically conducting polymers. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Device**, v. 8, p. 321-350, 2001.

NIRMALA, R.; JEONG, J. W.; NAVAMATHAVAN, R.; KIM, H. Y.; Synthesis and electrical properties of TiO₂ Nanoparticles Embedded in polyamide-6 nanofibers via electrospinning. **Nano Micro Letters**, v. 3, p. 56-61, 2011.

NISHIO, K.; FUJIMOTO, M.; YOSHINAGA, N.; ANDO, O.; ONO, H.; MURAYAMA, T.; Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods. **Journal of Power Sources**, v. 56, p. 189-192, 1995.

PHANG, S.; KURAMOTO, N.; Morphology studies of doped polyaniline micro/nanocomposites containing TiO₂ nanoparticles and Fe₃O₄ microparticles. **Polymer Composites**, v. 30, p. 970-975, 2009.

RADOIČIĆ, M.; ŠAPONJIĆ, Z.; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G.; KONSTANTINOVIĆ, Z.; MITRIĆ, M.; NEDELJKOVIĆ, J.; MITRIĆ, M.; NEDELJKOVIĆ, J.; Ferromagnetic Polyaniline/TiO₂ Nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 33, p. 1482-1493, 2012.

REIJNDERS, L.; The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 873–876, 2009.

REZENDE, M.; BOTELHO, E. C.; O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. E4 – E10, 2000.

ROSENAUER, A. **Transmission Electron Microscopy of Semiconductor Nanostructures: Analysis of Composition and Strain State**. Karlsruhe, Springer, 238 p., 2003.

SAHA, M. C.; KABIR, E.; JEELANI, S.; Effect of nanoparticles on mode-I fracture toughness of polyurethane foams. **Polymer Composites**, v. 30, p. 1058–1064, 2009.

SAWADA, H.; SAWADA, E.; KAKEHI, H.; KARIYA, T.; MUGISAWA, M.; CHOUNAN, Y.; MIURA, M.; ISU, N.; Efficient preparation of novel fluoroalkyl end-capped oligomers/titanium dioxide nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 30, p. 1848-1853, 2009.

SCHEFFER, F. R.; Nanoestruturas de TiO₂: Síntese, caracterização e aplicação. **Trabalho de conclusão de curso**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

SHAH, S. A. S.; NAG, M.; KALAGARA, T.; SINGH, S.; MANORAMA, S. V.; Silver on PEG-PU-TiO₂ polymer nanocomposite films: an excellent system for antibacterial applications. **Chemical Materials**, v. 20, p. 2455–2460, 2008.

SIMÕES, F. R.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C.; Synthesis and characterization of conducting composites of polyaniline and carbon black with high thermal stability. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 54-57, 2009.

TAIPALUS, R.; HARMIA, T.; FRIEDRICH, K.; Influence of PANi-complex on the mechanical and electrical properties of carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 21, p. 396-416, 2000.

VARGA, J.; Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene. **Polypropylene Structure, Blends and Composites: Structure and Morphology**, v.1, cap. 3, p. 65-68, 1995.

VIANA, K.M.S.; LIRA, H.L.; COSTA, A.C.F.M.; GAMA, L.; Avaliação do desempenho de membranas de TiO₂ para tratamento de efluentes em escala de bancada. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Disponível em <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-114-016.pdf>. Acesso em 01 de Outubro de 2012.

WOODLEY, S. M.; CATLOW, C. R. A.; Structure prediction of titania phases: implementation of darwinian versus lamarckian concepts in an evolutionary algorithm. **Computational Materials Science**, v. 45, p. 84-95, 2009.

XIANG-CHEN, C., YU-ZI, J., YOUN-SIK L.; Preparation of nano-TiO₂/polyurethane emulsions via in situ RAFT polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 534c538, 2010.

YEUM, J.; DENG, Y.; Synthesis of high molecular weight poly(methyl methacrylate) microspheres by suspension polymerization in the presence of silver nanoparticles. **Colloid & Polymer Science**, v. 283, p. 1172–1179, 2005.

YUAN, B.; YU, L.; SHENG, L.; AN, K.; ZHAO, X.; Comparison of electromagnetic interference shielding properties between single-wall carbon nanotube and graphene sheet/polyaniline composites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, p. 235108–235113, 2012.

ZAHARESCU, T.; JIPA, S.; ADRIAN, M.; SUPAPHOL, P.; Nanostructured isotactic polypropylene-TiO₂ systems. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 10, p. 2205–2209, 2008.

ZHANG, A.; ZHANG, Y.; WANG, L.; LI, X.; Electrosynthesis and capacitive performance of polyaniline–polypyrrole composite. **Polymer Composites**, v. 32, p. 1-5, 2011.

ZHANG, K.; DAVIS, M.; QIU, J.; HOPE-WEEKS, L.; WANG, S.; Thermoelectric properties of porous multi-walled carbon nanotube/polyaniline core/shell nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 23, p. 385701–385708, 2012.

ZHANG, S.; HORROCKS, A. R.; A review of flame retardant polypropylene fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1517–1538, 2003.

ZHUANG, W.; LIU, J.; ZHANG, J. H.; HU, B. X.; SHEN, J.; Preparation, characterization, and properties of TiO₂/PLA nanocomposites by in situ polymerization. **Polymer Composites**, v. 30, p. 1074–1080, 2009.