



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**COMPÓSITOS TERNÁRIOS DE POLIURETANO-TiO₂-SiO₂:
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DEGRADAÇÃO**

CLÁUDIA ANDRÉA BATISTA DOS SANTOS

QUÍMICO INDUSTRIAL

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

Porto Alegre

Agosto, 2014



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

COMPÓSITOS TERNÁRIOS DE POLIURETANO-TiO₂-SiO₂: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DEGRADAÇÃO

CLÁUDIA ANDRÉA BATISTA DOS SANTOS

Químico Industrial

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). ROSANE LIGABUE

CO-ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). VIVIANE DE LIMA

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.

Trabalho vinculado ao Projeto FINEP-NANODAP: Desenvolvimento de nanodispersões aquosas de poliuretano através da adição de nanocargas inorgânicas comerciais e sua aplicação em tintas especiais

**Porto Alegre
Agosto, 2014**

“Podes dizer-me, por favor, que caminho devo seguir para sair daqui?”

Isso depende muito de para onde queres ir - respondeu o gato.

Preocupa-me pouco aonde ir - disse Alice.

Nesse caso, pouco importa o caminho que sigas - replicou o gato”.

(Lewis Carrol – Alice no País das Maravilhas)

“Cada qual considera claras as ideias que estão no mesmo grau de confusão que as suas”.

(Marcel Proust)

DEDICATÓRIA

À Gabi, Joana, Hanna, Guto, Cate, Bella e Pedrinho. Tudo de bom que vier de mim eu dedico às crianças da minha vida. É para elas que busco um mundo melhor.

AGRADECIMENTOS

Muitas foram as pessoas que colaboraram para realização deste trabalho e é certo que deixarei de citar alguns nomes, até pelo espaço, mas isso não os faz menos merecedores da minha gratidão. Começo agradecendo a Deus, que me deu o dom da vida e me permitiu chegar aqui.

À minha mãe Francilene, por tudo que ela fez por mim e por meus irmãos. Ao meu herói, amigo e irmão Davi, que sempre cuidou de mim. Às minhas irmãs, Anne e Hanna, que muito amo. Ao meu pai pelas palavras e atitudes de carinho.

Ao meu esposo Geraldo e a minha filha Gabi. Que eu possa retornar o companheirismo e compreensão que vocês dedicam a mim diariamente.

À professora Rosane Ligabue pela orientação, incentivo, oportunidade de aprendizado durante os três anos que frequentei o LOR e, principalmente, pelo esforço em entender meus textos, minhas palavras e atitudes.

À professora Viviane de Lima (Vivi) pela co-orientação neste trabalho e por tudo que me ensinou, que vai muito além de como fazer pesquisa.

Às participantes da banca examinadora, professora Sandra Einloft e professora Vanusca Jahno, pelo tempo dispensado e pelas correções e sugestões propostas para melhoria do trabalho, além das muitas ajudas desde os meus tempos de iniciação científica.

Aos colegas Wesley, Rafael Duck e Gabriela que participaram deste trabalho com análises, discussões e paciência. Aproveito para citar aqui os colegas que passaram pelo projeto NANODAP, Rafael Soares e Felipe.

À colega Suellen Schröpfer que foi fundamental no estudo de degradação apresentado neste trabalho.

Aos professores Carone, Jeane, Tatiana, Juliana, Rogério, Papaléo, André, Laschuk, Vladimir, Thaís, Renata e outros que sempre estiveram dispostos a ajudar e ensinar quando os busquei.

Aos colegas que passaram pelo LOR. Todos colaboraram, seja vigiando uma síntese enquanto eu ia ao banheiro ou quebrando os milhões de galhos que eu pedia, Fabi Gonçalves e Marisol sabem do que estou falando. Acrescento aqui Mireli, Renata, Emanuelli e Aline, pessoas que eu admiro e tenho imenso carinho.

À todos os funcionários da FAQUI e PGETEMA. Em especial ao Roberto (Betinho), que trocava cilindro de nitrogênio no fim da tarde de algumas sextas feiras para que eu fizesse mais uma ou duas análises.

À PUCRS pela bolsa concedida e estrutura oferecida – FAQUI, PGETEMA, FENG, LabCEMM, CEPAC/TECNO PUC e Laboratório de Biologia Celular e Tecidual.

À FEEVALE pela estrutura oferecida para o estudo de degradação.

À empresa NokxEller Microdispersion, pelos reagentes cedidos.

À FINEP e CNPq, pelo financiamento do projeto no qual este trabalho é inserido e pela bolsa de pesquisador.

Obrigada!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	13
LISTA DE UNIDADES DE MEDIDA.....	14
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Compósitos e Nanocompósitos.....	20
3.2. Poliuretano.....	26
3.2.1. Dispersão aquosa de poliuretano	26
3.3. Cargas Inorgânicas	30
3.3.1. Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	31
3.3.2. Dióxido de Silício (SiO ₂).....	34
3.4. Compósitos com poliuretano, TiO ₂ e SiO ₂	36
3.5. Degradação e Biodegradação de Polímeros	39
3.5.1. Biodegradação de poliuretano	40
3.5.2. Biodegradação de nanocompósitos poliméricos	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1. Preparação das dispersões.....	45
4.2. Técnicas de Caracterização	47
4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	47

4.2.3. Difração de Raio-X (DRX).....	47
4.2.4. Medição de brilho.....	48
4.2.5. Viscosidade Brookfield.....	48
4.2.6. Condutividade elétrica	48
4.2.7. Teor de sólidos	48
4.2.8. Medidas de pH.....	49
4.2.9. Análise de tamanho de partícula	49
4.2.10. Microscopia óptica (MO)	49
4.2.11. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
4.2.12. Análise Termogravimétrica (TGA).....	49
4.2.13. Análise Dinâmico- Mecânica (DMA)	50
4.2.14. Degradação dos Compósitos.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1. Dispersões Aquosas de Poliuretano-SiO ₂ -TiO ₂	52
5.2. Compósitos Poliuretano-SiO ₂ -TiO ₂	59
5.3. Degradação dos compósitos de Poliuretano-SiO ₂ -TiO ₂	73
6. CONCLUSÕES	80
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	83
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
ANEXOS	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Classificação dos materiais compósitos em relação a matriz (Adaptado de [20]).	20
Figura 3.2. Classificação dos materiais utilizados como fase dispersa de acordo com sua geometria. (Adaptado de [20] e [21]).	21
Figura 3.3. Imagens obtidas por MEV dos nanocompósitos ternários PP/EPDM/SiO ₂ hidrofílica (80:20:3) – a) adição simultânea das cargas na matriz e b) homogeneização das cargas com posterior adição na matriz [15].	25
Figura 3.4. Reação genérica entre álcool e isocianato para formação de um composto uretano. (Adaptado de [40]).	26
Figura 3.5. Fluxograma das etapas de síntese de DPU (adaptado de [41]).	28
Figura 3.6. Estruturas cristalinas do TiO ₂ a) anatase – eixos a=b=3.782Å e c=9.502Å e b) rutilo – eixos a=b=4.584 Å e c=2.953Å. (Adaptado de [48]).	32
Figura 3.7. Estruturas cristalinas do SiO ₂ a) Tridimita, b) cristobalita e c) Sílica amorfa (Adaptado de [22] e [59]).	35
Figura 3.8. Valores da Mw dos nanocompósitos de PS/CaSO ₄ com diferentes teores da carga e o polímero puro, antes e depois da biodegradação (Adaptado de [84]).	42
Figura 4.1. Fluxograma reacional para síntese de DPU.	45
Figura 4.2. Fluxograma do processo para degradação dos compósitos.	51
Figura 5.1. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para as cargas puras (a) TiO ₂ _1 (rutilo com 10% de anatase), (b) TiO ₂ _2 (rutilo com traço de anatase) e (c) SiO ₂ (amorfa).	54
Figura 5.2. Curvas de distribuição do tamanho das partículas das dispersões (a) M0,5_TiO ₂ _1 e (b) M0,5_TiO ₂ _2.	55
Figura 5.3. Curvas de distribuição do tamanho das partículas das dispersões (a) PU_puro, (b) PU_TiO ₂ _1, (c) PU_SiO ₂ e (d) PU_TiO ₂ _2.	56
Figura 5.3. Continuação: Curvas de distribuição do tamanho das partículas das dispersões (a) PU_puro, (b) PU_TiO ₂ _1, (c) PU_SiO ₂ e (d) PU_TiO ₂ _2.	57

- Figura 5.4. Micrografias ótica das dispersões com ampliação de 20x. (a) PU-puro, (b) PU_TiO₂_2, (c)PU_SiO₂, (d) M0,2_TiO₂_2, (e) M0,5_TiO₂_2, (f) M0,7_TiO₂_2.57
- Figura 5.4. Continuação: Micrografias ótica das dispersões com ampliação de 20x. (a) PU-puro, (b) PU_TiO₂_2, (c)PU_SiO₂, (d) M0,2_TiO₂_2, (e) M0,5_TiO₂_2, (f) M0,7_TiO₂_2.....58
- Figura 5.5. Imagens por TEM de microesferas de (a) SiO₂ e (b) SiO₂-TiO₂ [39].....59
- Figura 5.6. Fotografia digital de filmes dos compósitos. (a) PU_puro, (b) PU_TiO₂, (c)PU_SiO₂, (d) M0,2, (e) M0,5, (f) M0,7.....59
- Figura 5.7. Gráfico da unidade de brilho medida dos filmes dos compósitos e do PU-puro.60
- Figura 5.8. Micrografias no modo BSE com ampliação de 32000x da superfície dos compósitos. (a) PU_TiO₂, (b) PU_SiO₂, (c) M0,2, (d), M0,5, (e) M0,7. .61
- Figura 5.9. Micrografias (BSE) com ampliação de 3000x da fratura dos compósitos. (a) PU_TiO₂_2, (b) PU_SiO₂, (c) M0,2_TiO₂_2, (d), M0,5_TiO₂_2, (e) M0,7_TiO₂_2.62
- Figura 5.10. Espectros de FTIR obtidos para as amostras: (a)PU_puro, (b)PU_TiO₂, (c)PU_SiO₂ (d)M0,2, (e)M0,5 e (f)M0,7.....63
- Figura 5.11. Espectros de FTIR obtidos para as amostras nas regiões de absorção: (a) 3800-3100cm⁻¹ – NH e OH e (b)18000-1600cm⁻¹ e (c)1740-1720cm⁻¹, ambas de C=O livre.64
- Figura 5.12. Espectros de FTIR obtidos para as cargas puras: (a) TiO₂ e (b)SiO₂...65
- Figura 5.13. Relação das áreas A₆₃₀/A₁₇₃₂ de todos os compósitos e do PU_puro. .66
- Figura 5.14. Difrátogramas das cargas inorgânicas (a) TiO₂_1, (b) TiO₂_2 e (c) SiO₂.66
- Figura 5.15. Difrátogramas dos compósitos ternários com partículas de TiO₂_2, dos seus respectivos compósitos binários e do PU_puro.....67
- Figura 5.16. Termograma dos compósitos ternários com TiO₂_1, seus respectivos compósitos binários e o PU_puro na faixa de 300°C a 550°C (3ª e 4ª etapa de degradação).69
- Figura 5.17. (a) Curvas de tensão-deformação e (b) valores de módulo de Young para os compósitos ternários com TiO₂_2, seus respectivos compósitos binários e o PU_puro.....70

- Figura 5.18. (a) Curvas de tensão-deformação e (b) valores de módulo de Young para os compósitos ternários com M0,5, seus respectivos compósitos binários e o PU_puro.....71
- Figura 5.19. Curvas de tensão-deformação para os compósitos (a) PU_SiO₂ (b) M0,2_TiO₂_2 e (c) M0,7_TiO₂_2.....71
- Figura 5.20. Imagem hipotética para visualização do aumento de superfícies de contato entre sistemas (a) binários e (b) ternários (Elaborada pela autora).....73
- Figura 5.21. Fotografia do compósito (a) PU_TiO₂ e (b) PU_SiO₂ após 120 dias de degradação.73
- Figura 5.22. Micrografias no modo SE com ampliação de 4000x da superfície dos compósitos e do PU_puro antes e depois da degradação em solo.74
- Figura 5.23. Micrografias por MEV (SE) com ampliação de 600x da superfície de filmes de DPU (a) puro e (b) com 5% de derivado de amido que ficaram incubadas em solução de α -amilase por 10 dias [3].75
- Figura 5.24. Micrografias (SE) com ampliação de 125x da superfície dos compósitos (a) PU_puro, (b) PU_TiO₂_1, (c) M0,7_TiO₂_1 e (d) PU_SiO₂ depois de 120 dias de degradação em solo.76
- Figura 5.25. Termogramas de DTG: (a) PU_puro e (b) compósito ternário M0,5_TiO₂_1 depois da degradação em solo.77

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Dados de ensaios mecânicos de nanocompósitos de DPU com Fe_3O_4 em diferentes teores [43].	29
Tabela 3.2. Resultados dos ensaios mecânicos de nanocompósitos de DPU com diferentes teores de argila atapulgita funcionalizada [44].	29
Tabela 3.3. Informações de componentes base, métodos de mistura e algumas propriedades dos compósitos de EVA/ TiO_2 produzidos por [51] e [53].	33
Tabela 3.4. Dados de ensaios termomecânicos de compósitos de DPU com SCCA [68].	37
Tabela 3.5. Dados de ensaios termomecânicos de compósitos de DPU com TiO_2 comercial [35].	38
Tabela 4.1. Produtos utilizados para síntese das DPUs.	44
Tabela 4.2. Variação do tipo e do percentual de cargas adicionadas na dispersão.	46
Tabela 5.1. Dados físico-químicos e tamanhos de partícula das dispersões sintetizadas.	53
Tabela 5.2. Dados das temperaturas dos picos de perda de massa máxima, percentual de massa consumida na degradação (% degradação) e temperatura de transição vítrea (T_g).....	68
Tabela 5.3. Dados das temperaturas dos picos de perda de massa máxima dos compósitos após a degradação em solo.	78
Tabela 5.4. Valores de pH para as amostras de solo utilizadas na degradação dos compósitos ternários.	79

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

COOH	Ácido carboxílico
COV	Compostos orgânicos voláteis
DMA	Análise dinâmico mecânica
DMPA	Ácido 2,2- bis-(hidroximetil) propiônico
DPU	Dispersão aquosa de poliuretano
DRX	Difração de raios-X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria exploratória diferencial)
E	Módulo de elasticidade
EPDM	Elastômero Etileno-propileno-dieno
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier
HD	Hidrazina
IPA	Álcool isopropílico
IPDI	Isoforona diisocianato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N≡	Grupos nitrogenados (Amina, Amida e etc.)
NCO	Grupo Isocianato
NMP	n-Metilpirrolidona
NTC	Nanotubos de carbono
PE	Poliétileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
SE	Elétrons secundários
SiO ₂	Dióxido de silício
TEA	Trietilamina
TGA	Análise termogravimétrica
TiO ₂	Dióxido de titânio
ZnO	Óxido de zinco
∅	Diâmetro médio

LISTA DE UNIDADES DE MEDIDA

Å	Angstrom
°C	Graus Celsius
cm	centímetros
cm-1	centímetro a (menos 1)
emu.g ⁻¹	Unidade eletromagnética no sistema CGS (1G.cm ³ , onde G=Gauss)
kV	quilovolts
Kα	Radiação de partículas alfa
mA	miliAmpéres
mHz	miliHertz
min	Minutos
MPa	MegaPascal
mPa.s	miliPascal. segundo
N	Nilton
nm	Nanômetros
rpm	Rotação por minuto
µm	Micrômetro
°/min	Graus por minuto
°C/min	Graus Celsius por minuto
% m/m	Percentual massa/massa

RESUMO

ANDRÉA, Cláudia Batista dos Santos. **Compósitos Ternários de Poliuretano-TiO₂-SiO₂: Preparação, Caracterização e Degradação**. Porto Alegre. 2014. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A adição de cargas inorgânicas em resinas de poliuretano para aplicação como revestimento tem tido grande interesse tecnológico, pois conduz a melhorias nas propriedades e no desempenho dos materiais já existentes, além da possibilidade de redução de impacto ambiental e de custos. Neste contexto, este trabalho apresenta a produção de compósitos ternários com a adição de cargas inorgânicas comerciais, dióxido de titânio (TiO₂) e dióxido de silício (SiO₂), em dispersões aquosas de poliuretano. Estes compósitos ternários foram obtidos a partir da adição de 1% de diferentes proporções das cargas (TiO₂:SiO₂ = 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 e 100:0) em dispersões aquosas de poliuretano (DPU) pelo processo de polimerização *in situ*. As características dos compósitos ternários foram avaliadas na forma de dispersão polimérica (tamanho de partícula, pH, viscosidade e condutividade) e na forma de filmes (propriedades térmicas, mecânicas e morfologia), bem como, o estudo de degradação destes materiais. Os resultados mostram que a sinergia resultante da combinação das duas cargas, SiO₂ e TiO₂, interfere na formação das micelas no sistema coloidal DPU, alterando o processo de coalescência na formação dos filmes e modificando a reflexão e a refração de luz no compósito deixando-o opaco e fosco. A presença da fase cristalina anatase nas partículas de TiO₂ propicia melhor compatibilidade carga1-carga2-polímero aumentando a resistência a tração com altos percentuais de deformação e a estabilidade térmica dos compósitos ternários. A presença de SiO₂ retardou o processo de degradação em solo dos compósitos ternários e estes não apresentaram material biológico na superfície depois da degradação.

Palavras-Chaves: dispersão ternária, compósito ternário, poliuretano, dióxido de titânio e sílica.

ABSTRACT

ANDRÉA, Cláudia Batista dos Santos. **Ternary Composites of Polyurethane-TiO₂-SiO₂: Preparation, Characterization and Degradation**. Porto Alegre. 2014. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The addition of inorganic fillers in polyurethane resins for use as coating has been of great technological interest because it leads to improvements in the properties and performance of existing materials, besides the possibility of reducing environmental impact and costs. In this context, this work presents the production of ternary composites with addition of commercial inorganics fillers, titanium dioxide (TiO₂) and silica (SiO₂), in aqueous polyurethane dispersions. These ternary composites were obtained from the addition of 1% of different combinations of proportion of fillers (TiO₂: SiO₂ = 0:100 25:75 50:50 75:25 to 100:0) in aqueous polyurethane dispersions (PUD) by the *in situ* polymerization process. The characteristics of the ternary composite were evaluated in the form of polymer dispersion (particle size, pH, viscosity and conductivity) and in the form of films (thermal, mechanical and morphological properties), as well as the study of degradation of these materials. The results show that the synergy resulting from the combination of the two fillers, SiO₂ and TiO₂, interferes with the formation of micelles in PUD colloidal system, changing the coalescence process in the formation of films and modifying light reflection and refraction in the composite making it opaque and matte. The presence of anatase crystalline phase in TiO₂ particles provides better compatibility filler1-filler2-polymer increasing the tensile strength and thermal stability of the ternary composites. The presence of SiO₂ retarded the degradation process in the soil of the ternary composites and they did not show biological material on the surface after degradation.

Key-words: ternary dispersion, ternary composite, polyurethane, titanium dioxide and silica.

1. INTRODUÇÃO

A produção de compósitos, hoje em dia, é uma busca não só tecnológica, mas também ecológica e econômica. A melhoria nas propriedades e no desempenho de materiais já existentes através da adição de componentes diferentes dos materiais iniciais são consequências das interações que ocorrem nesse sistema [1].

Dentro desta área, os compósitos poliméricos têm sido estudados extensivamente. Essa classe de materiais parte de uma matriz polimérica (poliuretano- PU, polietileno – PE, Polipropileno – PP, poliestireno – PS, poliésteres, acrílicos, epóxis, entre outros) com a adição de cargas que variam significativamente em termos de natureza química (orgânicos/inorgânicos), propriedades físicas (tamanho de partícula, área de superfície, massa molar), características estruturais e proporção na composição de formulações [1] e [2].

O poliuretano faz parte de um grupo de polímeros com extensa gama de propriedades físicas e químicas que podem ser modificadas para atender as mais diversas aplicações (revestimento, adesivos, selantes, aplicações médicas, etc.), razão pela qual é aplicado nas mais diferentes áreas e está entre os materiais mais usados comercialmente [3]. No caso de revestimentos poliuretânicos, atualmente, tem se buscado minimizar o efeito nocivo ao meio ambiente dos solventes orgânicos com o desenvolvimento de dispersões aquosas de poliuretano (DPU) [4] e [5].

Os materiais de DPU produzem filmes com excelentes características de elasticidade e tenacidade e com vantagens como a não toxicidade e não inflamabilidade do solvente, mas tem limitações na resistência à ruptura e rigidez quando comparados aos PU sintetizados com solventes orgânicos [2]. Neste

sentido, tem-se buscado a melhoria das propriedades dos DPU, destacando-se neste caso, a incorporação de polímeros naturais e cargas inorgânicas, para melhoria de propriedades físicas, mecânicas e morfológicas deste polímero, obtendo-se assim compósitos [6].

A maioria dos trabalhos sobre compósitos poliméricos referem-se à combinação de um tipo de polímero (PU, PE, PS, PMMA, entre outros) com um tipo de carga (argila, óxido de zinco, óxido de titânio, sílica, etc.) [4], [5], [6], [7], [8] – [10]. Um segundo grupo de estudos relata a síntese de compósitos a partir da adição de um tipo de cargas em blendas poliméricas ou até mesmo a geração de um compósito polimérico simples (polímero + carga) que é misturado há um segundo polímero, formando assim um compósito polimérico de blenda [11], [12], [13], [14], [15], [16] e [17]. Pouca informação tem sido encontrada sobre sistemas multicomponentes, como por exemplo, compósito ternário entre uma dispersão de PU e dois tipos de cargas diferentes [18]. A utilização de mais de um tipo de carga no compósito pode adicionar as melhorias promovidas por uma e outra carga individualmente. Dentro deste contexto, está inserido este trabalho de pesquisa que visa o desenvolvimento de compósitos ternários para uso como revestimentos a partir de dispersões aquosas de poliuretano e a adição de cargas inorgânicas comerciais como: dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de silício (SiO_2).

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de compósitos ternários de poliuretano base água, tendo como cargas os compostos inorgânicos TiO_2 e SiO_2 , a partir da técnica de polimerização *in-situ*.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar dispersões ternárias de DPU com diferentes proporções mássicas percentuais de TiO_2 : SiO_2 ;
- Avaliar as características físico-químicas (distribuição e tamanho de partícula, pH, condutividade, etc.) e morfologia das DPU ternárias comparando-as com dispersões binárias (DPU_ TiO_2 e DPU_ SiO_2) e dispersão de PU puro;
- Avaliar o efeito das cargas sobre a interação carga-polímero, as propriedades morfológicas e termomecânicas nos filmes produzidos dos compósitos ternários PU_ TiO_2 _ SiO_2 comparando-os com compósitos PU_ TiO_2 e PU_ SiO_2 ;
- Avaliar a degradação em solo dos compósitos ternários PU_ TiO_2 _ SiO_2 comparando-os com compósitos PU_ TiO_2 e PU_ SiO_2 .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compósitos e Nanocompósitos

A combinação de materiais com diferentes características físico-químicas é conhecida como produção de compósitos e tem como objetivo a obtenção de materiais com características superiores aos dos componentes base. A preparação destes compósitos vem sendo utilizada para o desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas e térmicas diferenciadas, o que se traduz em materiais mais resistentes e com maior vida útil [19].

O compósito é um material constituído de duas fases: uma fase contínua chamada matriz, que traz no compósito as propriedades inerentes desse material maciço e, outra fase dispersa chamada carga ou reforço que pode agregar modificações nesse material. As propriedades desses materiais dependem tanto das características do reforço (quantidade, tamanho, forma e distribuição), quanto da matriz [19].

Um compósito pode ser classificado a partir do material designado como matriz e os três tipos de materiais mais utilizados para esse fim são cerâmicos, orgânicos e metálicos, como está representado na Fig. 3.1. [20].

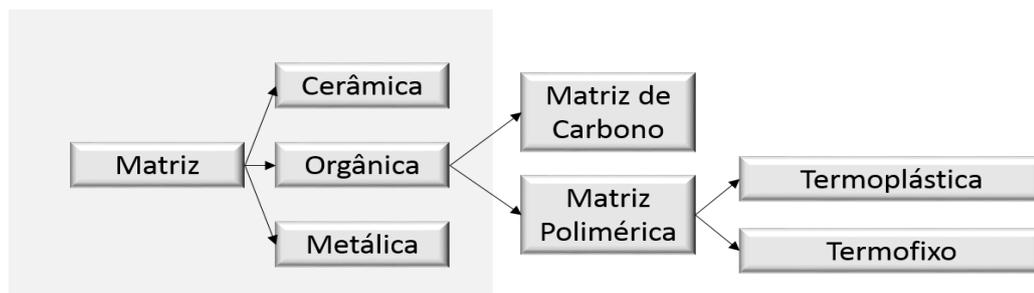


Figura 3.1. Classificação dos materiais compósitos em relação a matriz (Adaptado de [20]).

A melhoria no desempenho desses novos materiais se deve a presença da fase dispersa (carga ou reforço) pois o material utilizado com esse propósito possui como principal característica a propriedade que se deseja melhorar na matriz. Os compósitos também podem ser classificados de acordo com a geometria da carga (Fig. 3.2.) em:

Carga particulada: em geral é um material mais duro e mais rígido que a matriz e age principalmente como iniciador ou terminador de trincas [20] e [21]. Tende a alterar ou agregar propriedades óticas, elétricas, magnéticas, biológicas, entre outras. Por isso é aplicada principalmente em materiais funcionais [22].

Carga fibrilar: são materiais filamentosos com alta resistência e alongação à ruptura, dureza, recuperação de tensões e pequena massa específica. É aplicada principalmente para a melhoria das propriedades mecânicas com redução de densidade no material final [23].

Carga estrutural: pode ser uma mistura de materiais ou apenas um material do qual as propriedades dependem do encaixe geométrico com a matriz [24]. São aplicadas para melhorias na resistência mecânica e propriedades de barreira [22].

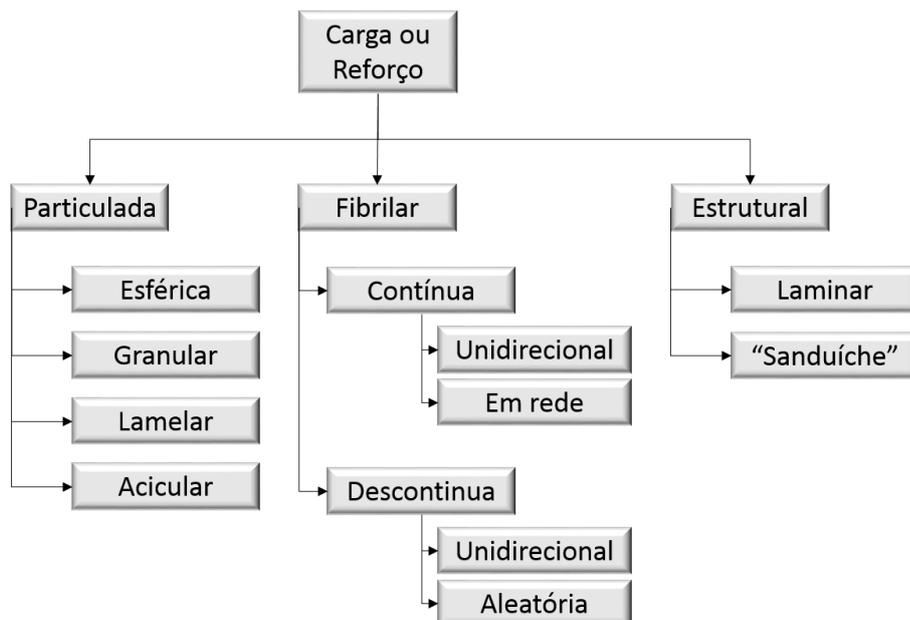


Figura 3.2. Classificação dos materiais utilizados como fase dispersa de acordo com sua geometria. (Adaptado de [20] e [21])

A magnitude das interações intermoleculares da carga é um dos fatores importantes para produção de um compósito, pois se a interação carga-carga for maior que a da interação da carga com as moléculas da matriz ocorrerá à agregação das mesmas e resultará em uma distribuição não homogênea da carga [25] e [26]. A não homogeneidade interfere na organização das cadeias, gerando pontos de fragilidade e comprometendo as propriedades mecânicas do material [1], [27], [28] e [29].

A classe de compósito que apresenta, na sua fase dispersa, tamanhos nanométricos em ao menos uma de suas dimensões é conhecida como nanocompósito. E essa particularidade no tamanho pode melhorar ou agregar propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas e magnéticas em comparação aos compósitos com fase dispersa em maior escala [30].

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos reforçados com nanocargas é visto como uma das abordagens mais promissoras para aplicações futuras no campo da engenharia, seja em âmbito industrial ou acadêmico, devido sua especificidade de combinar características orgânicas e inorgânicas a nível molecular [31]. A boa dispersão das nanopartículas é o fator dominante para melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos [27]. Isso porque, como citado anteriormente, com a boa dispersão das cargas a organização das cadeias é influenciada pela natureza e magnitude das interações intermoleculares entre o componente inorgânico e o polímero [1].

As cargas com menor tamanho possuem uma área superficial maior, assim promovem maior contato do material com a matriz o que teoricamente facilita a melhor dispersão das partículas e, conseqüentemente, contribui para as propriedades do compósito. No entanto, o aumento na área superficial de algumas cargas aumenta a força de atração intermolecular entre as mesmas facilitando a aglomeração [14] e [32].

Siengchin *et al* [14] obtiveram dispersões mais uniformes ao acrescentar 3% de alumina boemita com diâmetro médio de 220nm ao poliestireno enquanto que os compósitos com cargas menores, 25nm, apresentaram maior resistência a tensão.

Já Dolatzadeh *et al* [32] obtiveram uma dispersão mais homogênea em um compósito de PU com 6%*m/m* de SiO₂ hidrofóbica quando a carga foi menor, 7nm em comparação com 12nm. Já as características eletroquímicas do compósito – impedância de 100 mHz, resistência (transferência de íons), potencial de circuito aberto e capacitância - foram mais evidentes com o maior tamanho da carga.

O grande uso de polímeros como, poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, entre outros para produção de nanocompósitos derivam de características específicas, tais como: o processo de fabricação, fácil processabilidade, durabilidade e custo relativamente baixo. Um dos maiores desafios na ciência dos polímeros é ampliar a janela de aplicação destes materiais mantendo suas características e melhorando, simultaneamente, propriedades como: resistência à tração, estabilidade térmica, retardamento de chama, menor peso, entre outras [7] e [33].

Dentre os compósitos poliméricos, as misturas dos componentes podem referir-se a combinação de um tipo de polímero (PU, PE, PS, PMMA) com um tipo de carga (argila, óxido de zinco, óxido de titânio, sílica e outros) [6], [7], [8], [9] e [10]. Também há a adição de um tipo de carga em blendas poliméricas ou até mesmo a geração de um compósito polimérico simples (polímero + carga) que é misturado há um segundo polímero, formando assim um compósito polimérico de blenda [11], [12], [13], [14], [15], [16] e [17]. Neste trabalho esses diferentes compósitos são classificados como:

- Nanocompósito Polimérico Binário - NCB: o nanocompósito é constituído de uma única fase dispersa e um único polímero como matriz.
- Nanocompósito Polimérico Ternário - NCT: o nanocompósito é constituído de três fases. Podendo ser dois polímeros (blenda) como matriz e uma fase dispersa ou um único polímero como matriz e dois materiais dispersos.

Os processos de obtenção dos nanocompósitos também influenciam nas características do material final. Há pelo menos três processos de obtenção de nanocompósitos poliméricos relatados na literatura [21]. Esses processos correspondem ao método de mistura entre os componentes base que são: (a) *in situ* – a fase dispersa é misturada aos reagentes precursores da fase contínua; (b) mistura em solução – na fase contínua em solução é acrescentada a fase dispersa; (c) intercalação por fusão – a fase contínua é fundida e adicionada a fase dispersa para homogeneização [34].

Em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa [21] e [35], foram comparados os processos *in situ* e mistura em solução (mistura física) de algumas cargas minerais (TiO_2 , ZnO e SiO_2 com diferentes tamanhos médios de partículas, 388nm, 730nm e 800nm, respectivamente) em matriz poliuretânica. Os compósitos preparados com adição de até 3%*m/m* de carga pelo método da mistura física tiveram um aumento significativo na resistência a tração com redução da flexibilidade do polímero. Os compósitos obtidos pelo método *in situ* além de apresentarem maior resistência à tração também melhoraram a flexibilidade da matriz polimérica e agregaram estabilidade térmica ao material.

A adição de cargas nanométricas tem sido realizada nos três métodos de preparação apresentados e tem demonstrado ganhos importantes para os materiais compósitos [5], [8] e [9]. Nos compósitos ternários a sequência de adição das cargas também influencia a estrutura final. Yang *et al.* [15] utilizou nanosílicas hidrofílicas, com diâmetro médio de 15-20nm, misturadas ao elastômero etileno-propileno-dieno (EPDM), em moinho de dois cilindros a temperatura ambiente por 10 minutos, como carga em matriz de polipropileno pelo método de intercalação por fusão em extrusora de dupla rosca. Em comparação a blenda PP/EPDM (70:30), o NCT PP/EPDM/ SiO_2 (80:20:5) obteve um aumento na resistência a tração, na resistência à flexão e no módulo de flexão – de 19MPa para 22MPa, de 20MPa para 24MPa e de 0,68GPa para 0,83GPa, respectivamente.

Neste trabalho foi modificado a sequência na adição das cargas de modo que não houve uma pré-dispersão das partículas de SiO_2 ao EPDM, as duas cargas foram adicionadas, simultaneamente, ao PP fundido na extrusora. As imagens de

MEV dos nanocompósitos produzidos pelos dois métodos com teor de 3% de SiO_2 estão apresentados na Fig. 3.3 e demonstram que quando as cargas foram adicionadas ao mesmo tempo grandes aglomerados de SiO_2 (0,5–1,0 μm) ficaram visíveis na matriz PP (Figura 3.3.a), caracterizando uma dispersão não homogênea e, conseqüentemente, influenciando no menor desempenho mecânico dos NCT obtidos pelo segundo método [15].

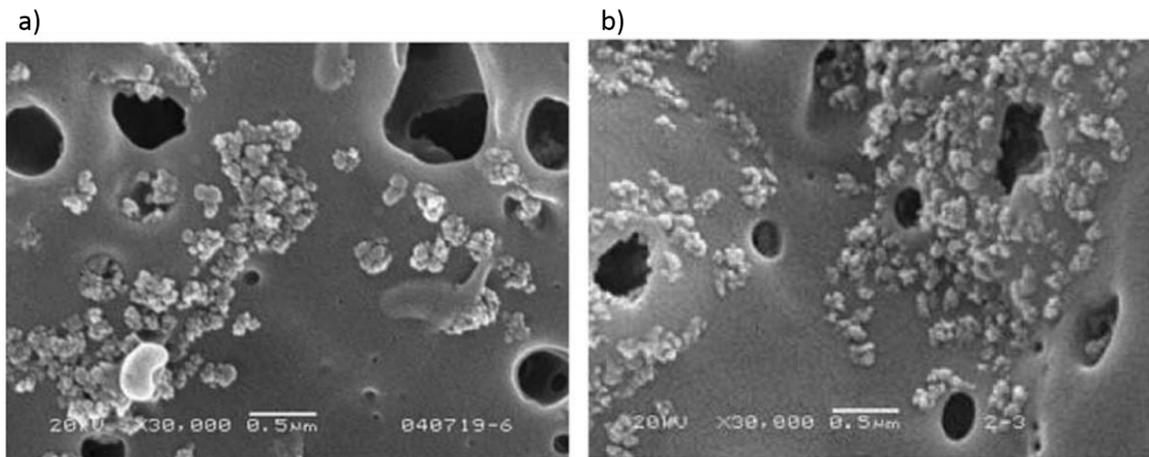


Figura 3.3. Imagens obtidas por MEV dos nanocompósitos ternários PP/EPDM/ SiO_2 hidrofílica (80:20:3) – a) adição simultânea das cargas na matriz e b) homogeneização das cargas com posterior adição na matriz [15].

A sinergia provocada pela interação entre as duas cargas diferentes nos compósitos ternários, independentemente do tamanho das cargas, é responsável pela variação das propriedades desses materiais [12] e [15]. As interações envolvidas nos sistemas ternários ainda não foram bem elucidadas. Porém foi observado que há um envelamento de uma das cargas sobre a superfície da outra em compósitos ternários e alguns trabalhos caracterizam essa organização como encapsulamento [16], [17], [18] e [25], adsorção física [36] ou formação de micelas [37], [38] e [41].

De acordo com esses pesquisadores a partir do envelamento das cargas são originadas as melhorias dos compósitos ternários, pois dificulta a atração das cargas semelhantes promovendo melhor dispersão na matriz. A dispersão adequada aumenta a superfície de contato entre os componentes permitindo a distribuição homogênea das tensões aplicadas por todo o material.

3.2. Poliuretano

O PU faz parte de um grupo de polímeros com extensa gama de propriedades físicas e químicas que podem ser modificadas para atender as mais diversificadas exigências, razão pela qual é aplicado nas mais diferentes áreas e está entre os materiais mais usados comercialmente [4] e [5].

A Fig. 3.4. mostra a formação do grupo uretano pela reação entre os dois principais reagentes: isocianatos e álcool. No caso do polímero poliuretano geralmente a reação ocorre entre diisocianatos e poliois. Porém suas propriedades também são influenciadas pela adição de outros reagentes como reticulantes, extensores de cadeia, catalisadores, emulsificantes, tipos de solventes, entre outros [40] e [41].

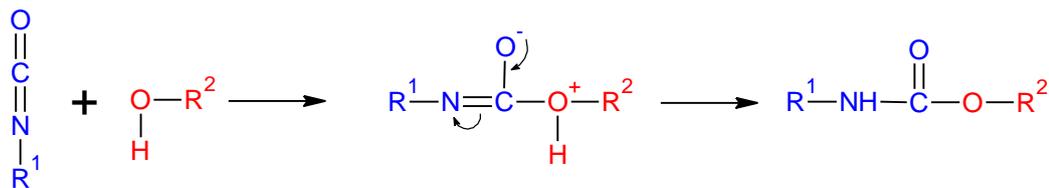


Figura 3.4. Reação genérica entre álcool e isocianato para formação de um composto uretano.
(Adaptado de [40])

Apesar de o poliuretano exibir boas propriedades como resina de revestimento, esse polímero tem sido bastante utilizado como fase contínua em nanocompósitos para essa mesma aplicação [32], [52], [60] e [63].

3.2.1. Dispersão aquosa de poliuretano

Os poliuretanos base água se destacaram comercialmente, nas últimas décadas, por serem menos tóxicos e menos agressivos ao meio ambiente, pois possibilitam a substituição parcial ou total de solventes orgânicos, minimizando a emissão dos compostos orgânicos voláteis (COV) [2] e [41].

A dispersão do polímero PU em água resulta em um sistema coloidal binário no qual as partículas de PU são dispersas em uma fase aquosa contínua, conhecidas como dispersões aquosas de poliuretano (DPU). Além de não utilizar

solventes orgânicos, essa classe de poliuretanos possibilita obter produtos de baixa viscosidade, alta massa molar e boa aplicabilidade [40] e [41].

A compatibilidade do sistema hidrofóbico do PU com água ocorre pela adição de emulsificantes internos, pois grupos hidrofílicos dessas substâncias são inseridos na cadeia hidrofóbica. Apesar de existirem outros métodos para facilitar a compatibilidade do PU em água, a utilização de emulsificantes internos agrega vantagens tanto para a síntese, pois a resina pode ser dispersa sob condições mais brandas, quanto para a estabilidade da dispersão, devido ao menor tamanho de partículas obtidas por esse método. Outro benefício da adição de emulsificantes internos trata-se da resistência a solventes, inclusive água, apresentadas pelos filmes formados por esse tipo de dispersão [40] e [41].

Dois processos são os mais comuns para síntese de DPU: a técnica da acetona e do pré-polímero, como mostra a Figura 3.5 [21] e [40]. Em ambos os processos ocorre primeiramente a formação de um polímero intermediário (pré-polímero) de massa molar baixa e com terminações NCO, devido ao excesso de isocianato. No processo da acetona, é adicionada acetona ao pré-polímero, para diminuir a viscosidade do meio, e feito reagir com um extensor de cadeia (diol ou diamina primários). Os grupos iônicos do sistema, ex. COOH e $N\equiv$, são neutralizados e a solução do pré-polímero é dispersa em água. A última etapa é a evaporação da acetona [21], [40] e [42].

A técnica do pré-polímero se diferencia da acetona devido à adição de outros solventes orgânicos em menor volume (até 15% em massa) e a extensão da cadeia ocorrer junto à dispersão em água. Neste processo são utilizados solventes miscíveis em água e de elevado ponto de ebulição, por exemplo, n-metilpirrolidona - NMP, que desempenham o papel de agente de coalescência no processo de formação de filme [21], [40] e [42].

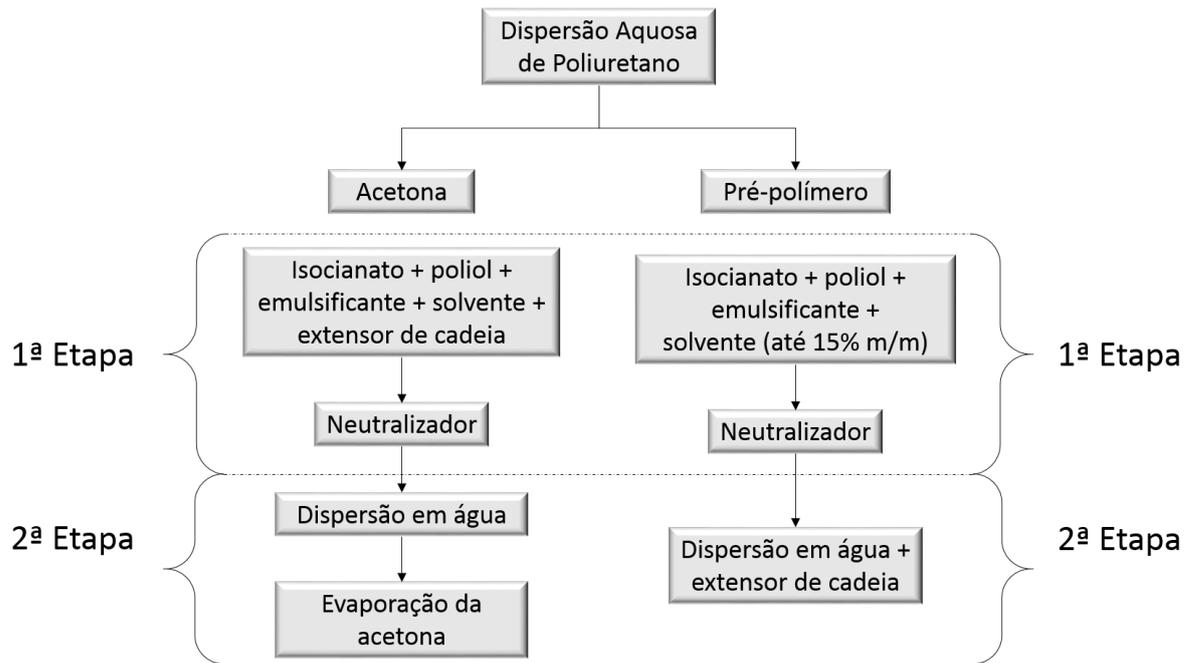


Figura 3.5. Fluxograma das etapas de síntese de DPU (adaptado de [41]).

As DPU produzem filmes com excelentes características de elasticidade e tenacidade e com vantagens como a não toxicidade e não flamabilidade, mas tem limitações na resistência à ruptura e rigidez quando comparado aos PU sintetizados com solventes orgânicos [2]. Por isso, tem se buscado a melhoria das propriedades do PU base água, destacando-se neste caso, a incorporação de polímeros naturais e cargas inorgânicas, para melhoria de propriedades físicas e morfológicas, tornando-os assim compósitos [6].

Zhang e colaboradores [43] estudaram nanocompósitos que foram preparados pelo método *in situ*, a partir de DPU e nanopartículas de óxido de Ferro III (Fe_2O_3) (tamanho médio de partícula de 15nm). Estes nanocompósitos apresentaram pequenas variações nas propriedades mecânicas com a adição de diferentes quantidades de carga (Tab. 3.1). O aumento na resistência à tensão e na deformação máxima foi obtido quando o teor de carga foi $\leq 1,5\%$. Também foi verificado que para maiores teores ($>1,5\%$) o desempenho foi inversamente proporcional ao aumento no teor de carga. A adição de maiores quantidades de carga proporciona aglomeração das mesmas, diminuindo a interação carga-polímero e, gerando assim mais pontos de concentração de tensão, o que deixa o material mais rígido e também mais quebradiço [43]. Contudo, o aumento na

quantidade de carga proporcionou maior estabilidade térmica ao nanocompósito, aumentando a temperatura inicial de degradação de 234°C para 249°C, além de agregar propriedades superparamagnéticas (maior suscetibilidade magnética: 2,17emu.g⁻¹ para o polímero puro e 19,1emu.g⁻¹ para o nanocompósito com 2% de carga) já que Fe₂O₃ possui essa característica [43].

Tabela 3.1. Dados de ensaios mecânicos de nanocompósitos de DPU com Fe₃O₄ em diferentes teores [43].

Amostras	% Fe ₂ O ₃	Resistência a tensão (MPa)	Deformação Máx. (%)
Padrão	0	16,8	789
DPU-Fe 1	0,5	17,2	790
DPU-Fe 2	1,5	16,9	775
DPU-Fe 3	2,5	16,1	769
DPU-Fe 4	4,0	15,4	753

Outro estudo deste mesmo grupo utilizou como carga, a argila mineral atapulgita funcionalizada com o brometo de hexadecil trimetil amônio e partiu do mesmo poliuretano, com o mesmo processo. Apesar de o comportamento mecânico desse segundo nanocompósito seguir as mesmas características encontradas no primeiro estudo, a variação da resistência a tração em relação à DPU pura foi superior a 200% no nanocompósito DPU-At3 - 52,9MPa (Tab. 3.2). Porém a adição da atapulgita funcionalizada tornou o material mais rígido e quebradiço, com isso reduziu em torno de 9% a deformação máxima do nanocompósito DPU-At em relação aos nanocompósitos DPU-Fe com o mesmo percentual de carga [43] e [44].

Tabela 3.2. Resultados dos ensaios mecânicos de nanocompósitos de DPU com diferentes teores de argila atapulgita funcionalizada [44].

Amostras	% Atapulgita	Resistência a tensão (MPa)	Deformação Máx. (%)
Padrão	0	16,8	789
DPU-At 1	0,5	30,7	767

DPU-At 2	1,0	45,6	754
DPU-At 3	1,5	52,9	733
DPU-At 4	2,0	40,4	712
DPU-At 5	2,5	32,1	705

As diferenças na estrutura das cargas desses dois nanocompósitos justificam a variação no comportamento mecânico. De acordo com a classificação dos materiais utilizados como fase dispersa, descrito no item 3.1 (apresentada na figura 3.2), o mineral Fe_2O_3 é uma carga particulada com estrutura esférica que possui a superfície de contato limitada a superfície da partícula esférica. E a carga atapulgita é um aglomerado de folhas de silicato de magnésio hidratado que possui alta capacidade de sorção devido ao empacotamento das folhas deixarem um espaço interno vazio conhecido como galeria interlamelar. Além de interagir com a superfície de contato externa, a matriz polimérica escoia para essas galerias interlamelares permitindo maior interação carga-polímero [19] e [45].

3.3. Cargas Inorgânicas

O uso de materiais inorgânicos utilizadas como carga em compósitos vem sendo cada vez mais estudado devido às melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, entre outras. A definição da combinação carga-polímero depende da aplicação pretendida, diversos tipos de cargas inorgânicas que diferem entre si nas propriedades morfológicas ou em propriedades como estabilidade térmica ou reatividade química podem ser utilizados na obtenção de compósitos e nanocompósitos poliméricos [46].

Das cargas nanométricas mais utilizadas em compósitos poliméricos encontram-se os nanotubos de carbono (NTC), os silicatos lamelares e os óxidos metálicos (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , CaCO_3) [46].

3.3.1. Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio é um material funcional utilizado em diversas aplicações como: células solares, conversão de energia, purificação de ambientes, tratamento de água, catálise heterogênea, sensores de gás, revestimento de proteção à corrosão, biocompatibilizantes, baterias, dispositivos eletrônicos e farmacologia [47] e [48].

A ampla aplicabilidade deste óxido é justificada pelas diversas fases cristalográficas que ele pode assumir e, portanto, diferentes propriedades de superfície. O dióxido de titânio cristaliza principalmente em três estruturas diferentes: rutilo, anatase e brookita. Porém, somente as duas primeiras possuem aplicações como TiO₂. Em ambas as estruturas, o bloco de construção básico consiste em um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio (Figura 3.6) e, apesar dos ângulos de simetria serem todos iguais, os comprimentos dos eixos das células unitárias diferem assim como o número de átomos empacotados [48].

Por ter grande estabilidade química, baixa toxicidade e baixo custo, o TiO₂ tem se destacado como material de incorporação em matrizes poliméricas (ex.: PP e PS) elevando a força de tração e módulo de elasticidade, além das propriedades térmicas, como a estabilidade térmica [9], [10] e [49]. A utilização desta carga pode modificar o comportamento dielétrico, à biodegradabilidade, efeitos óticos, efeito bactericida e características magnéticas [50].

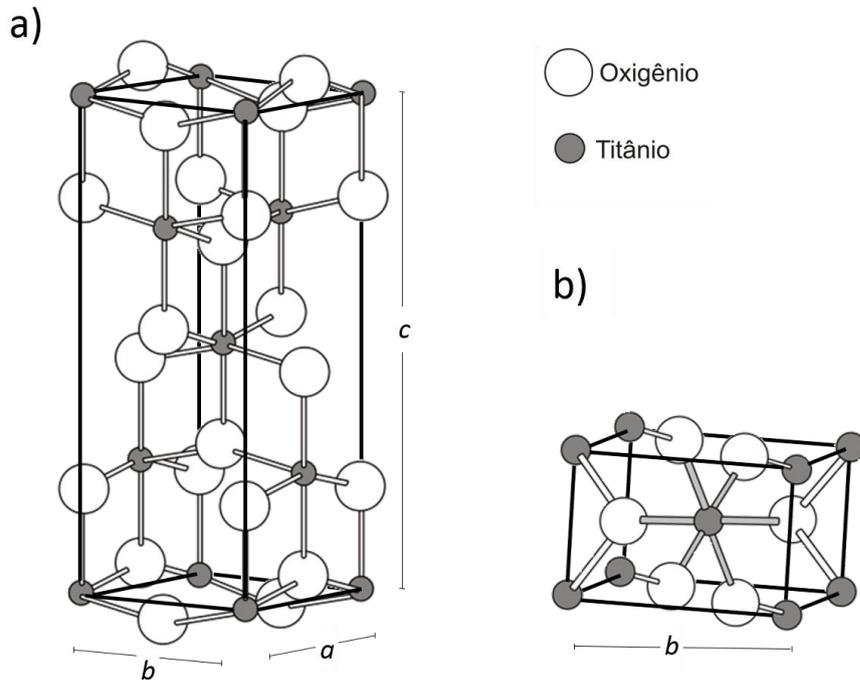


Figura 3.6. Estruturas cristalinas do TiO₂ a) anatase – eixos $a=b=3.782\text{ \AA}$ e $c=9.502\text{ \AA}$ e b) rutilo – eixos $a=b=4.584\text{ \AA}$ e $c=2.953\text{ \AA}$. (Adaptado de [48]).

Liu *et al.* [51] observaram que o tamanho das partículas de TiO₂ pouco influenciou na estabilização térmica da matriz de copolímero etileno-co-acetato de vinila (EVA), misturadas em processo de intercalação por fusão (135°C) em um reogoniômetro de torque. Ao utilizarem nanopartículas de TiO₂ (diâmetro médio de 21nm e razão rutilo/anatase = 20/80) obtiveram o mesmo percentual de perda de massa (8%) na degradação dos compósitos com adição de micropartículas de TiO₂ (diâmetro médio de 0,15–0,23 μm e razão rutilo/anatase= 13/87). Onde na primeira etapa de degradação, sem nenhuma variação significativa da temperatura inicial de degradação entre os compósitos (366,3°C para TiO₂-nm e 366,8°C para TiO₂- μm). Entretanto, a variação da temperatura final de degradação em relação ao EVA puro foi de 3,7°C para o nanocompósito e 2,5°C para o microcompósito. Ou seja, o comportamento térmico dos compósitos nano ou micro, se diferenciaram do polímero puro devido à capacidade de armazenamento de energia que os átomos de titânio acrescentaram à matriz polimérica [51] e [52].

Em outro estudo feito por Valentim *et al.* [53], um microcompósito foi preparado utilizando-se os mesmos componentes, EVA e TiO₂ (diâmetro médio de

0,25 μ m) em diferentes proporções, pelo processo de mistura em solução e observaram um comportamento térmico semelhante ao obtido por Liu e colaboradores [51]. A Tabela 3.3 apresenta um comparativo entre o processo de produção e a quantidade dos componentes base desses compósitos, bem como os valores de temperatura final de degradação, grau de cristalinidade e calor de fusão obtidos nos estudos de Liu e Valentim [51] e [53]. Observa-se que a diferença na estrutura cristalina influenciou de maneira mais efetiva nas propriedades térmicas do que a variação no tamanho das partículas adicionadas. Enquanto a entalpia de fusão, a cristalinidade e a temperatura final de degradação (T_f) dos compósitos produzidos por [51] foram próximas ao EVA puro, independentemente do tamanho da carga, o microcompósito produzido por [53] teve variação significativa dessas propriedades quando modificou o processo de mistura e o teor de acetato de vinila no copolímero.

Tabela 3.3. Informações de componentes base, métodos de mistura e algumas propriedades dos compósitos de EVA/TiO₂ produzidos por [51] e [53].

Ref.	Amostras	Dados da carga	% de carga	T_f de deg. (°C)	X_c (%)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	% Acet. de vinila	Método de mistura
[51]	EVA	-	0	501	30	81,8	14%	-
	EVA/TiO ₂	0,19 μ m Razão anatase:rutilo de 87:13	1	503	29	81,3		Intercalação por fusão
	EVA/TiO ₂	21nm Razão anatase:rutilo de 80:20	1	504	30	83,9		
[53]	EVA	-	0	478	24	69,2	28%	-
	EVA/TiO ₂	0,25 μ m Anatase com traços de rutilo	1	481	17	50,8		Mistura em solução

A capacidade de armazenamento térmico é uma característica dos materiais metálicos, seus óxidos ao serem adicionados em uma matriz polimérica atuam impedindo que o calor se expanda rapidamente [54]. A hipótese mais adotada para o aumento na estabilidade térmica de nanocompósitos relaciona a variação da temperatura de degradação com o contato térmico imperfeito entre as fases do material. O contato imperfeito desses materiais é gerado durante seu processo de fabricação devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e

das fases dispersas, a presença de impurezas e rugosidades na interface carga-polímero e a deficiência na aderência mecânica e/ou química entre as fases [55].

Em meios heterogêneos a condutividade de calor oscila drasticamente em razão do meio possuir diferentes ordens de grandeza e, conseqüentemente, da variação na quantidade e no tamanho dos interstícios gerados. Partículas esféricas, como as do TiO_2 , não possuem uma direção preferencial para condução de calor e, por isso, nanocompósitos enxertados com esse tipo de partícula exibem um comportamento térmico aproximadamente isotrópico. Ou seja, para aumentar a condutividade térmica de um compósito com partículas esféricas é preciso garantir um contato térmico tão perfeito quanto possível na interface entre a matriz e as cargas, aumentar a concentração das partículas e empregar partículas com elevada condutividade térmica. A redução no diâmetro dessas partículas aumenta a razão área superficial/volume, reduz a resistência térmica interfacial e, conseqüentemente, facilita a condutividade térmica [55]. Então, a alta condutividade térmica e o bom armazenamento de energia retardam a degradação térmica dos nanocompósitos.

3.3.2. Dióxido de Silício (SiO_2)

O dióxido de silício, sílica, é um material cerâmico multifuncional que vem sendo aplicado como carga em matrizes poliméricas devido à necessidade de melhorar a condutividade iônica dos polímeros e, principalmente, agregar estabilidade térmica. Além do que, esse óxido apresenta elevado ponto de fusão, rigidez, estabilidade térmica, baixa densidade, larga área superficial, superfície suavemente porosa, etc. [56] e [57].

A sílica pode ser utilizada como eficiente adsorvente, absorvente seletivo, suporte de fase ativa em catálise, adsorvente e suporte para cromatografias líquida ou gasosa, espessantes em dispersões, agente de ligação para materiais de moldagem, fibra de reforço, entre outras aplicações [57] e [58].

O quartzo, a tridimita e a cristobalita são os três arranjos cristalinos mais comuns da SiO_2 (Figura 3.7), com ligações covalentes simples Si-O-Si [21] e [59].

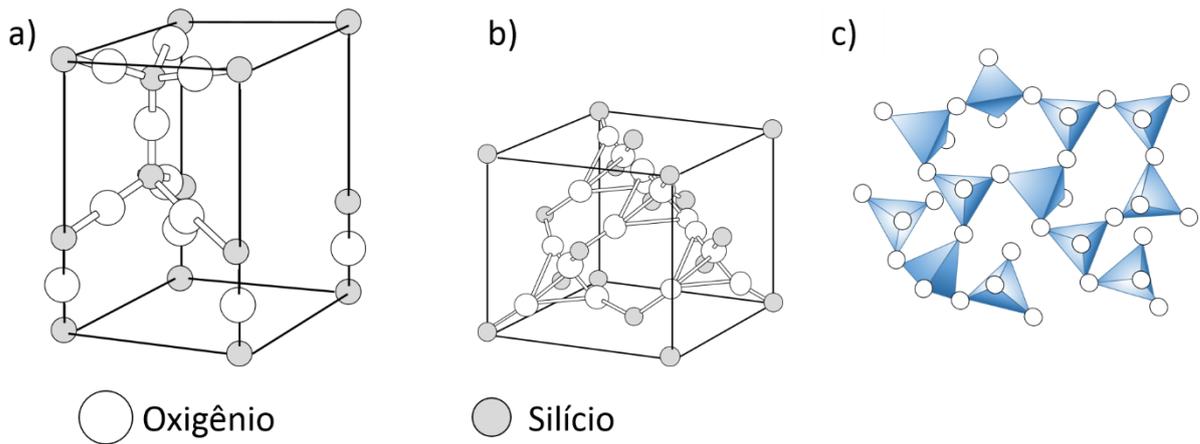


Figura 3.7. Estruturas cristalinas do SiO_2 a) Tridimita, b) cristobalita e c) Sílica amorfa (Adaptado de [22] e [59]).

A SiO_2 é atrativa como carga devido ao baixo custo e ao alto ponto de fusão, porém, a hidrofiliabilidade desse óxido costuma resultar em compósitos de baixa estabilidade química [29]. Alguns estudos descritos com a SiO_2 adicionada como carga apresentaram ganhos em propriedades como: maior módulo de elasticidade (E), maior mobilidade iônica, maior resistência a tração, maior módulo de flexão, resistência a abrasão, maior estabilidade térmica e módulo de armazenamento [26], [56], [57], [60] e [61].

Uddin e Sun [27] produziram dois compósitos ternários utilizando como uma das cargas nanopartículas de SiO_2 , ($\varnothing=15\text{-}23\text{nm}$) em matriz epóxi – diglicidil éter do bisfenol A. A partir do método de sol-gel foram preparadas soluções de resina epóxi- SiO_2 e logo após foram dispersadas nanopartículas de alumina ($\varnothing=150\text{nm}$) ou nanotubos de carbono - NTC ($\varnothing= 60\text{-}150\text{nm}$ e $L= 30\text{-}100\mu\text{m}$), por 30 min em ultrassom. Posteriormente, foi adicionado o agente de cura – amina cicloalifática, com agitação mecânica por 5 min e, depois degaseificado em dessecador sob vácuo por 1h. As misturas foram colocadas em moldes de alumínio e vitrificadas por 4h, a 60°C , e pós-curada em 250° por 1h. Essas amostras foram comparadas em relação aos nanocompósitos binários (epóxi- SiO_2 , epóxi-NTC, epóxi- Al_2O_3) e ao epóxi puro. Entre os nanocompósitos com adição total de até 5% de carga, 3,5% de SiO_2 e 1,5% da segunda carga, a principal observação feita pelos pesquisadores foi a boa dispersão dos nanocompósitos ternários, pois não possuem ou apresentam menores aglomerados da segunda carga. A justificativa para a melhor dispersão é

que a sílica já incorporada age como obstáculo uniformemente separado e como abrasivo para a segunda carga. Além disso, as nanopartículas de alumina e nanotubos foram isoladas pela sílica diminuindo assim a interação carga-carga desses materiais e reduzindo a sedimentação de cargas. E assim, a melhoria da qualidade de dispersão conduziu à melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

Nos compósitos em geral a variação na resistência mecânica é atribuída às ligações intermoleculares entre a fase contínua e a fase dispersa, que serve como ancora. Por isso, uma boa dispersão das cargas conduz a melhoria nas propriedades mecânicas. No entanto, a boa dispersão das partículas de nanocompósitos ternários reduz o comportamento plástico do material, diminuindo assim o percentual de deformação. Esse comportamento é relacionado com a aderência do polímero na superfície das cargas que restringem a elasticidade do material final [27] e [62].

3.4. Compósitos com poliuretano, TiO₂ e SiO₂

Através da mistura em solução de poliuretano base solvente (IPDI ou HDI) com partículas de TiO₂ para obtenção de um revestimento para superfície de alumínio, [63] identificou que as partículas de TiO₂ são responsáveis por proporcionar interações físicas nas cadeias de PU aumentando a resistência ao desgaste do filme desse polímero, assim como a resistência a tração. Ao utilizar o poliuretano base água com partículas de TiO₂ funcionalizadas, [64] também obteve melhoria na resistência a tração. Alguns estudos têm mostrado que compósitos PU/TiO₂ acompanham a versatilidade do PU na indústria, com aplicação em revestimentos [63], dispositivos fotocatalisadores [65], células solares e baterias [66], entre outras.

Assim como para TiO₂, a melhoria das propriedades mecânicas de filmes de PU com a adição de nanopartículas de sílica também já foram evidenciadas [57], [60], [61] e [67]. Em um nanocompósito com 5% de sílica, funcionalizada com polisiloxano e tamanho médio de 20nm, adicionada a um poliuretano base solvente foi identificado o aumento da resistência iônica e a redução da absorção de água,

isso porque a partícula de sílica age como reforço na estrutura do polímero preenchendo possíveis espaços vazios que permitia o acúmulo de água [60]. Em outro estudo, utilizando o mesmo método de síntese, pré-polímero, e o mesmo método de adição da carga, mistura física, a sílica quando adicionada ao poliuretano base água elevou as propriedades termomecânicas do material em relação ao mesmo material sem sílica [61].

Estudos anteriores do nosso grupo demonstraram que partículas de TiO_2 e SiO_2 (proveniente das cinzas da casca de arroz – SCCA) quando inseridas em uma matriz de DPU pelo método *in situ* propiciam modificações químicas na matriz que podem refletir em maior estabilidade térmica e resistência mecânica. A Tab. 3.4 apresenta as quantidades de SiO_2 adicionadas a matriz DPU pelo método *in situ* que influenciaram no desempenho mecânico do compósito, porém os resultados das análises térmicas demonstram que não houve modificação significativa nas propriedades térmicas analisadas [68]. Já os compósitos com TiO_2 , também pelo método *in situ*, mudaram todos os parâmetros termomecânicos analisados em relação ao seu padrão [35] (Tabela 3.5).

Tabela 3.4. Dados de ensaios termomecânicos de compósitos de DPU com SCCA [68].

Amostras	M. Young (MPa)	Alongamento Máx. (%)	T_g (°C)	Temp. Inicial de degradação (°C)	Temp. Final de degradação (°C)
PU_Padrão	0,13 ± 0,02	300	-53	329	423
PU_SCCA_1%	0,82 ± 0,05	344	-56	330	431
PU_SCCA_3%	0,77 ± 0,04	382			
PU_SCCA_5%	0,58 ± 0,04	276			

O módulo de elasticidade dos compósitos binários decresceu com o aumento do teor de ambas as cargas. No entanto, o percentual de melhora de E nos compósitos com TiO_2 foi superior ao com SCCA. A variação em relação ao teor de carga foi igual para o alongamento máximo do compósito PU_{TiO_2} , porém no caso dos compósitos com SCCA o que apresentou maior alongamento foi o $\text{PU}_{\text{SCCA}_3\%}$ (Tabelas 3.4 e 3.5).

A mobilidade das cadeias dos compósitos com SCCA foi similar ao padrão, porém as partículas de TiO₂ limitaram o movimento da cadeia de PU, impedindo o movimento térmico e por isso as temperaturas tanto de transição vítrea (T_g) quanto de degradação desses compósitos foram superiores em relação ao padrão (Tabelas 3.4 e 3.5).

Tabela 3.5. Dados de ensaios termomecânicos de compósitos de DPU com TiO₂ comercial [35].

Amostras	M. Young (MPa)	Alongamento Máx. (%)	T _g (°C)	Temp. Inicial de degradação (°C)	Temp. Final de degradação (°C)
PU_Padrão	0,07 ± 0,02	285	-53	171	437
PU_TiO ₂ _1%	1,34 ± 0,05	305			
PU_TiO ₂ _3%	0,76 ± 0,04	283	-14	200	444
PU_TiO ₂ _5%	0,30 ± 0,04	250			

A combinação das cargas de TiO₂ e SiO₂ em matrizes poliméricas para aplicação como revestimento tem ganhado atenção devido as atividades fotocatalítica [69] e antimicrobiana [70]. Além da combinação das propriedades inerentes de cada carga, seção 3.3.

A hibridização dessas duas cargas é relatada na literatura pelo processo de sol-gel de reagentes precursores desses óxidos, exemplo: tetrabutyl ortotitanato (TBOT) e 3,aminopropil trietoxisilano (APTES). E a produção de nanocompósitos ternários com matriz poliuretânica tem se dado pela adição dessas cargas, depois de finalizado o processo de sol-gel, na DPU ou na etapa de pré-polimerização, mistura por solução [37] e *in situ* [38] e [39], respectivamente. Dentre as propriedades melhoradas com esses materiais estão: excelente bloqueio UV sem influenciar a transparência da DPU [37], boa dispersão e melhor compatibilidade com a DPU ao comparar com os nanocompósitos das cargas isoladas [38] e redução da emissividade de infravermelho do microcompósito PU/TiO₂/SiO₂ [39].

3.5. Degradação e Biodegradação de Polímeros

Os materiais poliméricos são símbolos da modernidade, pois são essenciais para a manutenção da qualidade de vida. Eles são usados na indústria de vestimentas e têxteis, embalagens, meios de transportes, de comunicação, revestimentos, imobiliários, etc. Apesar do amplo uso e dos benefícios, a durabilidade dos polímeros pode ser um problema, por muitas vezes, mais curta ou mais longa que o desejado. O tempo de vida útil de um polímero é determinado pelos processos de degradação que afetam suas propriedades físicas [71] e [72].

Entende-se por degradação qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico – exemplo: flexibilidade, resistência elétrica, aspecto visual, resistência mecânica, dureza, etc. As reações pelas quais ocorre a degradação polimérica são determinadas pela natureza do polímero, pela metodologia de polimerização e processamento. Os tipos de reações são: cisão de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização [71] e [72].

Há também vários processos pelos quais se dá a degradação, no entanto a iniciação sempre estará relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja na cadeia principal ou em cadeia lateral, que gera espécies reativas, na maioria das vezes radicais livres, responsáveis pela propagação do processo. Os processos de degradação podem ser: térmico, fotoquímico, mecânico, radiação de alta energia, químico e biológico, além de combinações entre eles [71] e [72].

Biodegradação é o nome dado ao processo de degradação biológico e trata de um evento que ocorre através da ação de enzimas e/ou decomposição química associada aos organismos vivos (bactéria, fungos, etc.) ou seus produtos de secreção, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos e minerais adequados [71], [73] e [74].

A avaliação de biodegradação de polímeros depende principalmente da sua aplicação final, pois há diferentes ambientes onde podem ser testados. Áreas

marítimas, águas de esgoto, adubo e solos são ambientes biológicos complexos, nos quais estão presentes um grande número de microrganismos de diferentes espécies e gêneros que variam da completa degradação de um polímero em um ambiente até a degradação nula do mesmo polímero em outro meio [71]. Alguns dos métodos utilizados para acompanhamento da biodegradação de polímeros são: exposição de plásticos a ambiente compostos simuladamente [75], degradação *in situ* [76], degradação em um ambiente simulado – aterro [77], marítimo, solo [78] - e biodegradação aeróbia (Teste Sturm) e anaeróbia [79].

De qualquer forma que seja a biodegradação, ela sempre será uma reação passo a passo e não um processo catalítico auto acelerado. Cada passo corresponde à quebra de uma ligação química pela ação de uma enzima específica [72]. A hidrólise e a oxidação são as principais reações químicas que ocorrem na biodegradação de polímeros [74].

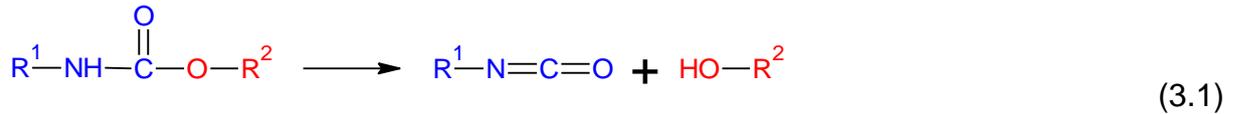
3.5.1. Biodegradação de poliuretano

Os poliuretanos são polímeros suscetíveis à biodegradação por ocorrência natural dos microrganismos. No entanto, o processo vai depender das características do polímero, como orientação molecular, cristalinidade, ligações cruzadas e os grupos químicos presentes na cadeia [3]. A dificuldade para expelir a humidade agregada na mistura dos monômeros é um fator que facilita a biodegradação em poliuretanos [80].

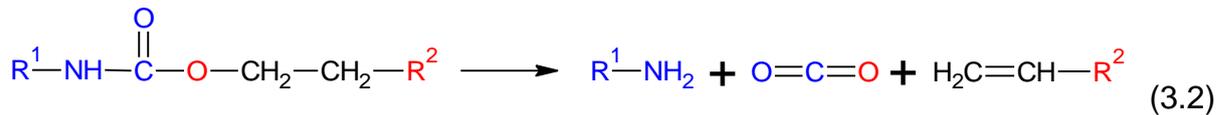
Santerre *et al.*, *apud* [80], comparou a biodegradação de PU-poliéster aplicado como revestimento em tubos de vidro e como filme, e percebeu que os produtos de degradação variaram. Ao comparar com um PU-poliéster, o PU-poliéster apresentou taxa de degradação maior. Isso é justificado pela facilidade de hidrólise dos grupos funcionais éster e amida, presentes na cadeia poliuretânica [80].

Existem três vias principais para degradação de poliuretano [81]:

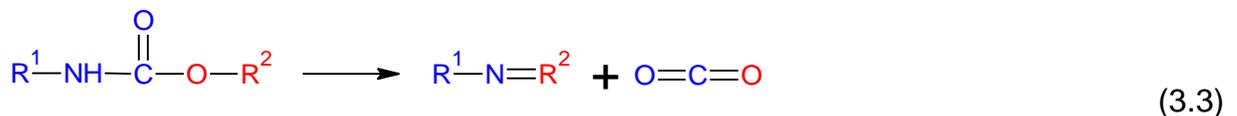
Dissociação à isocianato e álcool:



Dissociação à amina primária, olefina e dióxido de carbono:



Eliminação de dióxido de carbono e formação de amina secundária:



De forma geral, o que ocorre é a cisão dos segmentos rígidos e flexíveis. Santerre *et al.* [82], a partir de estudos sobre a variação dos tamanhos dos segmentos rígidos, concluiu que quanto maior estes segmentos menor será a capacidade de biodegradação do poliuretano, pois uma grande quantidade de ligações de hidrogênio estáveis nos microdomínios de segmentos rígidos e ao longo da cadeia fornecem proteção aos grupos funcionais hidrolisáveis.

Além disso, poliuretanos que apresentam características predominantemente amorfas tendem a sofrer biodegradação com maior facilidade. A desordem da fase amorfa facilita a difusão de gases e líquidos para o interior das cadeias poliuretânicas e, uma vez que esse tipo de material tende a apresentar volumes livres no seu interior e umidade, as reações de oxidação são facilitadas. Desta maneira, é fácil entender que polímeros com baixo grau de cristalinidade serão mais susceptíveis a oxidação do que polímeros com alto grau de cristalinidade [72].

3.5.2. Biodegradação de nanocompósitos poliméricos

A natureza das cargas adicionadas na matriz polimérica influencia os processos e as reações que ocorrem durante a biodegradação [72] e [83]. Nos

compósitos poliméricos pode ocorrer a biodegradação da matriz polimérica, do reforço ou do sistema como um todo. Na ausência de luz e à temperatura ambiente, a maioria dos polímeros é estável por longos períodos de tempo. No entanto, sob ação de luz a taxa de oxidação dos polímeros é acelerada e este efeito pode ser aumentado pela presença das cargas e suas impurezas [83].

Kundu *et al.* [84] preparou nanocompósitos de poliestireno(PS)/CaSO₄ (1, 3 e 5% de carga), por combinação dos métodos de mistura em solução e intercalação por fusão, e estudou a biodegradação desse material em películas. As películas ficaram por 28 dias imersas em solução aquosa de sais minerais basal e inoculadas com bactérias gran-positivas, *Rhodococcus pyridinivorans*. Entre as várias propriedades estudadas, a adição da carga teve influência na redução da massa molar ponderal média (M_w) do nanocompósito após a biodegradação, de acordo com a Figura 3.8, a presença da carga reduziu em até 20% a M_w . A viabilidade e a taxa de respiração bacteriana se deram acentuadamente nos nanocompósitos com 3 e 5% de CaSO₄ nos primeiros 14 dias, enquanto para o PS puro e com 1% de carga só houve atividade a partir do 9º dia.

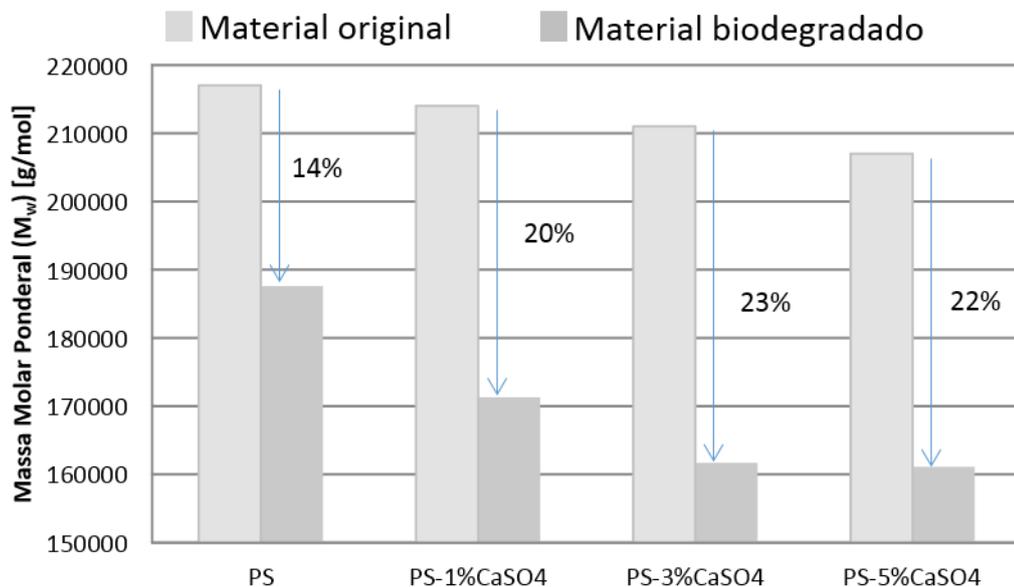


Figura 3.8. Valores da M_w dos nanocompósitos de PS/CaSO₄ com diferentes teores da carga e o polímero puro, antes e depois da biodegradação (Adaptado de [84]).

Os óxidos minerais, principalmente os de metais de transição, facilitam a biodegradação por processos químicos, principalmente reações de oxidação da matriz. E a umidade presente nestas cargas e no meio pode atuar em processos de biodegradação, pois propicia o crescimento de bactérias e fungos [72].

Um ponto importante a ser considerado na biodegradação de nanocompósitos poliméricos é a liberação das nanopartículas para o meio ambiente. Reilnders [85] levanta uma discussão sobre o lançamento de nanopartículas de SiO_2 e TiO_2 , composto considerado ambientalmente amigável, e a necessidade de avaliar o ciclo de vida completo do nanocompósito com esse tipo de carga. Segundo este autor, a inalação de nanopartículas de TiO_2 podem aumentar o risco de doença pulmonar e cardiovascular, se ingeridas pode levar a inflamação de vários órgãos, ex. intestino. Além disso, essas nanopartículas podem ser translocadas das vias nasais para o sistema nervoso central. Na natureza, o TiO_2 apresenta ecotoxicidade em água e solo. Na ausência de luz os dois tipos de partículas, TiO_2 e SiO_2 , reagem formando espécies de oxigênio reativo [85].

Dentro deste contexto, torna-se cada vez mais necessário estudo mais aprofundado sobre a ecotoxicidade e nanotoxicidade destes materiais nanocompósitos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os materiais utilizados para as sínteses das dispersões estão listados na Tabela 4.1 e foram adquiridos comercialmente e usados como recebidos.

Tabela 4.1. Produtos utilizados para síntese das DPUs.

Produto	Origem	Pureza (%)	Aplicação
Ácido dimetilol propiônico – DMPA	Perstorp	95 – 100	Emulsificante interno
N-metil pirrolidona – NMP	Tominco	99,8	Solvente para DMPA
Poliol poliéster linear – MM=1000g.mol ⁻¹ Func. 2	Bayer	-	Reagente precursor
Diisocianato de isoforona – IPDI	Bayer	99,5	Reagente precursor
Tolueno	Vetec	98	Solvente da resina precursora
N-dibutilamina – DBA	Vetec	-	Reagente para titulação indireta
Álcool isopropílico – IPA	Nokxeller	-	Solvente para titulação indireta
Indicador misto azul de bromo fenol	-	-	Indicador ácido
Ácido Clorídrico	Fmaia	-	Reagente para titulação indireta
Trietilamina – TEA	Vetec	99,5	Estabilizador de grupos NCO
Hidrazina – HD	Nokxeller	-	Extensor de cadeia
Água deionizada	-	-	Solvente para dispersão
Dióxido de titânio – TiO ₂	Nokxeller	90/10	Carga – Tam. Médio de 390 nm Rutilo/anatase
Dióxido de Titânio - "TiO ₂	Merck	98	Carga - Tam. Médio de 280 nm Rutilo
Sílica – SiO ₂	Nokxeller	-	Carga - aglomerados de 4,5µm Material amorfo

4.1. Preparação das dispersões

Baseado em estudos anteriores, nos quais se avaliou a influência do método de preparação, nesta pesquisa foi utilizada a metodologia de polimerização *in situ*. Esse método proporciona a melhor homogeneidade das partículas inorgânicas adicionadas a matriz PU [21].

A Figura 4.1 mostra o fluxograma reacional que descreve as etapas de síntese da dispersão aquosa de poliuretano pelo método do pré-polímero. A primeira etapa de síntese foi caracterizada pela formação do pré-polímero: em um reator de vidro, sob atmosfera de gás nitrogênio (N₂), foram misturados a solução de ácido dimetilol propiônico (DMPA) em n-metil pirrolidona (NMP), o poliálcool poliéster linear e o isoforona diisocianato (IPDI) (razão molar NCO/OH=1,7). O sistema foi mantido em uma faixa de temperatura de 80°C - 90°C, com agitação mecânica, por 1 hora. O teor residual de NCO livre foi monitorado através de titulação com N-dibutilamina (ASTM 2572) até aproximar-se de 5%. Uma vez alcançado o teor de NCO livre desejado, a temperatura do sistema foi diminuída e mantida a 60°C para adição da trietilamina (TEA), sob agitação mecânica por 15 minutos, para neutralização do DMPA.

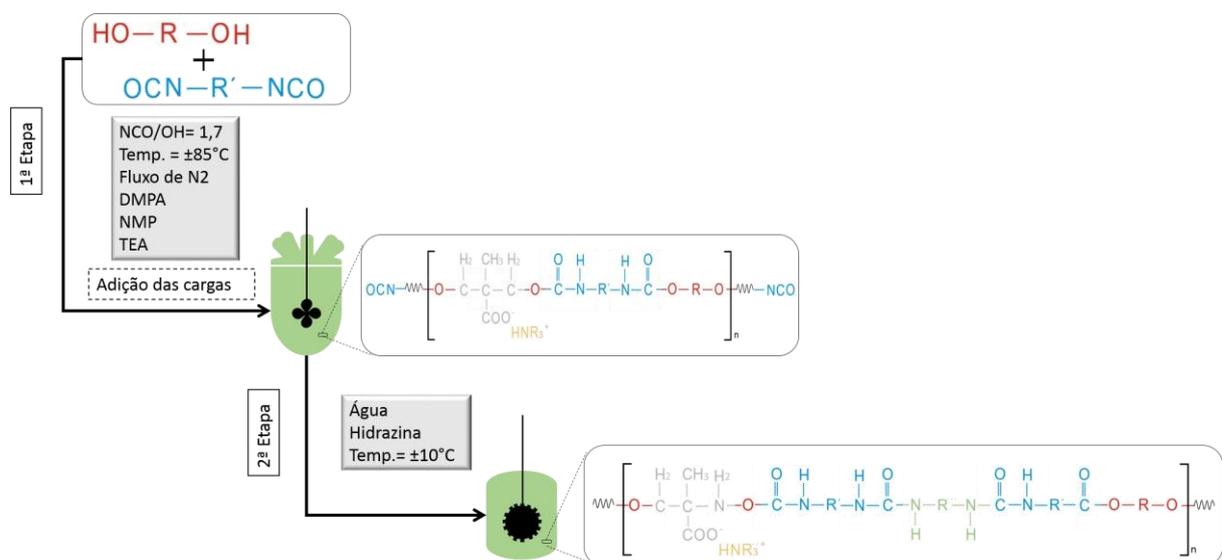


Figura 4.1. Fluxograma reacional para síntese de DPU.

A segunda etapa foi à dispersão do pré-polímero neutralizado numa mistura de água e extensor de cadeia (hidrazina – HD), sob agitação branda e faixa de temperatura de 10°C – 15°C por aproximadamente 20 min.

As cargas tanto das dispersões binárias (PU-SiO₂ e PU-TiO₂) quanto ternárias foram adicionadas na primeira etapa da síntese, junto aos reagentes iniciais (método *in situ*), no total de 1%*m/m* em relação à massa do pré-polímero. A Tabela 4.2 apresenta os diferentes compósitos sintetizados e relacionando-os com os tipos e quantidades de cargas adicionadas. A quantidade total de 1% de carga utilizada foi baseada em trabalhos anteriores do grupo, onde foram estudados diferentes quantidades e tipos de óxidos incorporados na matriz de PU e observou que com 1% se obtém uma adequada e homogênea distribuição da carga na matriz polimérica [21].

Tabela 4.2. Variação do tipo e do percentual de cargas adicionadas na dispersão.

Amostras	Quantidade de TiO ₂ (%)	Quantidade de SiO ₂ (%)
PU_puro	0	0
PU_TiO ₂	1	0
PU_SiO ₂	0	1
PU_M0,5	0,5	0,5
PU_M0,2	0,25	0,75
PU_M0,7	0,75	0,25

Os filmes dos compósitos (com espessuras entre 0,01 e 0,2mm) foram preparados pelo método *casting*, onde a dispersão polimérica foi espalhada sobre um substrato (películas de polietileno de baixa densidade) e, em seguida, o solvente foi eliminado por evaporação. Para o espalhamento uniforme foi utilizado um aplicador do tipo *Bird* de quatro faces com alturas variáveis (foram utilizadas as

faces de 100 μ m e 700 μ m). Depois de estendidos no substrato, o material foi mantido em condições controladas, T=25°C e Umidade relativa= 40%, de sete a quatorze dias para a secagem.

4.2. Técnicas de Caracterização

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens por MEV foram emitidas por modo de Elétrons secundários (SE) com resolução de 3,5nm em um equipamento JEOL modelo JSM6060, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CMEM) da UFRGS. E por modo de elétrons retro espalhados (BSE) em equipamento PHILIPS modelo XL30, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CMEM) da PUCRS, utilizando ouro para metalização das amostras. O tamanho médio das partículas foi calculado utilizando o software Image J, obtendo a média e o desvio padrão de um total de 22 medidas. Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessuras de aproximadamente 0,2mm.

4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas em equipamento Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer e a aquisição do espectro foi feita em modo de absorção na faixa de 4000 – 400cm⁻¹. Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessura de aproximadamente 0,01mm e para as cargas foram feitas pastilhas de brometo de potássio (KBr) com a razão carga:KBr de 0,1% para ambas as cargas.

4.2.3. Difração de Raio-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em um aparelho Bruker D8 Advanced, utilizando-se radiação K α do cobre (λ = 1,542 Å), tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2 θ de 3 a 70°, com passo de 0,02°/min e tempo de contagem de 0,2s, no Laboratório de Sedimentologia e Petrologia do Centro de Excelência em

Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC)/TECNO PUC. Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessuras de aproximadamente 0,2mm.

4.2.4. Medição de brilho

As medições de brilho foram realizadas nos filmes dos compósitos e do polímero puro com aparelho Novo-Gloss Lite da Rhodopoint Instruments em ângulo de 60° baseado na norma ASTM D523-14. Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessuras de aproximadamente 0,2mm.

4.2.5. Viscosidade Brookfield

As medidas de viscosidade dinâmica das dispersões produzidas foram realizadas em um viscosímetro Brookfield DV-II Prime, a 25°C, utilizando o spindle SC4-21 com velocidade de 100rpm.

4.2.6. Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica das dispersões produzidas foram realizadas em um condutivímetro DIGIMED modelo DM-32, com compensação de temperatura para 20°C.

4.2.7. Teor de sólidos

O teor de sólidos das dispersões foi determinado pelo método gravimétrico, onde se pesou, em balança analítica, três gramas da dispersão PU em uma fôrma de alumínio previamente tarada e seca. Essas amostras ficaram em estufa a 105°C até que apresentassem peso constante, aproximadamente 24h. A massa final foi relacionada à massa inicial e os valores percentuais foram obtidos multiplicando-se essas razões por 100.

4.2.8. Medidas de pH

As medidas de pH das dispersões produzidas foram realizadas a 25 °C em um equipamento DENVER Instruments modelo UB-10, com eletrodo combinado.

4.2.9. Análise de tamanho de partícula

A distribuição do tamanho de partículas e o tamanho médio de partícula das dispersões preparadas foram determinados a partir de análises realizadas no aparelho Dispersion Analyser LUMiSizer, a 25°C, em 3000rpm, utilizando célula quadrática de vidro 1x1cm. As amostras foram analisadas em triplicata e os resultados são apresentados em tamanho médio de partícula e sua variância.

4.2.10. Microscopia óptica (MO)

As imagens e vídeos por MO com ampliação de 10,20 e 40x foram emitidos por um microscópio BX50 (Olympus) com sistema de captura de imagem ISCapture Versão 2.2.1, software SCENON Technology CO. LTD. Disponível no Laboratório de Biologia Celular e Tecidual na Faculdade de Biociência da PUCRS.

4.2.11. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das amostras de filmes produzidos a partir das dispersões foi avaliado em um calorímetro, modelo Q20 da TA Instruments, entre -90°C e 200°C, com taxa de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio, sendo as temperaturas e entalpias determinadas a partir do segundo ciclo de aquecimento. Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessuras de aproximadamente 0,2mm e as análises foram feitas triplicata.

4.2.12. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de degradação térmica das amostras de filmes produzidos a partir das dispersões foram realizadas em uma termobalança, modelo Q600 da TA Instruments utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, da temperatura ambiente

até 600°C sob atmosfera de gás nitrogênio. Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessuras de aproximadamente 0,2mm e as análises foram feitas em duplicatas.

4.2.13. Análise Dinâmico- Mecânica (DMA)

O ensaio de tensão-deformação foi realizado em um analisador dinâmico-mecânico, modelo Q800 da TA Instruments seguindo a norma técnica ASTM D822 e em máquina universal da LLOYD INSTRUMENTS, modelo LR5K Plus, com célula de força de 500N para o ensaio de tração. Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessuras de aproximadamente 0,2mm e o ensaio foi feito em quintuplicata.

4.2.14. Degradação dos Compósitos

O ensaio de degradação em solo foi feito baseado na norma ASTM D6868, onde os corpos de prova (filmes dos compósitos com dimensões de 2x2x0,3cm) foram enterrados em solos com controle de pH. Após os tempos pré-determinados (60, 120 e 180 dias) essas amostras foram retiradas, secas e armazenadas em dessecador e guardadas em local isolado de luz e à temperatura ambiente. As amostras antes e após os ensaios de degradação foram avaliadas em função das propriedades térmicas e morfológicas e o pH do solo foi novamente medido. A Figura 4.2 demonstra o fluxograma do processo que as amostras passaram para o ensaio de degradação em solo.



Figura 4.2. Fluxograma do processo para degradação dos compósitos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foram adicionados três tipos de cargas diferentes nas dispersões aquosas de poliuretano para preparação dos compósitos: TiO_2 na fase cristalina rutilo com cerca de 10% de anatase (TiO_2 _1), TiO_2 na fase cristalina rutilo com traços de anatase (TiO_2 _2) e SiO_2 amorfa (SiO_2), todas comerciais.

A apresentação e discussão dos resultados são divididas em três partes, onde a primeira parte apresenta as dispersões ternárias e suas características e compara com as respectivas dispersões binárias e a dispersão de PU_puro. A segunda parte compreende as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas dos compósitos preparados a partir das dispersões e, a última etapa é o estudo da degradação em solo destes compósitos.

5.1. Dispersões Aquosas de Poliuretano- SiO_2 - TiO_2

Na Tabela 5.1 são apresentados os dados físico-químicos, o tamanho médio de partículas e a variância desses tamanhos para as dispersões sintetizadas (ternárias, binárias e PU puro). Todas as dispersões apresentaram valores próximos entre si para as propriedades físico-químicas, evidenciando que a adição de 1% das cargas individualmente (dispersões binárias PU- SiO_2 e PU- TiO_2) e da mistura em diferentes proporções (dispersões ternárias PU- SiO_2 - TiO_2) não altera os aspectos físico-químicos da dispersão pura. O pH das DPU sintetizadas ficou entre 7–8,5, dentro da faixa requerida (7 a 9) para manter a estabilidade das partículas nas dispersões [41]. O teor de sólidos de todas as dispersões foi semelhante, assim como a viscosidade que, como é característica desse tipo de material, foi baixa. Essa proximidade na viscosidade das amostras, apesar da diferença no tamanho de partícula, pode ser associada à carga na superfície das partículas inorgânicas que altera a atração/repulsão iônica do meio. Pois Flickinger *et al.* (1999), *apud* [41],

afirma que a variação da força iônica nas DPU pode alterar o grau de deformidade das partículas da dispersão [86]. Além disso, a literatura mostra que teores de sólidos abaixo de 40% influem pouco na viscosidade das dispersões aquosas de poliuretano [41].

Tabela 5.1. Dados físico-químicos e tamanhos de partícula das dispersões sintetizadas.

Amostras	Tam. Médio de Partícula (nm)	Variância do Tam. Médio (nm)	pH	Viscosidade (mPa.s)	Teor de sólidos (%)	Condutividade (mS/cm)
PU_puro	80	128	7,87	20	37	2,12
Dispersões Binárias						
PU_SiO ₂	78	38	8,55	9	36	2,22
PU_TiO ₂ _1	459	208	7,88	12	35	2,26
PU_TiO ₂ _2	86	28	7,55	14	36	1,68
Dispersões Ternárias						
M0,2_TiO ₂ _1	77	45	7,87	10	34	2,39
M0,5_TiO ₂ _1	78	30	7,57	14	34	2,49
M0,7_TiO ₂ _1	85	156	7,71	10	34	2,32
M0,2_TiO ₂ _2	615	251	7,71	12	36	1,98
M0,5_TiO ₂ _2	635	210	8,35	20	35	2,45
M0,7_TiO ₂ _2	466	115	7,75	14	34	1,59

As dispersões apresentaram tamanho médio de partículas variado. Os sistemas ternários com adição das partículas de TiO₂_1 apresentaram tamanhos médios de partículas próximos ao PU_puro, apesar de o sistema binário dessa partícula obter tamanho médio maior. Já para as partículas de TiO₂_2 o comportamento foi inverso, os sistemas ternários apresentaram o tamanho médio das micelas maiores que seus respectivos sistemas binários e o PU_puro. Para entender essa diferença foi analisada por MEV a morfologia das cargas puras e as micrografias são apresentadas na figura 5.1. Os três tipos de partículas possuem forma geométrica esférica e, apesar dos aglomerados com tamanho médio de 4,5µm, as partículas de SiO₂ além de serem porosas são menores que os dois TiO₂

utilizados, 380nm e 280nm, respectivamente TiO_2_1 e TiO_2_2 , porém devido a limitações de equipamento não foi possível medir o tamanho médio dessas partículas aglomeradas de SiO_2 . Além do tamanho médio, os dois TiO_2 possuem diferença na estrutura cristalina que apesar de serem predominantemente rutilo, o TiO_2_1 possui 10% de cristais de anatase na sua estrutura, enquanto que TiO_2_2 possui apenas traços desta fase cristalina.

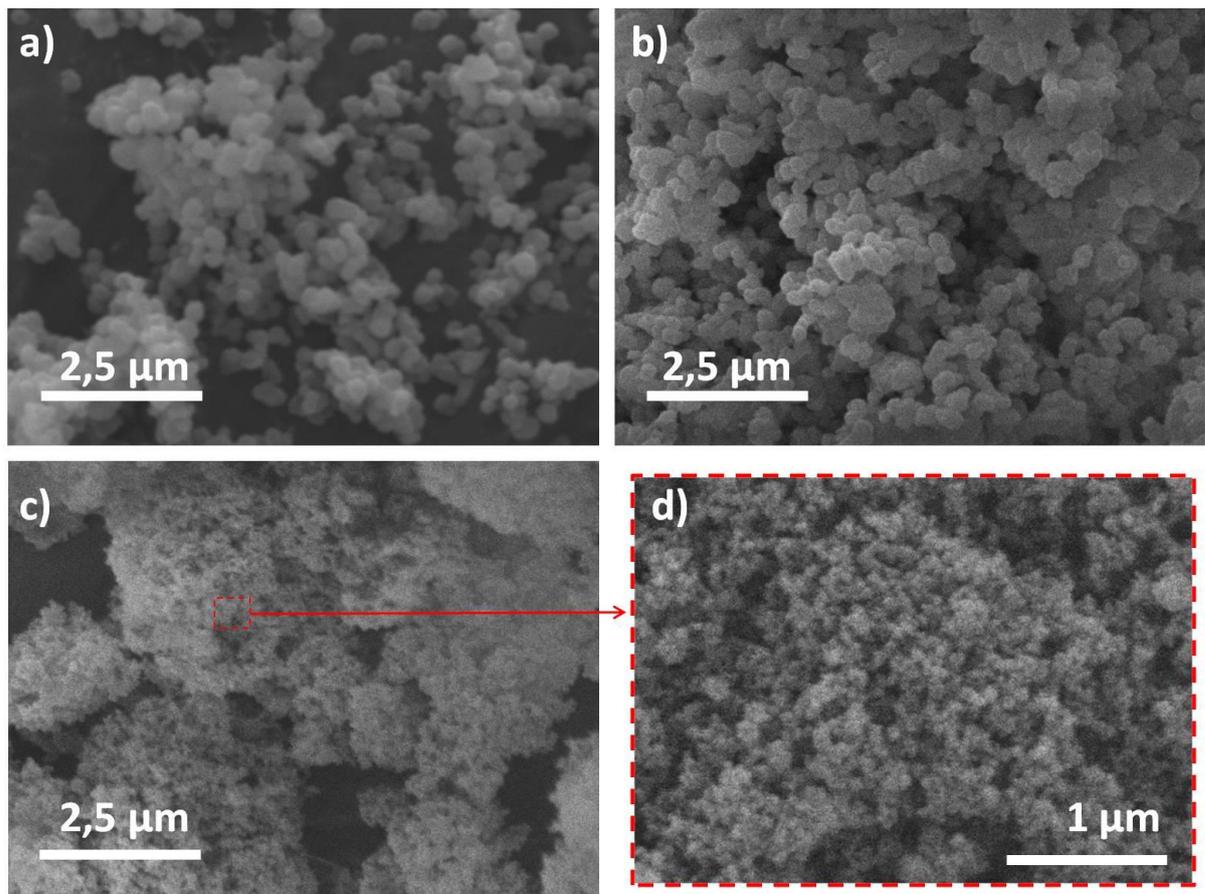


Figura 5.1. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para as cargas puras (a) TiO_2_1 (rutilo com 10% de anatase), (b) TiO_2_2 (rutilo com traço de anatase) e (c) SiO_2 (amorfa).

O tamanho das partículas de TiO_2 influenciaram na formação das micelas independente do teor da carga, a presença de cristais anatase no TiO_2_1 parece limitar a quantidade de interações no sistema, apesar de a estrutura menos compactada (ver Figura 3.6) aumentar a quantidade de grupos OH disponíveis na superfície [50]. As distribuições do tamanho médio de partículas das dispersões ternárias com relação 1:1 das cargas estão apresentadas na Figura 5.2. Ambas as dispersões ternárias, M0,5_TiO_2_1 e M0,5_TiO_2_2 , apresentaram dispersões

bimodais com dois tamanhos de partículas primordiais com valores médio de 65nm e 108nm para M0,5_TiO₂_1 e 265nm e 656nm para M0,5_TiO₂_2.

O aumento do tamanho das micelas nos compósitos ternários com TiO₂_2 pode ser influenciado pela forma como as duas cargas adicionadas se organizam, pois com a sinergia resultante da mistura das cargas na mesma dispersão, é possível supor que algumas micelas podem ter se formado em volta de partículas de TiO₂ e outras em SiO₂. Outra maneira de organização proposta é da deposição de um dos óxidos sobre a superfície do outro, como ocorre quando são tratados termicamente [39]. Como discutido para partículas de alumina e sílica (sessão 3.3.2), a redução do tamanho de partículas em um sistema ternário pode ocorrer pelo cisalhamento que uma partícula provoca à outra e/ou pela característica de obstáculo que ambas proporcionam, seja diminuindo a interação carga1-carga1 ou aumentando a interação carga1-carga2 e, conseqüentemente variando a compatibilidade com o polímero [27].

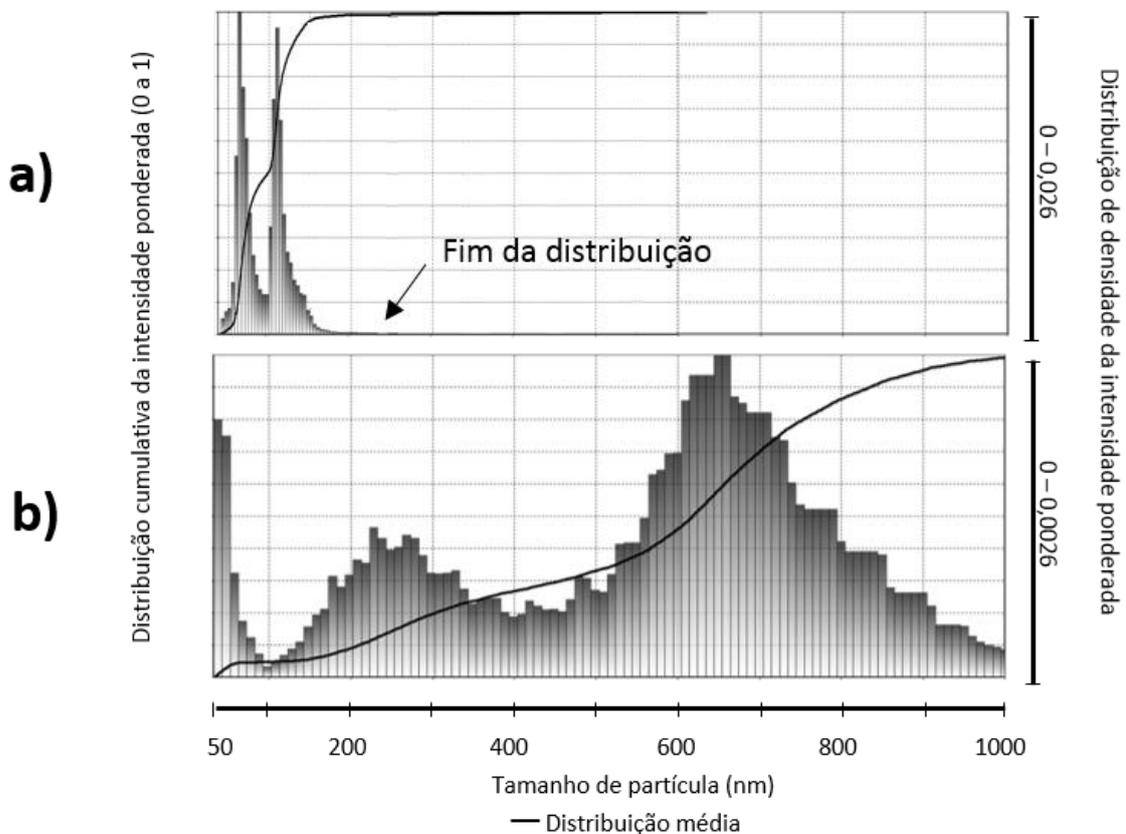


Figura 5.2. Curvas de distribuição do tamanho das partículas das dispersões (a) M0,5_TiO₂_1 e (b) M0,5_TiO₂_2.

Para as dispersões binárias, a adição de 1% de SiO₂ e TiO_{2_2} pouco influenciou no tamanho médio das micelas em relação ao polímero puro. A pequena dispersão em relação aos valores médios de tamanho de partículas é evidenciada pelos pequenos valores de variância na distribuição dos tamanhos de partículas (Fig. 5.3). Estes resultados estão associados à boa dispersão das cargas nos reagentes precursores do polímero, uma vez que fornecido calor para reação essas partículas se tornaram pontos de iniciação da formação das micelas. A hipótese é que o polímero se formou ao redor das partículas, que por serem isotrópicas, expandiram o calor igualmente para todas as direções e geraram micelas uniformes durante o processo de polimerização. Ao ocorrer à extensão de cadeias em temperaturas sub-ambiente ($\pm 13^\circ\text{C}$), as partículas continuaram sendo pontos de calor que delimitavam o processo de extensão de cadeia. As micelas formadas na dispersão com TiO_{2_1} apresentaram tamanhos maiores (Figura 5.3b), o que pode ser relacionado com o maior tamanho médio desta carga (TiO_{2_1}= 380 nm) em relação às outras (TiO_{2_2}= 280nm). Outro fator que pode ter influenciado este aumento das micelas com partículas de TiO₂ é a formação de espécies alcóxidos entre o DMPA e as cargas, como descrito na literatura [87].

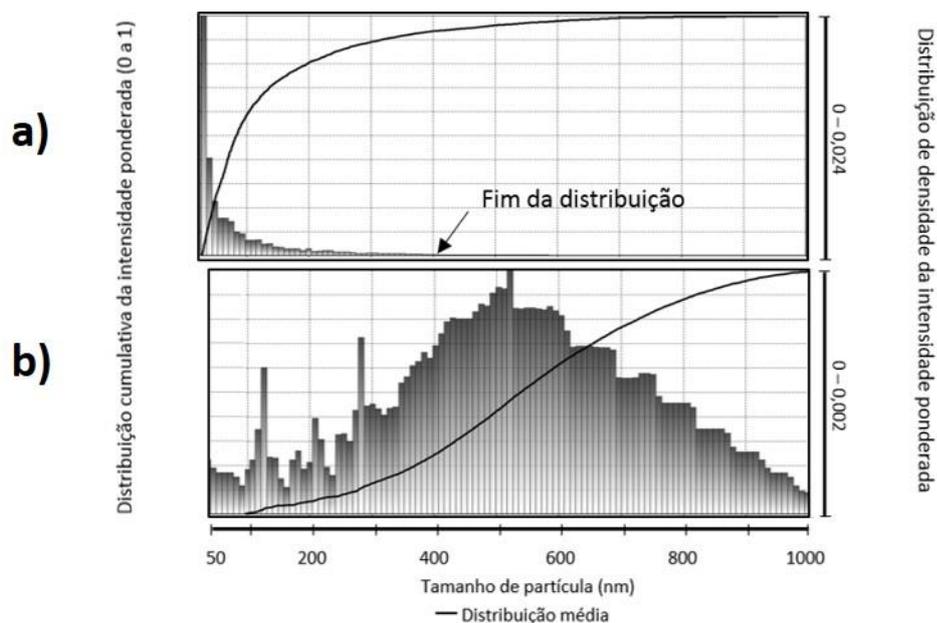


Figura 5.3. Curvas de distribuição do tamanho das partículas das dispersões (a) PU_puro, (b) PU_TiO_{2_1}, (c) PU_SiO₂ e (d) PU_TiO_{2_2}.

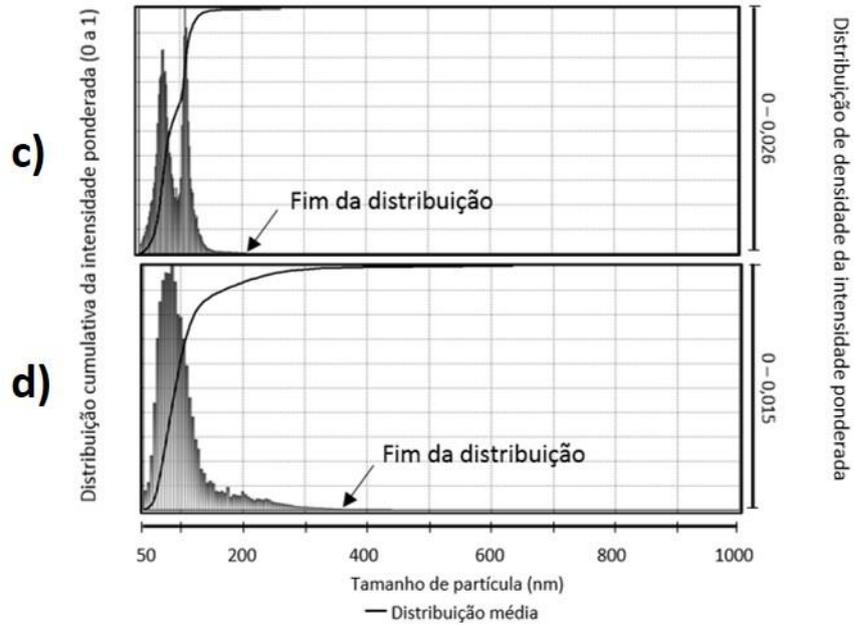


Figura 5.3. Continuação: Curvas de distribuição do tamanho das partículas das dispersões (a) PU_puro, (b) PU_TiO₂_1, (c) PU_SiO₂ e (d) PU_TiO₂_2.

As imagens de microscopia ótica das dispersões, Figura 5.4, mostram que as partículas de TiO₂_2 não tendem a formar grandes aglomerados e não facilitam a formação de bolhas na dispersão binária PU_TiO₂_2 (Figura 5.4b). Já quando adicionado as partículas de SiO₂, a dispersão PU_SiO₂ (Figura 5.4c) não fica tão translúcida, aumenta a quantidade de bolhas no sistema aquoso além de apresentar aglomeração das partículas.

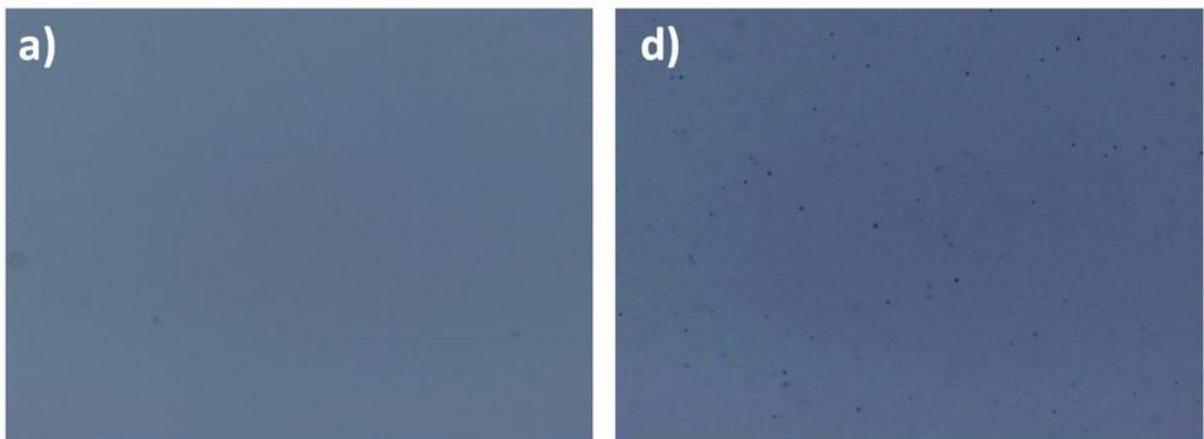


Figura 5.4. Micrografias ótica das dispersões com ampliação de 20x. (a) PU-puro, (b) PU_TiO₂_2, (c) PU_SiO₂, (d) M0,2_TiO₂_2, (e) M0,5_TiO₂_2, (f) M0,7_TiO₂_2.

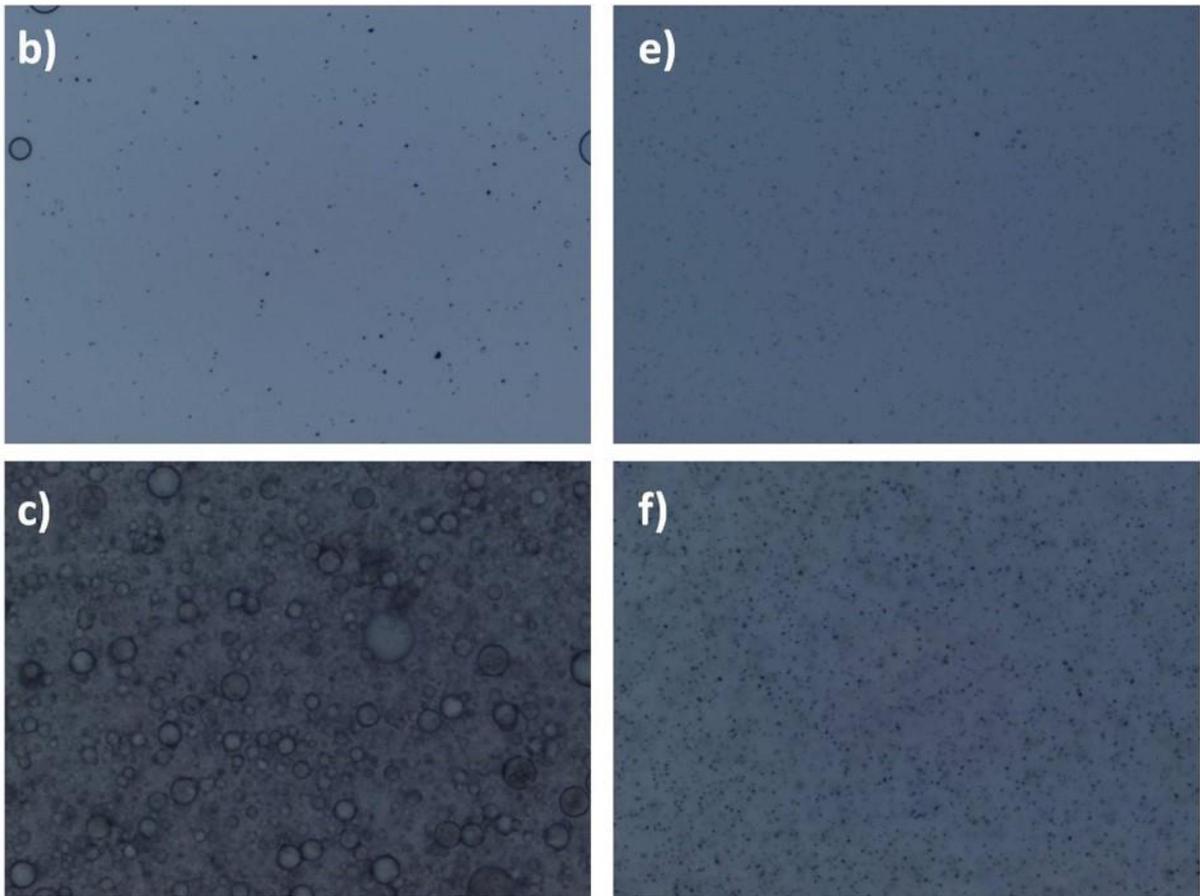


Figura 5.4. Continuação: Micrografias ótica das dispersões com ampliação de 20x. (a) PU-puro, (b) PU_TiO₂_2, (c) PU_SiO₂, (d) M0,2_TiO₂_2, (e) M0,5_TiO₂_2, (f) M0,7_TiO₂_2.

Para as dispersões ternárias, as imagens de MO (Figura 5.4 d-f) apresentam semelhança com o sistema binário PU_TiO₂_2, essa mesma semelhança foi detectada nos aspectos visuais durante a síntese. Com o aumento da quantidade de TiO₂_2, as dispersões ternárias apresentaram maior quantidade de partículas suspensas. No entanto, ao comparar com a dispersão binária de TiO₂_2, as partículas parecem dispersar melhor e com menor diâmetro. Aparentemente não há bolhas suspensas em nenhuma das dispersões ternárias, mesmo o com maior teor de SiO₂, ou seja, a forma como essas duas cargas se organizam parece agregar compatibilidade com o meio e nos dá a entender que as partículas de TiO₂ parecem ter sido suportadas na superfície da sílica. Yang *et al.* [39] em seu estudo de compósitos de PU na forma de microesferas com multicamadas mostrou que uma fina camada de partículas de TiO₂ ficaram depositadas na superfície da SiO₂ (Figura 5.5) após tratamento térmico de micropartículas de sílica em solução de tetrabutyl titanato.

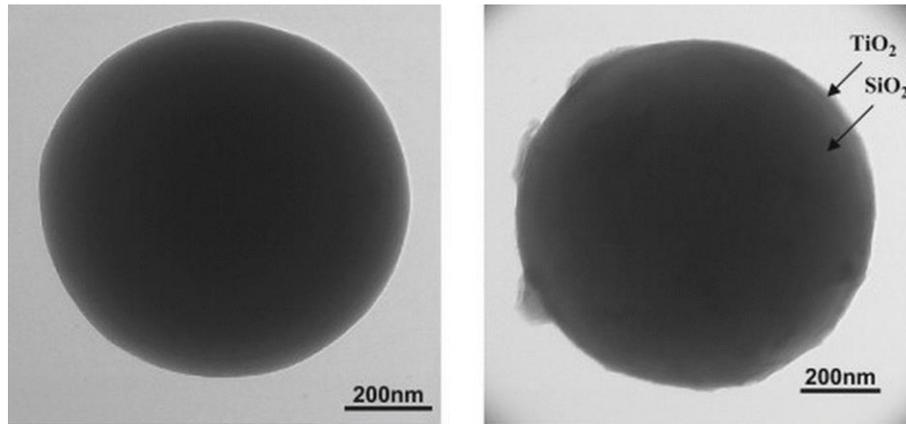


Figura 5.5. Imagens por TEM de microsferas de (a) SiO_2 e (b) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [39].

5.2. Compósitos Poliuretano- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

As características dos compósitos foram avaliadas a partir dos filmes preparados com as dispersões aquosas, uma vez que a proposta de aplicação desse material é como revestimento. A Figura 5.6 destaca o aspecto visual dos filmes e a mudança na opacidade do filme poliuretânico com a adição das cargas. O nanocompósito com 1% de TiO_2 apresenta a maior variação, por isso o TiO_2 é usado como pigmento em tintas de cor clara [62]. O nanocompósito com SiO_2 é levemente turvo se comparado ao PU_puro e os compósitos ternários não apresentam mudança significativa na opacidade entre eles, independente do teor das cargas.

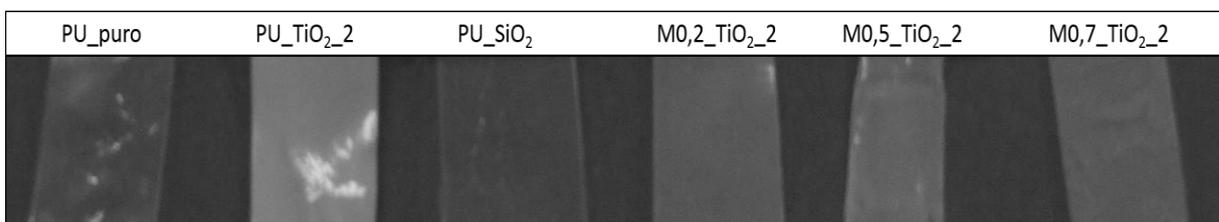


Figura 5.6. Fotografia digital de filmes dos compósitos. (a) PU_puro, (b) PU_ TiO_2 , (c) PU_ SiO_2 , (d) M0,2, (e) M0,5, (f) M0,7.

A opacidade de todos os compósitos contendo TiO_2 já era esperada, uma vez que essa partícula possui alto índice de refração para TiO_2 na fase rutilo ($n = 2,73$). O que ocorre é a menor penetração da luz incidente no material devido aos desvios

gerados pelas partículas com alto índice de refração fazendo com que os raios de luz viajem lentamente entre essas partículas [88]. Já as partículas de sílica possuem índice de refração baixo ($\eta=1,45$), o que permite a passagem da luz pelo material com menores desvios produzindo assim um material mais translúcido[88].

Além da opacidade adquirida pelos compósitos ternários, foi avaliado o aspecto de brilho dos filmes produzidos. A unidade de brilho (UB) dos filmes compósitos PU-SiO₂-TiO₂ (M0,2_TiO_{2_2}; M0,5_TiO_{2_2}; M0,7_TiO_{2_2}) teve uma diminuição em relação ao padrão (Figura 5.7). Apesar da opacidade adquirida pela adição das partículas de TiO_{2_2}, o compósito binário PU/TiO_{2_2} não apresenta perda de brilho do filme quando comparada ao poliuretano puro. No entanto, a adição de SiO₂ proporcionou maior reflexão da luz no polímero aumentando o brilho do filme polimérico. É interessante verificar que ao adicionar os dois tipos de partículas nos compósitos, independente do teor entre as cargas, o brilho foi reduzido, provavelmente a diferença dos índices de refração dos três materiais – PU, SiO₂ e TiO₂ – dificultou a penetração da luz incidente devido ao aumento na quantidade de desvios proporcionado pelas diferentes interfaces e conseqüentemente diminuiu a reflexão dessa luz. Por outro lado, este resultado de diminuição do brilho nos compósitos ternários é outro indício da sinergia entre as cargas TiO₂ e SiO₂. Bem como, a forma em que elas estão arranjadas, ou seja, a incorporação, pelo menos em parte, das partículas de TiO₂ sobre as partículas de SiO₂.

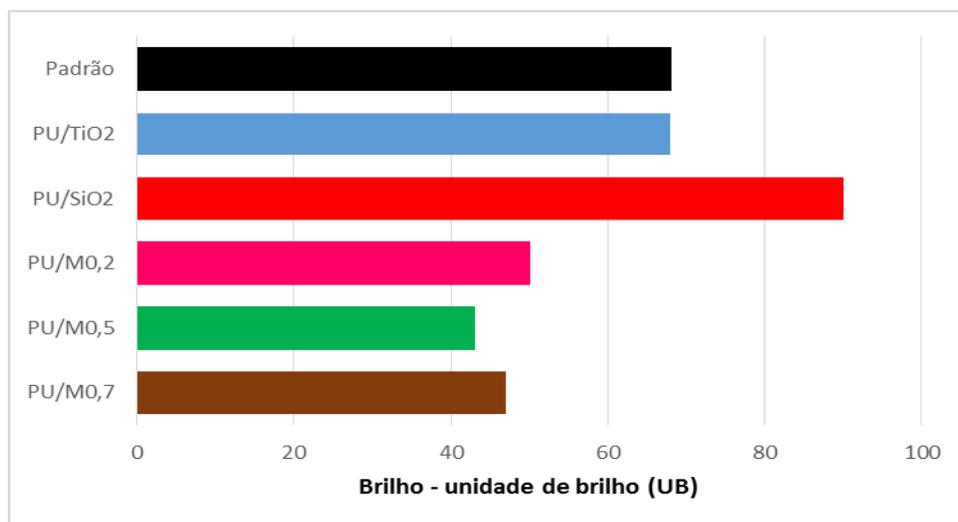


Figura 5.7. Gráfico da unidade de brilho medida dos filmes dos compósitos e do PU-puro.

Através das micrografias por MEV apresentadas na Figura 5.8, foi avaliado a superfície dos filmes dos compósitos ternários e comparados com os binários. Enquanto o PU_puro apresentou uma superfície lisa e densa os compósitos ternários apresentam entrelaçamento irregular de fendas muito finas que variam de acordo com as diferentes proporções das cargas. No entanto, a amostra M0,5_TiO₂_2 (Figura 5.8d) não apresenta regularidade em relação a disposição e a espessura das fendas como nas amostras M0,2_TiO₂_2 e M0,7_TiO₂_2. As diferenças nas fissuras da amostra M0,5_TiO₂_2 em comparação aos outros compósitos ternários podem ser associadas a conformação final das partículas de TiO₂ e SiO₂ no filme. Pode-se notar que a Figura 5.8(c), M0,2, apresenta maior densidade de fendas, diferente de M0,7 que parece ter fendas mais espalhadas.

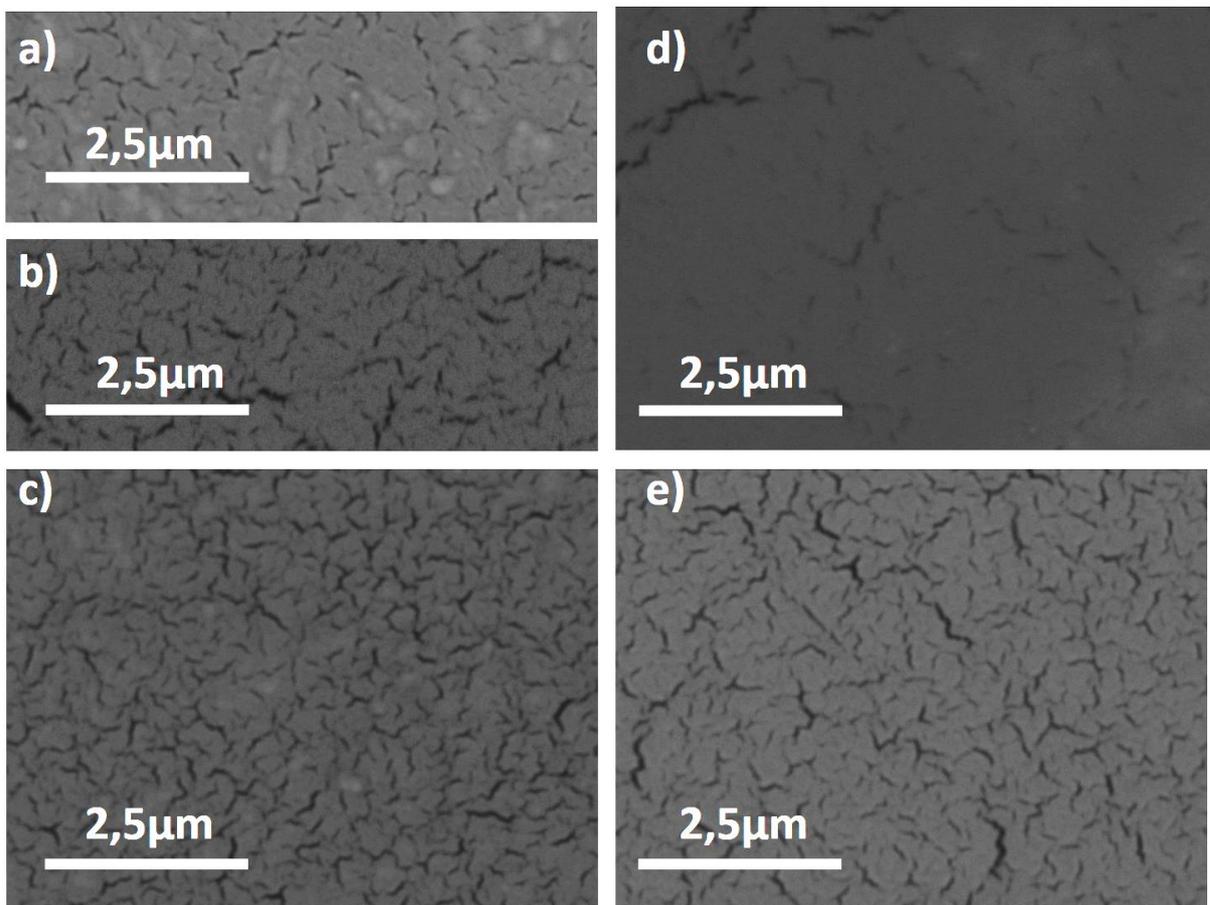


Figura 5.8. Micrografias no modo BSE com ampliação de 32000x da superfície dos compósitos. (a) PU_TiO₂, (b) PU_SiO₂, (c) M0,2, (d), M0,5, (e) M0,7.

A seção transversal dos filmes também foi avaliada por MEV no modo de elétrons retro espalhados (BSE) para analisar a dispersão da carga no compósito,

uma vez que, pelas imagens de MEV das superfícies não foi possível identificar com nitidez as partículas inorgânicas. Na fratura das amostras PU_TiO₂_2, M0,2_TiO₂_2, M0,5_TiO₂_2 e M0,7_TiO₂_2 (Figuras 5.9a, 5.9c, 5.9d e 5.9e, respectivamente) são encontrados poucos aglomerados que podem ser concentração de partículas de TiO₂_2, já que para o compósito PU_SiO₂ não aparecem. Além disso, as amostras fraturadas destes compósitos apresentaram rugosidade quando comparada com a amostra fraturada de PU puro indicando o efeito das cargas sobre a matriz polimérica como descrito na literatura [43].

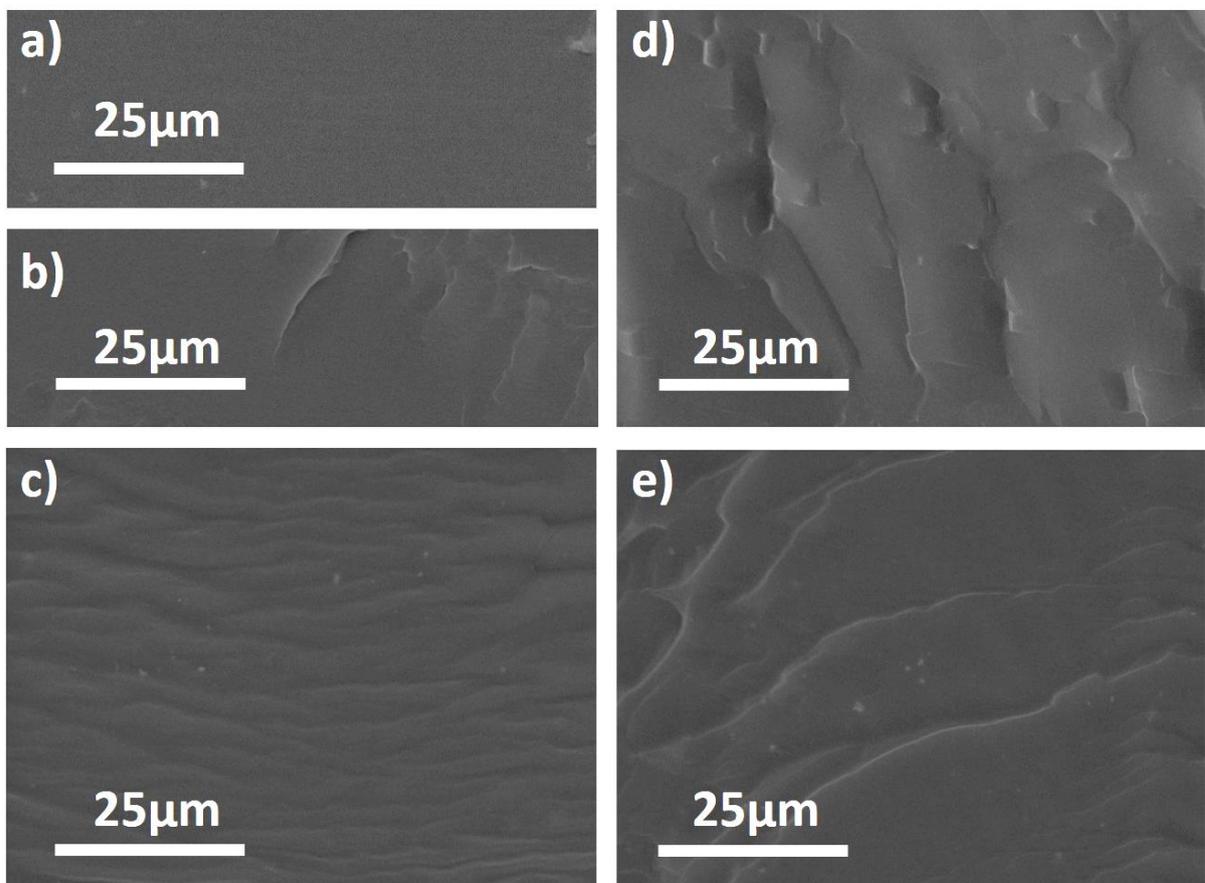


Figura 5.9. Micrografias (BSE) com ampliação de 3000x da fratura dos compósitos. (a) PU_TiO₂_2, (b) PU_SiO₂, (c) M0,2_TiO₂_2, (d), M0,5_TiO₂_2, (e) M0,7_TiO₂_2.

A Figura 5.10 apresenta os espectros de infravermelho de todos os compósitos e do PU puro. Pode-se observar que os compósitos ternários apresentam as bandas características de poliuretano: 3344 cm⁻¹ (estiramento simétrico N–H de uretano), 1733 cm⁻¹ (estiramento simétrico C=O de uretano), 1534 cm⁻¹ (estiramento simétrico C≡N e deformação N–H), 1244 cm⁻¹ (estiramento CO–O) e 1056 cm⁻¹ (estiramento

simétrico N–CO–O e estiramento simétrico C–O–C), conforme descrito na literatura [41].

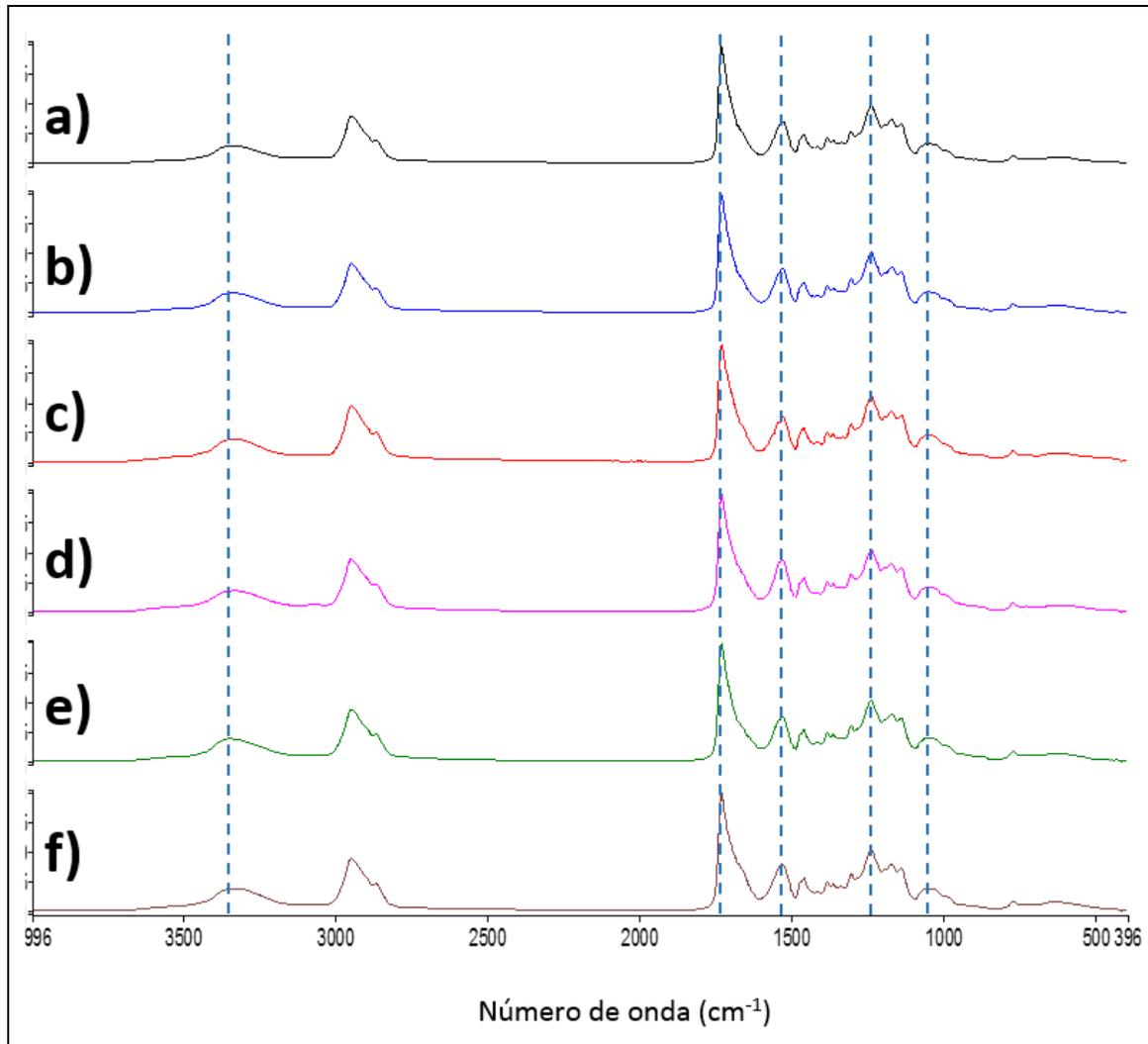


Figura 5.10. Espectros de FTIR obtidos para as amostras: (a)PU_puro, (b)PU_TiO₂, (c)PU_SiO₂ (d)M0,2, (e)M0,5 e (f)M0,7.

A literatura mostra que a adição de óxidos metálicos em matriz poliuretânica interfere na intensidade de absorção e no deslocamento das bandas características do polímero na faixa de 3500-3000 cm⁻¹ e 18000-1600 cm⁻¹ [8], [21] e [62]. Os espectros de IV na região de absorção dos grupos N-H e C=O (3344 cm⁻¹ e 1733 cm⁻¹, respectivamente) de todas as amostras (Figura 5.11) mostram que houve o deslocamento dessas bandas, devido à interação das cargas com a matriz. Na banda característica da ligação C=O (Figura 5.11b e 5.11c), houve um deslocamento da mesma atribuído a interação entre os segmentos C=O e as

hidroxilas das cargas [21], [44], [61] e [89]. O aumento da intensidade e alargamento da banda na região de 3800-3100 cm^{-1} é relacionado aos grupos OH livres na superfície das cargas [37], característica oposta ao encontrado por [21] e [62].

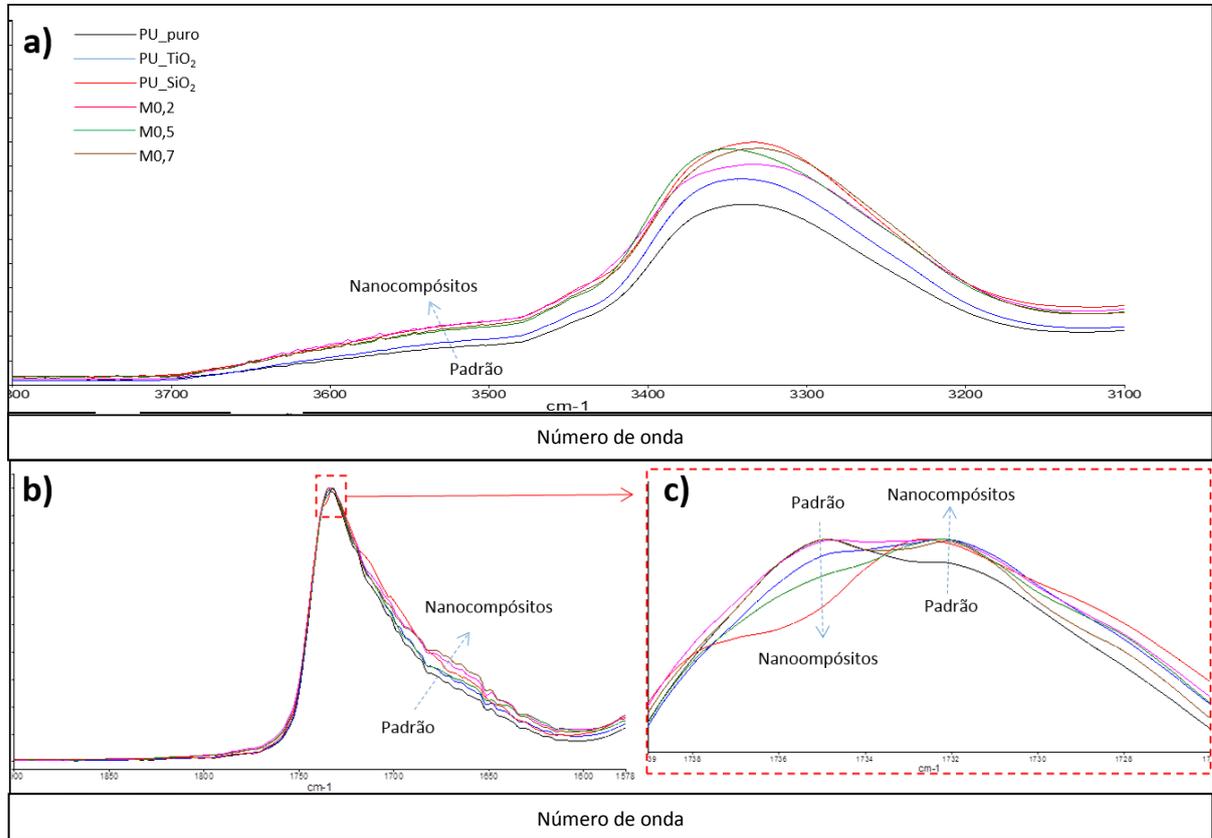


Figura 5.11. Espectros de FTIR obtidos para as amostras nas regiões de absorção: (a) 3800-3100 cm^{-1} – NH e OH e (b)18000-1600 cm^{-1} e (c)1740-1720 cm^{-1} , ambas de C=O livre.

Os espectros de infravermelho das cargas puras são apresentados na Figura 5.12. Para os dois óxidos as bandas em 3400 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} são associadas aos grupos hidroxilas presentes na superfície dessas partículas. O espectro de IV do TiO₂ (Figura 5.12a) apresenta uma banda larga e intensa de 800 a 500 cm^{-1} característica de vibrações de estiramento Ti–O–Ti. Já o espectro da SiO₂ (Figura 5.12b) apresenta uma banda intensa em torno de 1100 cm^{-1} , característica de estiramento assimétrico Si–O–Si, outra banda em 960 cm^{-1} , deformação angular Si–OH livre, outra em 800 cm^{-1} , estiramento simétrico de anel tetraédrico SiO₄, e uma última banda em 470 cm^{-1} correspondente a vibração O–Si–O. As atribuições características dos espectros das partículas de TiO₂ e SiO₂ usadas neste trabalho estão de acordo com as descritas na literatura [32], [39], [57] e [62]. Para confirmar que as bandas características de OH retrata a concentração de hidroxilas na

superfície das cargas esses espectros tiveram como background uma pastilha de KBr com a mesma massa para todas as pastilhas e mesma proporção KBr/Carga para as duas cargas.

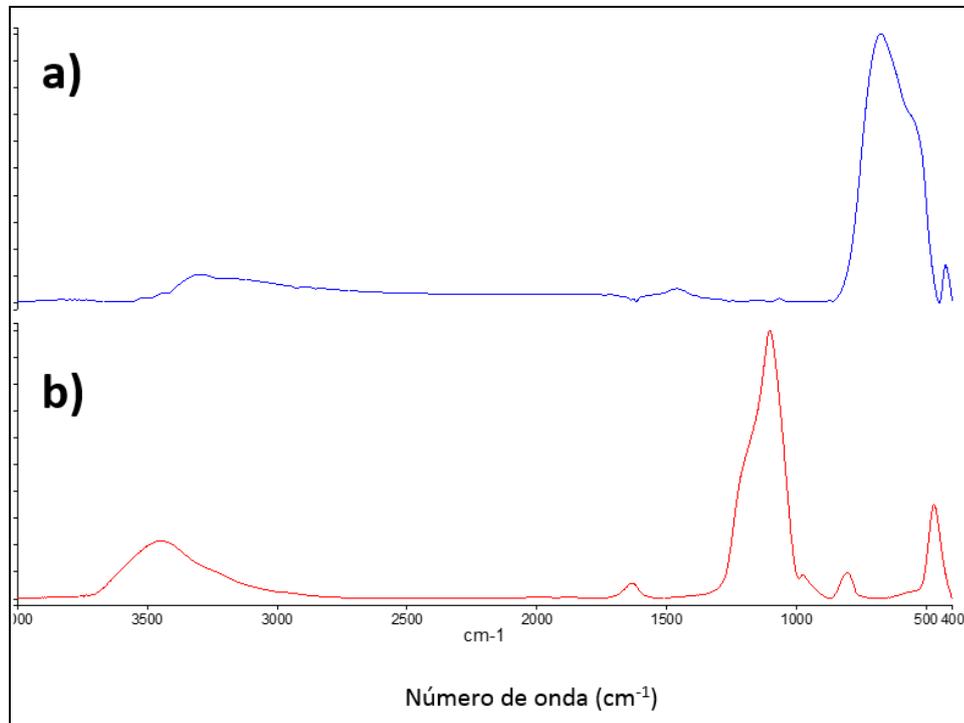


Figura 5.12. Espectros de FTIR obtidos para as cargas puras: (a) TiO_2 e (b) SiO_2 .

Também foi avaliado a relação entre áreas de bandas características do PU e da carga de TiO_2 , a fim de mostrar que as modificações nos espectros de IV dos compósitos ternários anteriormente não foram efeito de concentração de amostra, mas sim da real incorporação de diferentes teores de TiO_2 na matriz do poliuretano. A Figura 5.13 apresenta a relação entre as áreas A_{630}/A_{1732} , onde 630 cm^{-1} corresponde a vibração de estiramento Ti-O-Ti [62] e 1732 cm^{-1} corresponde a vibração do grupo C=O de uretano. Os compósitos ternários apresentaram aumento na relação das áreas em comparação ao polímero puro, evidenciando assim a presença das cargas nos filmes e, sobretudo da adição da carga TiO_2 .

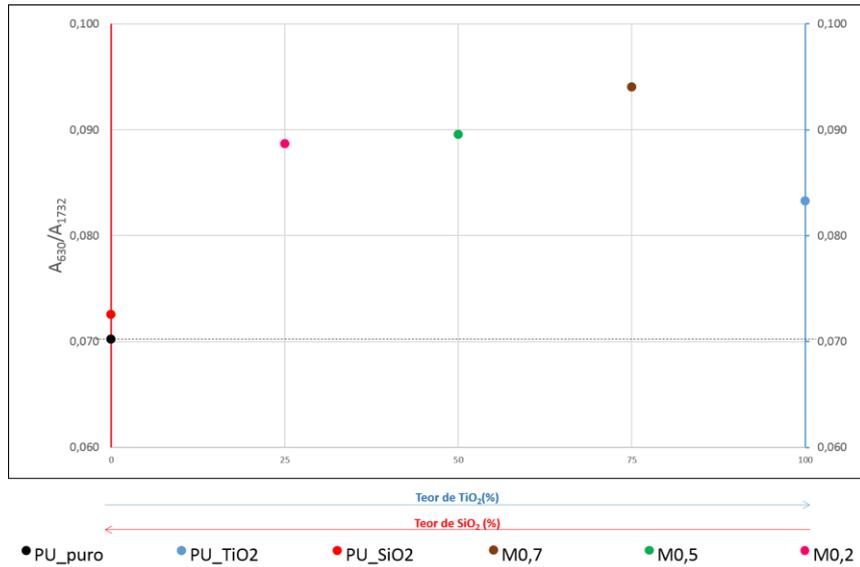


Figura 5.13. Relação das áreas A_{630}/A_{1732} de todos os compósitos e do PU_puro.

A Figura 5.14 apresenta as análises de DRX das cargas inorgânicas puras (TiO_2 _1, TiO_2 _2 e SiO_2). Para os dois óxidos de titânio o pico em $2\theta=27,5^\circ$ é característico da fase cristalina rutilo, predominante nas duas cargas, sendo que na Figura 5.14(a) a duplicação dos picos e o ruído na região de $2\theta=25^\circ$ são característicos dos cristais anatase desse óxido [36]. O difratograma da SiO_2 , Figura 5.14(c) apresenta um pico largo em torno de $2\theta=22^\circ$ e de baixa intensidade que caracteriza material amorfo [39].

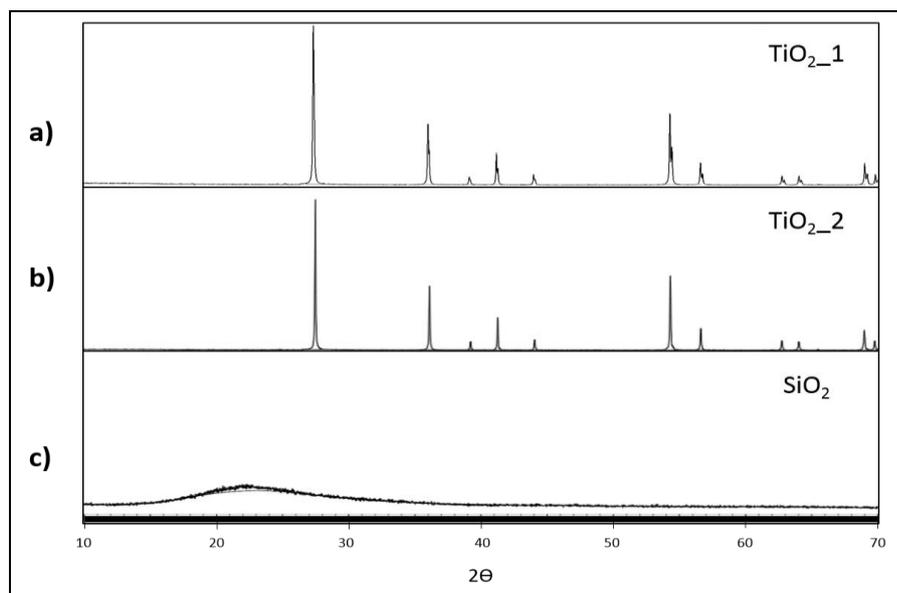


Figura 5.14. Difratogramas das cargas inorgânicas (a) TiO_2 _1, (b) TiO_2 _2 e (c) SiO_2 .

Os difratogramas dos compósitos ternários (M0,2_TiO₂_2, M0,5_TiO₂_2, M0,7_TiO₂_2), compósitos binários (PU_SiO₂, PU_TiO₂_2) e do PU puro estão representados na Figura 5.15. O PU puro apresenta um pico em torno de $2\theta=20^\circ$ correspondente a sua estrutura amorfa, de acordo com a literatura[39] e [61]. Porém nos compósitos binários e ternários este sinal desloca-se para $2\theta \cong 18,5^\circ$ indicando a interação das cargas com a matriz polimérica. O deslocamento deste pico assim como a diminuição de intensidade dele foi relatado por Yang *et al* [61] ao sintetizar, pelo processo de mistura em solução, compósitos de PU base água com diferentes teores de sílica coloidal. Os difratogramas dos compósitos ternários apresentam os principais sinais atribuídos a fase rutilo das partículas de TiO₂_2, onde o aumento da intensidade destes sinais é atribuído ao aumento do teor dessa carga nos compósitos ternários.

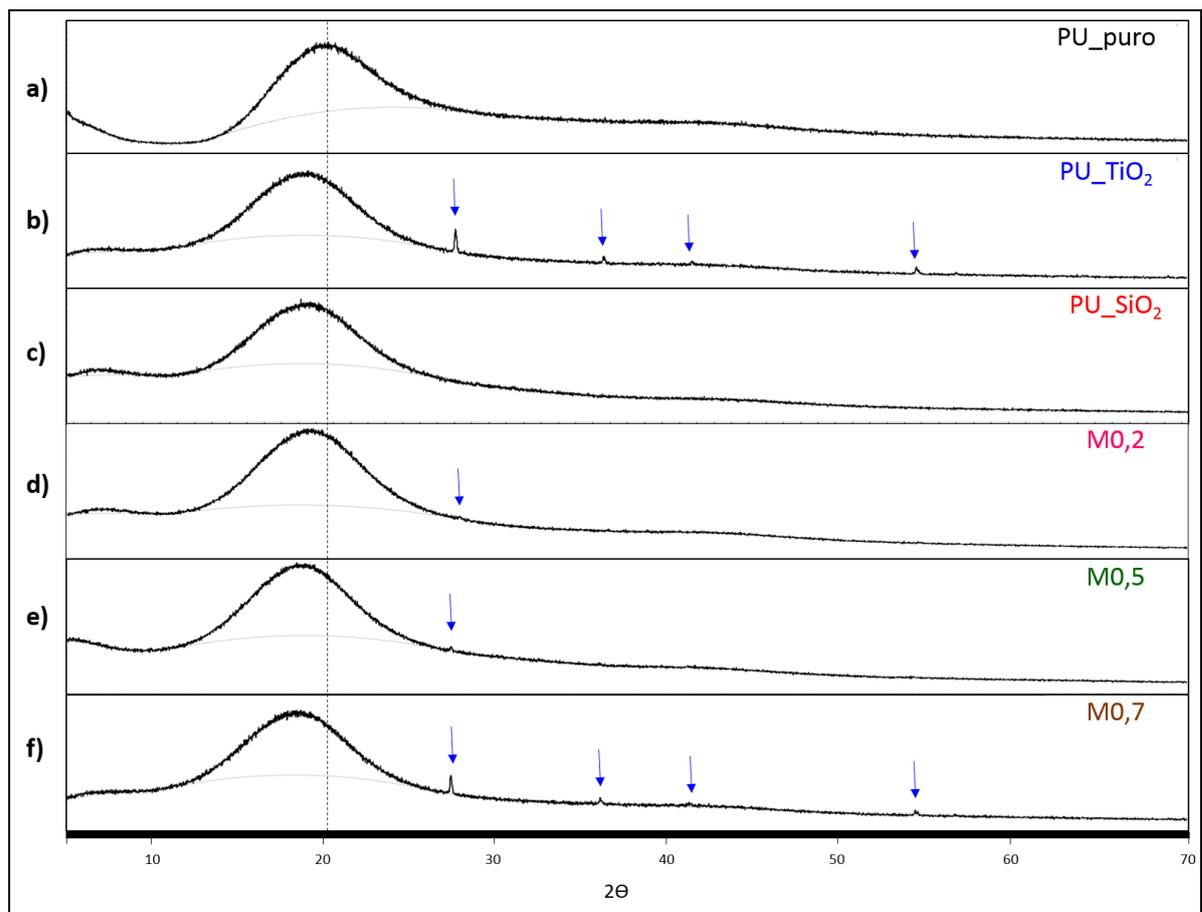


Figura 5.15. Difratogramas dos compósitos ternários com partículas de TiO₂_2, dos seus respectivos compósitos binários e do PU_puro.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados do comportamento térmico para todas as amostras. Para as análises de DSC todos os compósitos apresentaram características amorfas, assim como o padrão, não apresentando picos de cristalinidade e fusão. A T_g obtidas dessa análise mostra que a adição das cargas não agregou ordenação das cadeias, pois para todos os compósitos a temperatura de transição vítrea foi igual ou inferior (-24°C a -40°C) ao valor para PU_puro. Entretanto, esta diminuição na T_g indica o efeito da interação da carga com a matriz polimérica e já foi descrita em outros estudos, como o de Soares [21], que relaciona a redução da T_g ao efeito da interação das cargas principalmente nos segmentos flexíveis do poliuretano, permitindo maior mobilidade do sistema.

Tabela 5.2. Dados das temperaturas dos picos de perda de massa máxima, percentual de massa consumida na degradação (% degradação) e temperatura de transição vítrea (T_g).

Amostras	Temperaturas de degradação ($^{\circ}\text{C}$)				Perda de massa (%)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4		
PU_puro	220	286	370	417	98	-24
Dispersões Binárias						
PU_SiO ₂	204	270	383	436	98	-32
PU_TiO ₂ _1	173	274	373	430	98	-40
PU_TiO ₂ _2	192	251	372	426	97	-23
Dispersões Ternárias						
M0,2_TiO ₂ _1	197	269	386	432	98	-24
M0,5_TiO ₂ _1	186	261	374	430	98	-38
M0,7_TiO ₂ _1	186	277	387	429	96	-39
M0,2_TiO ₂ _2	210	255	363	382	98	-24
M0,5_TiO ₂ _2	186	276	368	402	88	-20
M0,7_TiO ₂ _2	204	270	383	429	97	-25

As curvas de DTG das amostras descritas nesta tabela encontram-se no Anexo A e B

A degradação térmica das amostras se deu em quatro etapas. A variação das temperaturas dos picos de perda de massa máxima em cada etapa da degradação,

Tabela 5.2, revela que para ambas as cargas há redução na temperatura média da primeira e da segunda etapa (Pico 1 e 2, respectivamente) que pode ser relacionada com a perda de água residual do filme e produtos voláteis, respectivamente. A partir da terceira etapa (Pico 3) os compósitos passam a apresentar aumento de até 17°C para o Pico 3 e 20°C para o Pico 4. Além disso, os compósitos com adição de TiO₂_1 com diâmetro médio de partícula de 380nm apresentaram as maiores variações, Figura 5.16. A diferença no tamanho das partículas de TiO₂ (TiO₂_1=380nm e TiO₂_2=280nm) parece interferir no quanto esse material agrega estabilidade térmica para o compósito. É interessante lembrar que ao adicionar as partículas menores de TiO₂ as micelas das dispersões ternárias foram bem maiores e isso pode ter influenciado na dissipação de calor nos compósitos que continham essa carga.

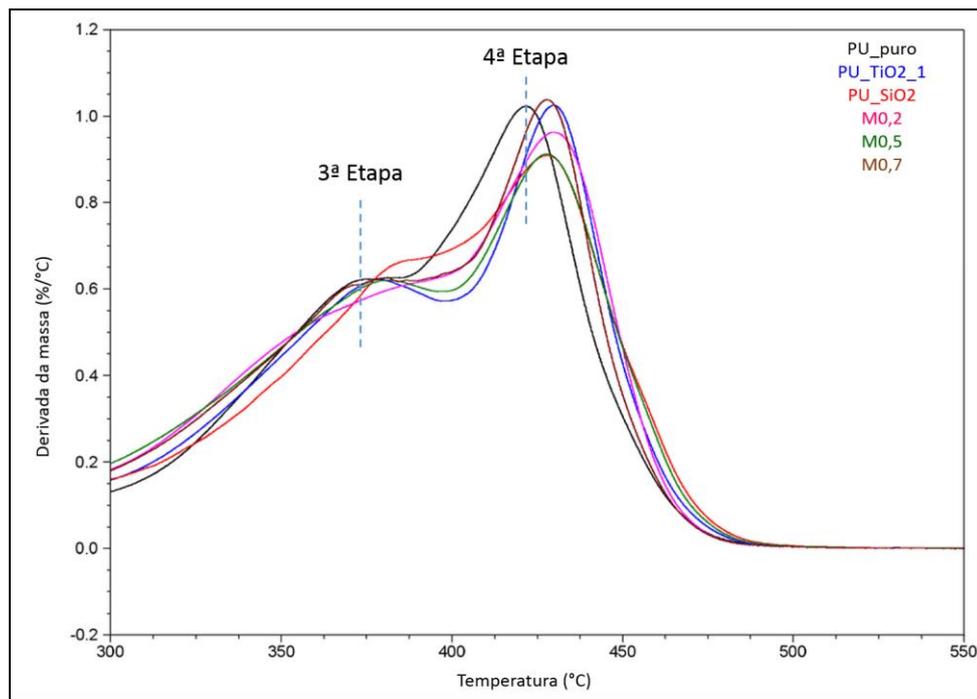


Figura 5.16. Termograma dos compósitos ternários com TiO₂_1, seus respectivos compósitos binários e o PU_puro na faixa de 300°C a 550°C (3ª e 4ª etapa de degradação).

As curvas de tensão-deformação e os módulos de Young para os compósitos ternários, binários e PU_puro obtidos no equipamento de DMA estão apresentados nas Figuras 5.18a e 5.18b, respectivamente. Como discutido no item 3.1, a adição de duas cargas tende a aumentar a resistência mecânica do material compósito, pois se espera maior homogeneidade das partículas e, com isso maior contato entre

as superfícies. Este comportamento foi observado nos compósitos binários e ternários (Figura 5.17b), com exceção do compósito ternário M0,5 com adição de partículas de TiO_2_2 , pois para essa amostra o módulo de Young foi menor que para o PU_puro, $E_{M_{0,5}}=0,02\text{MPa}$ e $E_{\text{PU}_\text{puro}}=0,07\text{MPa}$, confirmando a fragilidade do material observada nas micrografias da superfície de fratura (Figura 5.9). Ao comparar esse resultado à amostra M0,5_ TiO_2_1 observou-se que o comportamento não foi similar, pois essa última apresentou aumento de mais de 100% em relação ao seu compósito binário correspondente, Figura 5.18. É interessante salientar que apenas para mistura com 1:1 das cargas houve essa característica, pois M0,2_ TiO_2_2 e M0,7_ TiO_2_2 apresentaram valores de módulos maiores, $E_{M_{0,2}}=0,08\text{MPa}$ e $E_{M_{0,7}}=0,12\text{MPa}$.

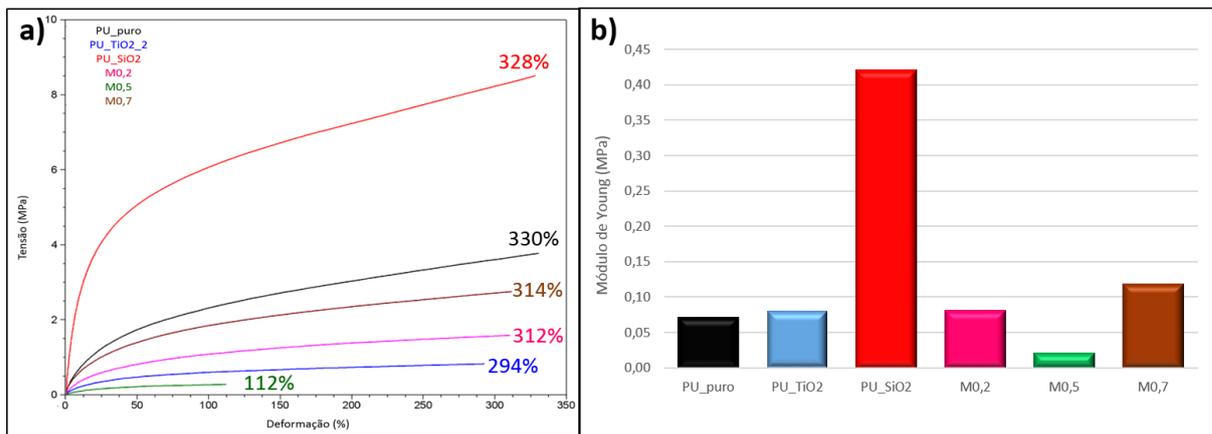


Figura 5.17. (a) Curvas de tensão-deformação e (b) valores de módulo de Young para os compósitos ternários com TiO_2_2 , seus respectivos compósitos binários e o PU_puro.

Segundo Taheran *et al* [63], as impurezas adsorvidas na superfície de TiO_2 podem ajudar na compatibilização dessas partículas com a matriz polimérica. E através da caracterização das cargas por EDS observou-se que as partículas de TiO_2_1 apresentaram em sua composição alumínio, cobre e cálcio, elementos que possuem alto nível de dureza e, talvez seja por isso que os compósitos com essa carga obtiveram maiores valores para o módulo de Young. A presença da fase cristalina anatase também pode estar influenciando devido a quantidade de OH livre na superfície dessa estrutura que leva à maior interação do sistema carga1-carga2-PU, enquanto TiO_2_1 possui 10% de cristais anatase as partículas de TiO_2_2 apresentam 98% de fase cristalina rutilo. A partir da observação das curvas de

tensão deformação e a comparação das T_g dos compósitos binários e ternários é possível perceber a ação plastificante da carga com maior teor de fase cristalina anatase. A comparação das amostra M0,7 e M0,2 com os diferentes TiO_2 não foi realizada devido as limitações de tempo e confecção dos corpos de prova.

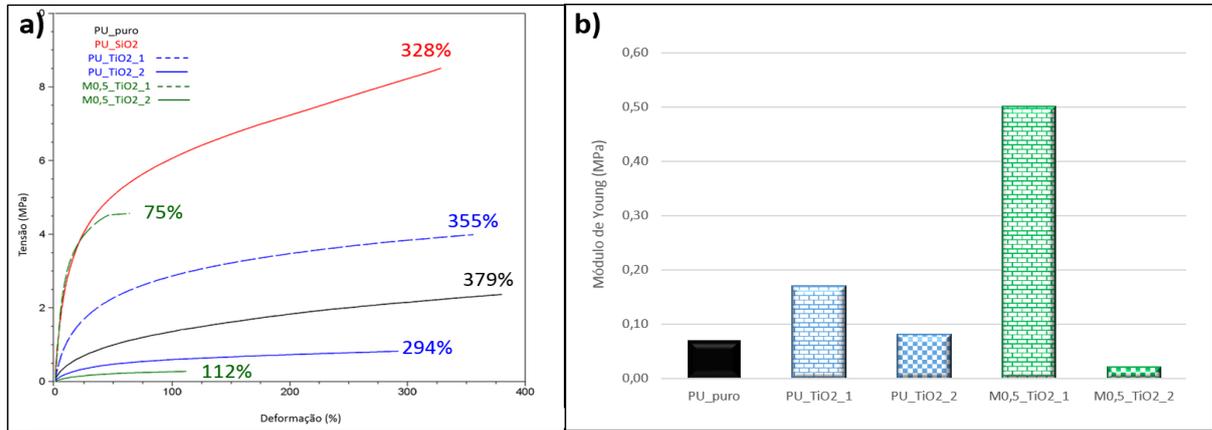


Figura 5.18. (a) Curvas de tensão-deformação e (b) valores de módulo de Young para os compósitos ternários com M0,5, seus respectivos compósitos binários e o PU_puro.

Os resultados do ensaio de tensão à tração apresentados foram obtidos no equipamento de análise dinâmico-mecânica (seção 4.2.11), onde só houve rompimento dos corpos de prova das amostras M0,5, para todas as outras não houve ruptura devido ao limite de carga do equipamento ser menor que aquela necessária para a fratura. Então, repetiu-se o ensaio de tensão à tração para as amostras PU_SiO₂, M0,2 e M0,7 dos compósitos ternários com TiO₂_2, na máquina universal utilizando-se uma célula de força de 500N. Os resultados destes ensaios mostraram que os compósitos ternários (M0,2 e M0,7 com TiO₂_2) também não romperam e apresentaram deformação elevada (1120%), Figura 5.19.

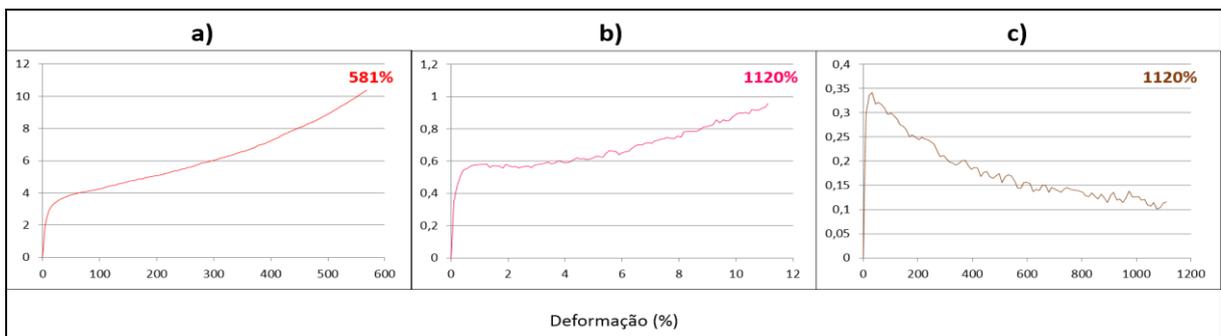


Figura 5.19. Curvas de tensão-deformação para os compósitos (a) PU_SiO₂ (b) M0,2_TiO₂_2 e (c) M0,7_TiO₂_2.

Além do efeito gerado pelos diferentes dióxidos de titânio, o comportamento mecânico dos compósitos ternários também sofreu variação com o teor de SiO_2 . Como descrito anteriormente no item 3.4, o aumento da resistência mecânica de compósitos de DPU com partículas de SiO_2 foi evidenciado em trabalhos anteriores [63], [69] e [70] e, é associado principalmente a rigidez desse óxido. Nas figuras 5.18a e 5.18b o compósito binário com SiO_2 apresentou um dos maiores percentuais de alongação e também o maior módulo de Young, agregando essa resistência à tração ao compósito ternário M0,5_TiO₂_1. Na figura 5.19, apesar de os sistemas ternários M0,2_TiO₂_2 e M0,7_TiO₂_2 apresentarem redução na resistência mecânica, observou-se uma diferença no comportamento mecânico do material influenciado pela proporção de SiO_2 adicionada. No compósito ternário com maior teor de sílica (M0,2_TiO₂_2, Figura 5.19b) o material continuou a deformação com o aumento da tensão aplicada após o seu limite de escoamento, diferente do compósito com menor teor de SiO_2 que apresentou grande deformação a tensões baixas em relação a este mesmo ponto. Esse aumento na deformação pode ser associado à estrutura morfológica da sílica que por apresentar tamanho menor deve ter área superficial de contato maior com o polímero, o que propicia maior resistência ao deslizamento entre as cadeias.

A partir dos dados dos ensaios mecânicos e térmicos observa-se que as variações do teor das duas cargas adicionadas influenciaram proporcionalmente as propriedades dos compósitos em relação aos sistemas binários. Isso indica que há organização das partículas entre elas mesmas e uma conformação final com a matriz, é o chamado envelhecimento das cargas, que por sua vez é o fator principal para melhorias das propriedades desse tipo de material. Pois dificulta a atração das cargas semelhantes promovendo melhor dispersão na matriz, com isso, aumenta a superfície de contato entre os componentes, no caso de sistemas ternários existem pelo menos dois tipos de superfície de contato (Figura 5.20), permitindo a distribuição homogênea das tensões aplicadas por todo o material.

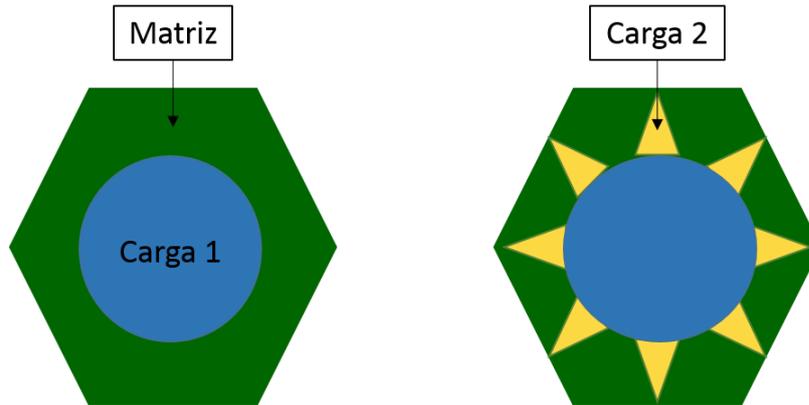


Figura 5.20. Imagem hipotética para visualização do aumento de superfícies de contato entre sistemas (a) binários e (b) ternários (Elaborada pela autora).

5.3. Degradação dos compósitos de Poliuretano-SiO₂-TiO₂

Após os tempos de 60, 120 e 180 dias os corpos de provas inseridos no solo foram analisados de acordo com seus aspectos visuais. A Figura 5.21 demonstra como o solo ficou aderido na superfície das amostras e o corte transversal (Figura 5.21b) permite identificar a erosão ocorrida nas placas de compósitos. Para os compósitos ternários e para o compósito binário com TiO₂_1 não restaram quantidades de amostras significativas, apenas uma fina camada da amostra sobreposta ao solo que estava em contato direto.

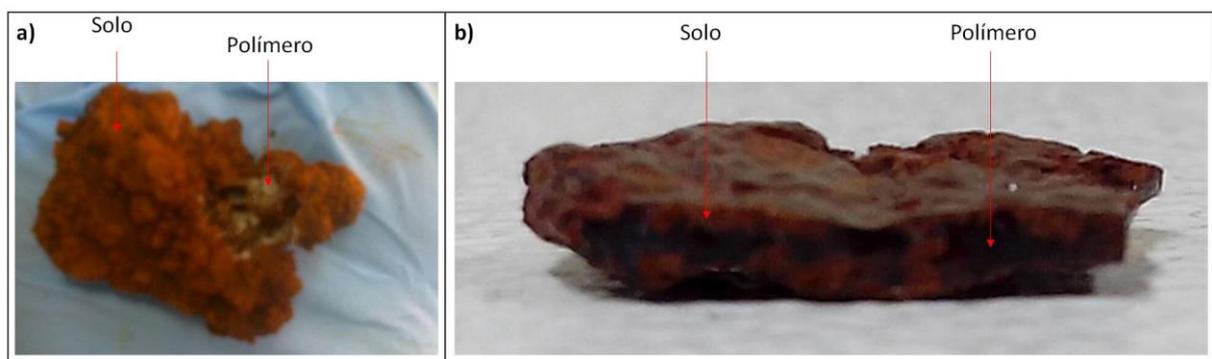


Figura 5.21. Fotografia do compósito (a) PU_TiO₂ e (b) PU_SiO₂ após 120 dias de degradação.

As imagens obtidas por MEV da superfície do material aderido no solo, Figura 5.22, foi possível notar a mudança morfológica em comparação ao material não degradado. Para todas as amostras as superfícies apresentaram aspereza logo

após a primeira etapa de compostagem (60 dias). A presença de fungos filamentosos e alguns agregados que parecem com bactérias e/ou leveduras foram observadas a partir do segundo período de degradação, em 120 dias. Após 180 dias o material passou a apresentar fraturas para os compósitos com maior teor de sílica e fragmentação dos demais. Então, quanto mais tempo o material passou inserido no solo maior foi o percentual de modificação da superfície.

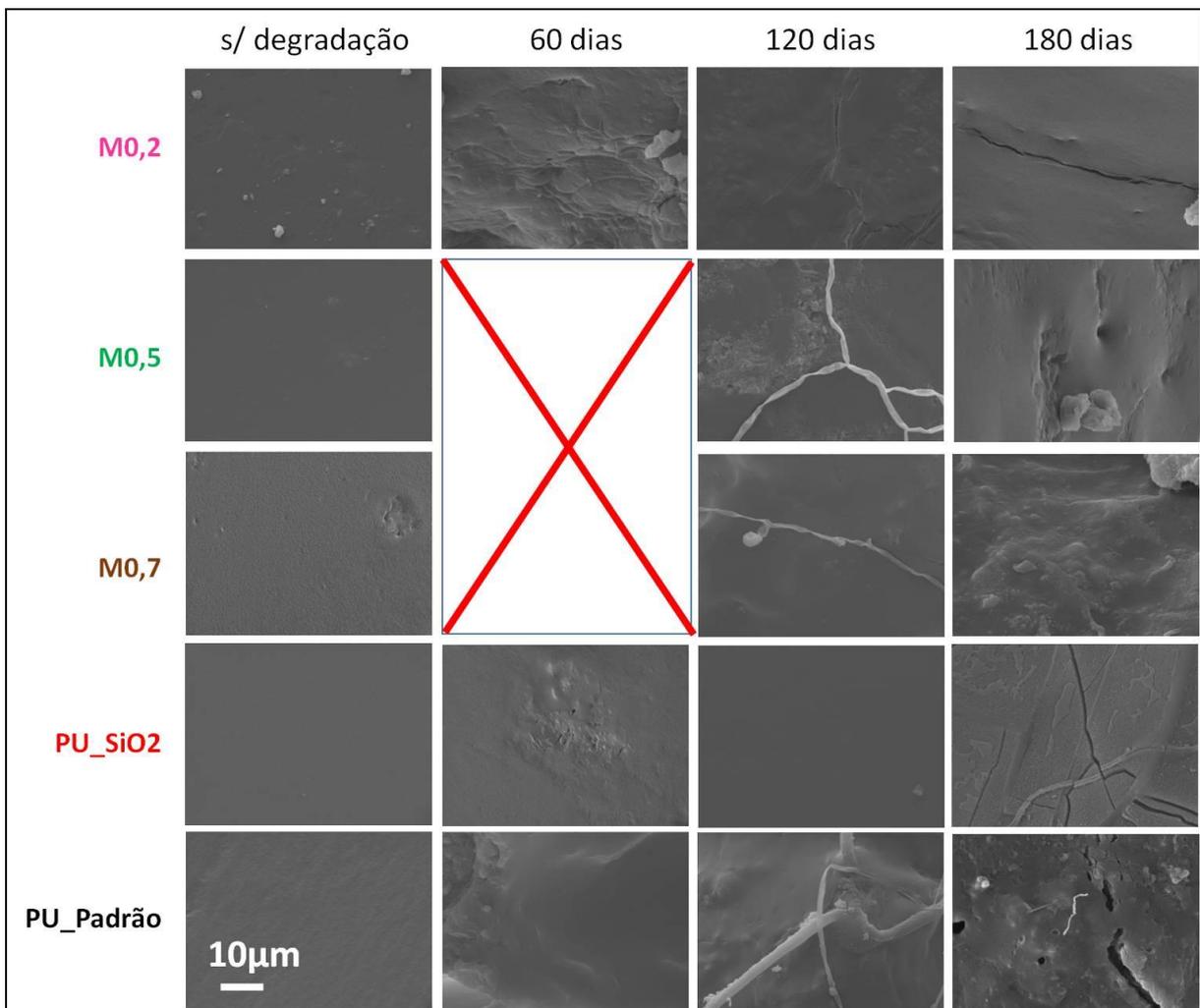


Figura 5.22. Micrografias no modo SE com ampliação de 4000x da superfície dos compósitos e do PU_puro antes e depois da degradação em solo.

Aranguren *et al* [75] indicou que a biodegradação em solo de compósito de PU base solvente com pó de madeira ocorre principalmente na superfície do material e a variação da quantidade de degradação depende da adesão e da colonização na superfície do polímero por microrganismos. Ele afirma também que as rachaduras, os pequenos buracos e fragmentações no material compósito são

indícios do efeito hidrolítico do sistema, pois no compósito de poliuretano base solvente as cargas trazem adsorvidas em sua superfície moléculas de água que perturbam o meio e facilitam a degradação. Já em poliuretanos base água durante a secagem do filme as moléculas de água podem ser aprisionadas e, assim colaborar para a degradação do material. Lee *et al* [3] destaca essa facilidade de degradação do poliuretano base água, enxertado com 5% de derivado de amido, em solução de α -amilase. A figura 5.23 apresenta as micrografias das superfícies dos filmes sintetizados por Lee, que ficaram incubados por 10 dias, demonstrando que o enxerto com 5% de amido acelerou a degradação do material, deixando-o mais rugoso e disforme.

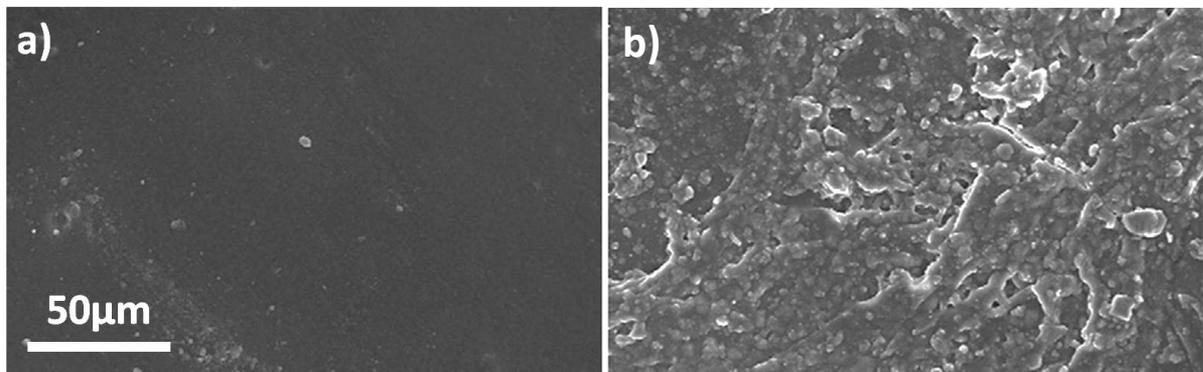


Figura 5.23. Micrografias por MEV (SE) com ampliação de 600x da superfície de filmes de DPU (a) puro e (b) com 5% de derivado de amido que ficaram incubadas em solução de α -amilase por 10 dias [3].

O solo é um dos ambientes biológicos mais complexos, o número de microrganismos em um grama de solo é de: 10^8 a 10^9 de bactérias verdadeiras; 10^7 a 10^8 de actinomicetes; 10^3 a 10^5 de protozoa; 10^3 a 10^6 algas e 10^5 a 10^6 de fungos, sendo que os gêneros de fungos mais comuns, presentes no solo são: *Penicillium*, *Mucor*, *Rhizopus*, *Fusarium*, *Cladosporium*, *Aspergillus* e *Trichoderma* [77]. A Figura 5.24 demonstra que ocorreu a presença de hifas de fungos e esporos na superfície dos filmes degradados das amostras de PU_puro, PU_TiO₂_1 e M0,7_TiO₂_1 após 120 dias de degradação. Os compósitos com maior quantidade de SiO₂ apresentaram menor quantidade de microrganismos em suas superfícies, indicando a possível ação antimicrobiana das partículas de sílica, talvez influenciada pela semelhança das partículas adicionadas aos constituintes do meio em que ocorreu a degradação, o solo. Apenas com a presença desses microrganismos não

é possível afirmar que o material sofreu processo de biodegradação, pois o compósito pode estar servindo apenas como suporte e não necessariamente como nutrientes para proliferação dos microrganismos. Entretanto, a presença destes microrganismos no solo, bem como, o próprio meio promoveu a degradação dos compósitos estudados neste trabalho.

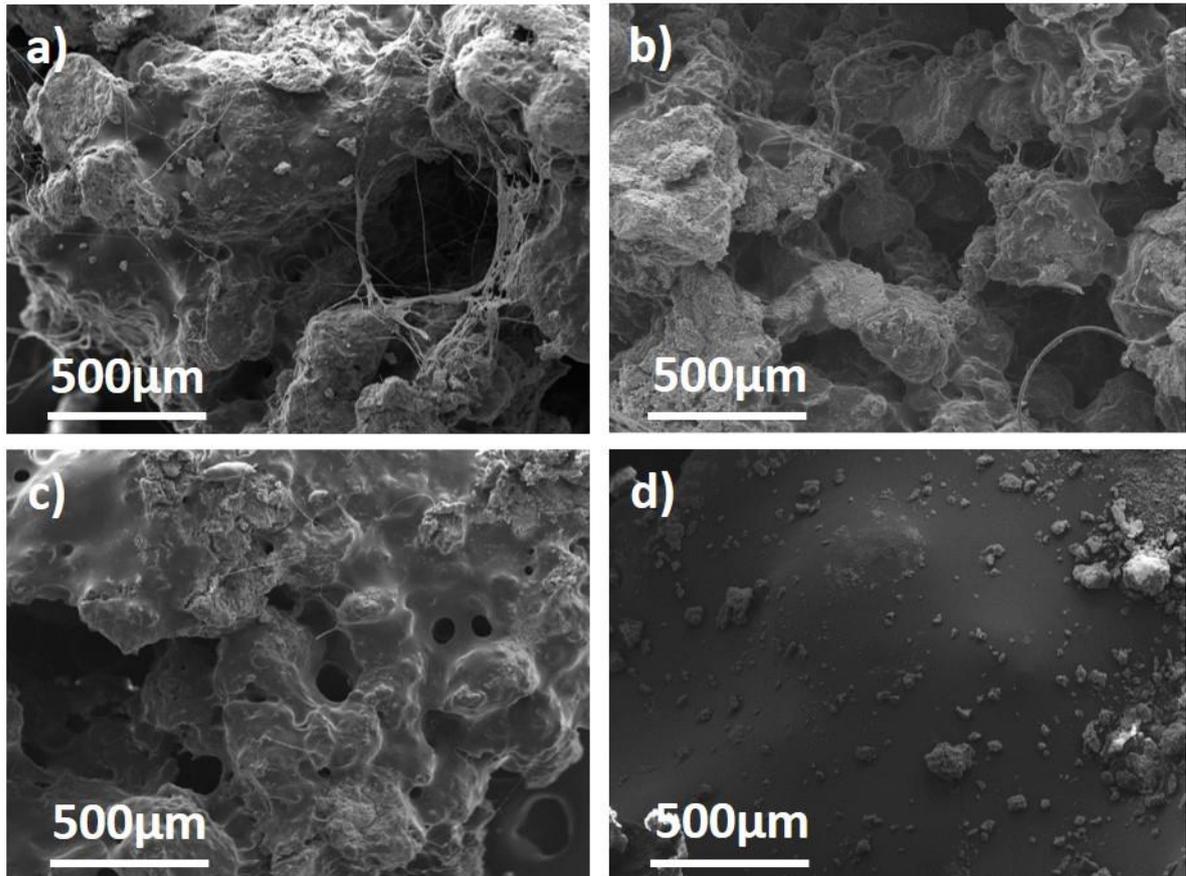


Figura 5.24. Micrografias (SE) com ampliação de 125x da superfície dos compósitos (a) PU_puro, (b) PU_TiO₂_1, (c) M0,7_TiO₂_1 e (d) PU_SiO₂ depois de 120 dias de degradação em solo.

Para analisar a modificação na estrutura do material após a degradação em solo, os compósitos remanescentes foram avaliados a partir da degradação térmica. Na Figura 5.25 é demonstrada a variação no processo de degradação do PU_puro e do compósito M0,5_TiO₂_1, a principal modificação se dá no total de etapas que a degradação ocorre. Independentemente do tempo de incubação as duas principais etapas de degradação térmica do PU_puro passam a ocorrer em menores temperaturas quando comparado ao material não degradado, o Pico 3 de 370°C passa a ocorrer em 330°C e o Pico 4 que era em 471° surge em 364°C (Rever

tabela 5.2). Ou seja, há um deslocamento na temperatura dessas duas etapas que também é visto para os compósitos binários. A dinâmica de degradação para os compósitos ternários não segue a mesma regra, pois no lugar dos dois picos de perda de massa característicos da dissociação dos segmentos rígidos e flexíveis do poliuretano aparece apenas um pico que começa e termina dentro da mesma faixa de temperatura, 300°C – 500°C. Na figura 5.25b é mostrado o comportamento do compósito ternários M0,5_TiO₂_1 que é semelhante aos outros sistemas ternários, independente da proporção da mistura das cargas.

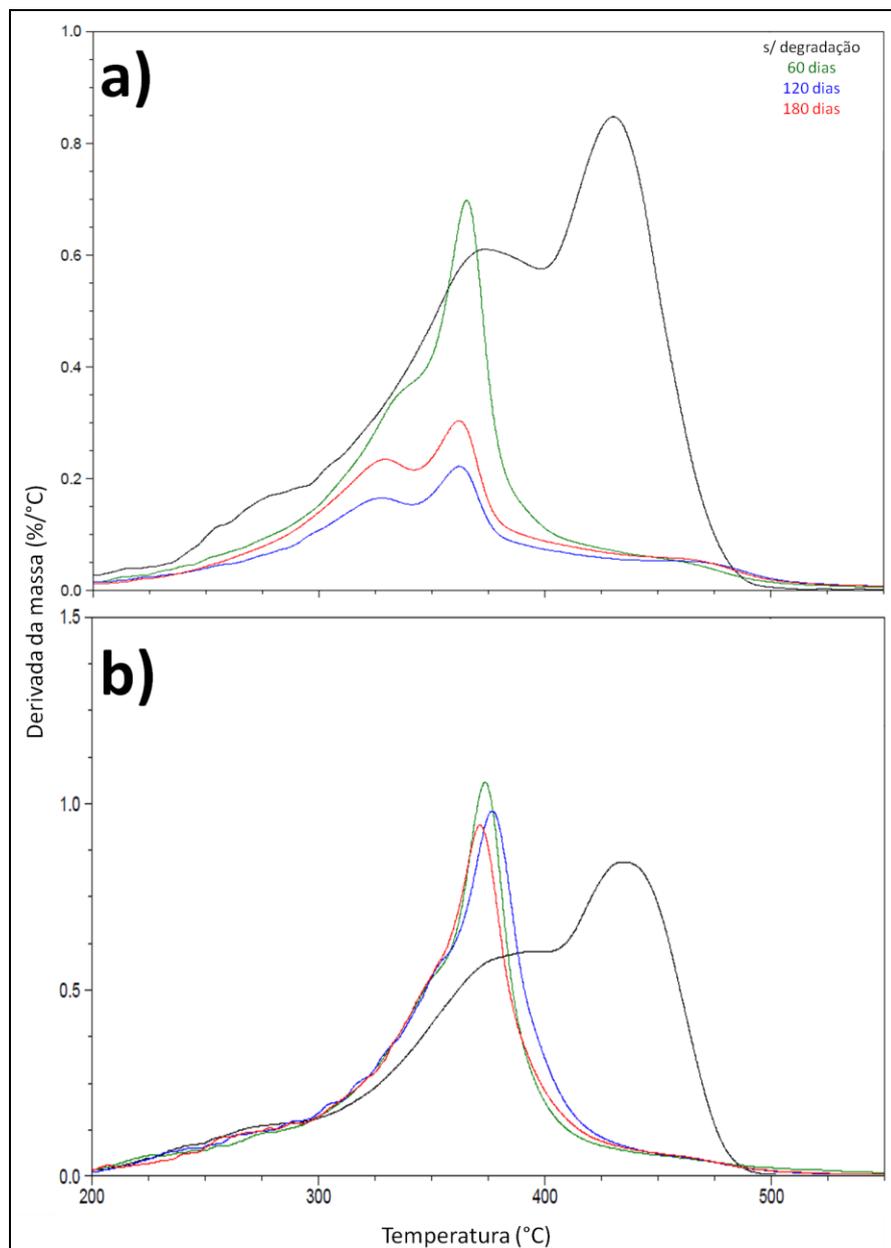


Figura 5.25. Termogramas de DTG: (a) PU_puro e (b) compósito ternário M0,5_TiO₂_1 depois da degradação em solo.

A Tabela 5.3 apresenta as temperaturas de perda de massa máxima dos picos 3 e 4 (degradação dos segmentos flexíveis e rígidos de PU) que ocorreram na degradação térmica das amostras após os períodos de incubação no solo. Como visualizado no termograma da Figura 5.25(a), o PU_puro e os compósitos binários, PU_TiO₂_1 e PU_SiO₂, permanecem com a mesmo comportamento térmico do material não degradado em solo, porém com a faixa de temperatura deslocada para valores menores. A adição das cargas individuais parece não agrega mais a estabilidade térmica observada anteriormente.

Tabela 5.3. Dados das temperaturas dos picos de perda de massa máxima dos compósitos após a degradação em solo.

Amostras	Temperaturas de degradação (°C)					
	60 dias		120 dias		180 dias	
	Pico 3	Pico 4	Pico 3	Pico 4	Pico 3	Pico 4
PU_puro	333	366	322	363	327	364
Compósitos Binários						
PU_SiO ₂	328	368	338	367	332	363
PU_TiO ₂ _1	315	362	312	360	318	360
Compósitos Ternários						
M0,2_TiO ₂ _1	382		373		368	
M0,5_TiO ₂ _1	376		374		375	
M0,7_TiO ₂ _1	375		385		373	

As imagens das quais os dados foram retirados encontram-se no Anexo C.

Os compósitos ternários, depois da degradação em solo, passam a ter esses dois eventos, degradação dos segmentos flexíveis e rígidos, em temperaturas mais próximas, dando origem a um único pico intenso por volta de 380°C. Essa variação de comportamento térmico demonstra que, mesmo depois do material degradado em solo, a organização das partículas das cargas no sistema ternário continua dificultando a dissipação do calor no compósito, fazendo-o necessitar de mais energia para degradação térmica em comparação aos sistemas binários e ao PU_puro também degradados em solo, este comportamento foi observado também nos mesmos compósitos sem a degradação no solo (Tabela 5.2).

O pH do solo foi medido antes e depois da degradação do material. A Tabela 5.4 apresenta os dados de pH do solo depois dos três períodos de incubação dos compósitos ternários e do PU_puro. Para nenhuma das amostras houve mudança significativa em relação ao pH do solo inicial, 5,39, uma vez que a quantidade de amostra inserida no solo era mínima.

Tabela 5.4. Valores de pH para as amostras de solo utilizadas na degradação dos compósitos ternários.

Amostras	pH do solo após degradação		
	60 dias	120 dias	180 dias
PU_puro	5,36	5,48	5,45
Compósitos Ternários			
M0,2_TiO_1	5,26	5,43	5,33
M0,5_TiO ₂ _1	5,28	5,44	5,40
M0,7_TiO ₂ _1	5,31	5,43	5,49

Sendo assim, a adição das cargas de TiO₂ e SiO₂ pelo método *in situ* em poliuretano base água agregou estabilidade térmica e resistência à tração, além de influenciar na degradação desse tipo de material. A presença da sílica parece não influenciar a degradação do polímero em solo, pois para amostras com maior teor dessa partícula não houve surgimento de microrganismos na superfície. As partículas de SiO₂ com as partículas de TiO₂ com 10% em fase anatase estão associadas de maneira a facilitar a cisão das cadeias no processo de degradação em solo e, como consequência promovem degradação térmica em uma única etapa.

6. CONCLUSÕES

O emprego de cargas inorgânicas comerciais, como o TiO_2 e a SiO_2 na preparação de compósitos poliméricos ternários a partir de dispersões aquosas de poliuretano por método *in situ* mostrou-se uma alternativa eficaz de melhoria nas propriedades térmicas, mecânicas e de degradação deste polímero. Os compósitos ternários produzidos apresentaram as características intrínsecas do polímero poliuretano associadas à sinergia advinda da interação entre as cargas e a matriz polimérica.

Em relação às dispersões aquosas de poliuretano- TiO_2 - SiO_2 sintetizadas, destaca-se:

- A adição das cargas ainda no início da etapa de polimerização não alterou as características comuns do sistema coloidal (formação de micelas em tamanhos nanométricos e com alta energia superficial) e nem os aspectos físico-químicos (pH, viscosidade e condutividade) das dispersões em relação a dispersão aquosa do polímero puro, o que caracteriza um processo eficaz para a preparação de dispersões estáveis com adição de TiO_2 e SiO_2 ;
- Os tamanhos médios das micelas das DPU ternárias tiveram influência direta do tamanho médio das partículas de TiO_2 de modo inversamente proporcional. Para partículas de TiO_2 com menor diâmetro médio (em torno de 280 nm), o tamanho médio das micelas dos sistemas ternários foi de 570nm e, para partículas de TiO_2 de maior diâmetro (em torno de 380 nm) as micelas apresentaram tamanho médio de 80nm;
- A organização das duas cargas nos sistemas ternários melhorou a homogeneidade das dispersões e reduziu ou eliminou as bolhas presentes nos sistemas binários;

Em relação aos compósitos ternários poliuretano-TiO₂-SiO₂ obtidos, destaca-se:

- A adição de partículas de TiO₂ dá opacidade ao material devido ao seu alto índice de refração. No entanto, no compósito binário não altera a refração da luz mantendo o brilho do material puro. O oposto é observado para SiO₂, que apresentou baixa opacidade e alto brilho. A adição das duas cargas levou a perda de brilho do filme de compósito ternário, em comparação ao PU puro, devido ao aumento de interfaces no sistema que diminui a reflexão de luz;
- Através das imagens de MEV foi observado que em sistemas ternários a proporção de cada carga influencia na coalescência durante a formação dos filmes compósitos e altera os pontos de fragilidade do material. Não houve focos de aglomeração das cargas independente dos sistemas, porém o compósito com proporção 25:75 de TiO₂:SiO₂ (M0,2_TiO₂) apresentou maior regularidade na região de fratura e maior homogeneidade de fendas na superfície dos compósitos, caracterizando-o como um sistema mais homogêneo e com melhor interação carga-polímero.
- A presença das cargas e sua interação com a estrutura do polímero foi evidenciada através da interferência na intensidade e no posicionamento de bandas e picos característicos do poliuretano nas análises de FTIR e DRX, respectivamente;
- A presença da fase anatase na carga TiO₂_1 apresentou melhor compatibilidade com a SiO₂. E com isso, os compósitos ternários dessa combinação apresentaram aumento na resistência a tração e estabilidade térmica em comparação ao PU puro, tendo seus valores numéricos próximos ao sistema binário PU_SiO₂;

O estudo da degradação dos compósitos ternários PU-TiO₂-SiO₂, mostra que:

- A degradação dos compósitos ternários é perceptível desde o primeiro período avaliado, 60 dias. E nos compósitos com maior percentual de SiO₂ não houve, ou

houve pouco, surgimento de materiais biológicos na superfície, indicando a maior resistência desse material a degradação no solo;

- Mesmo após os períodos de degradação os compósitos ternários apresentam estabilidade térmica em relação ao polímero puro;

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que resinas de compósitos ternários de poliuretano base água com 1% da combinação em diferentes proporções das cargas $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ – 75:25, 50:50 e 25:75 – pelo método *in situ* é uma proposta promissora para a aplicação como revestimentos em superfícies que necessitem de maior estabilidade térmica, resistência mecânica e de degradação. As proporções de 25:75 e 75:25 de $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$, M0,2 e M0,7, apresentaram boa resistência mecânica e estabilidade térmica, no entanto, a diferença na proporção das cargas modificou o tempo de degradação em solo dessas amostras. O aumento das partículas de sílica em relação às partículas de TiO_2 reduziu a quantidade de microrganismos presentes na superfície do compósito M0,2, como se essas partículas (SiO_2) possuíssem ação antimicrobiana.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como propostas para trabalhos futuros, destaca-se:

- Comparar os compósitos ternário de PU_TiO₂_SiO₂ a partir de TiO₂ com diferentes razões cristalográficas rutilo/anatase;
- Realizar testes aplicados especificamente ao controle de qualidade de revestimentos;
- Caracterizar o material degradado a partir de metodologias bioquímicas para configurar a biodegradação.
- Estudar outras combinações de materiais inorgânicos em matriz poliuretânica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTOS, J.M.R.C.A.; GUTHRIEB, J.T. Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: The key-role of inverse gas chromatography. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 50, p. 79-107, 2005.
- [2] SARDON, H.; IRUSTA, L.; FERNANDEZ-BERRIDI, M. J.; LANSALOT, M.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES). **Polymer**, v. 51, p. 5051- 5057, 2010.
- [3] LEE, S.; KIM, B. Covalent incorporation of starch derivative into waterborne polyurethane for biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, v.87, p. 1803-1809, 2012.
- [4] GUNISTER, E.; COBANOGLU, I.; ISCI, S. The effect of polyurethane on NaMt and ONaMt dispersions. **Progress in Organic Coatings**, v.65, p.357–361, 2009.
- [5] KIM, B. K.; SEO, J. W.; MO, H. J. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 85–91, 2003.
- [6] HUANG, Y.; YU, H.; XIAO, C. Effects of Ca²⁺ crosslinking on structure and properties of waterborne polyurethane-carboxymethylated guar gum films. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 500–513, 2006.

- [7] BERTA, M.; LINDSAY, C.; PANS, G.; CAMINO, G. Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v 91, p. 1179–1191, 2006.
- [8] ZHAO, Q.; SUN, G.; YAN, K.; ZHOU, A.; CHEN, Y. Novel bio-antifelting agent based on waterborne polyurethane and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 169–174, 2013.
- [9] SELVIN, T. P.; KURUVILLA, J.; SABU, T. Mechanical properties of titanium dioxide-filled polystyrene microcomposites. **Materials Letters**, v. 58, p. 281– 289, 2004.
- [10] GANDHI, K.; DIXIT, B. K.; DIXIT, D. K. Effect of addition of zirconium tungstate, lead tungstate and titanium dioxide on the proton conductivity of polystyrene porous membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3922–3930, 2012.
- [11] KE, F.; JIANG, X.; XU, H.; Ji, J.; SU, Y. Ternary nano-CaCO₃/poly(ethylene terephthalate) fiber/polypropylene composites: Increased impact strength and reinforcing mechanism. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 574–579, 2012.
- [12] MALCHEV, P. G.; VOS, G.; PICKEN, S. J.; GOTSIS, A. D. Mechanical and fracture properties of ternary PE/PA6/GF composite. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 734–742, 2010.
- [13] RATH, T.; KUMAR, S.; MAHALING, R.N.; KHATUA, B.B.; DAS, C.K.; YADAW, S.B. Mechanical, morphological and thermal properties of *in situ* ternary composites based on poly(ether imide), silicone rubber and liquid crystalline polymer. **Materials Science and Engineering A**, v. 490, p. 198–207, 2008.
- [14] SIENGCHIN, S.; KARGER-KOCSIS, J. Binary and ternary composites of polystyrene, styrene–butadiene rubber and boehmite produced by water-mediated

melt compounding: Morphology and mechanical properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, p. 1458–1463, 2013.

[15] YANG, H.; ZHANG, Q.; GUO, M.; WANG, C.; RONGNI, D.; FU, Q. Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/SiO₂ ternary composites. **Polymer**, v.47, p. 2106–2115, 2006.

[16] KOLORIK, J.; JANCAR, J. Ternary composites of polypropylene/elastomer /calcium carbonate: effect of functionalized components on phase structure and mechanical properties. **Polymer**, v. 33, p. 4961–4967, 1992.

[17] PREMPHET, K.; HARONONT, P. Phase structure of ternary polypropylene /elastomer/filler composites: effect of elastomer polarity. **Polymer**, v. 41, p. 9283–9290, 2000.

[18] LV, P.; FENG, Y.Y.; FENG, W. Carbon fabric-aligned carbon nanotube/MnO₂/conducting polymers ternary composite electrodes with high utilization and mass loading of MnO₂ for super-capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 220, p. 160–168, 2012.

[19] CUPERTINO, L.F. **Modelagem do módulo de Young em nanocompósitos através de Inteligência Computacional**. 2009, 82f. Dissertação (Mestrado em Eng. Elétrica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

[20] VEIGA, N.A. **Comportamento à fratura em modo I de compósitos de matriz polimérica, reforçados com fibras de juta**. Porto. 2014. 112p. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal.

[21] SOARES, R.R. **Compósito de poliuretano-ZnO e poliuretano-SiO₂: efeito do método de preparação**. Porto Alegre. 2012. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdades de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

- [22] RODRIGUES, L.F.J. **Avaliação das formas de incorporação de montmorilonita modificada e não modificada em matrizes termoplásticas e termorrígidas**. Porto Alegre. 2009. 70p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Sul, Brasil.
- [23] ZANGIACOMI, M.H.; BITTENCOURT, E. Compósitos poliméricos reforçados com fibra PANox e fibras de aramida. **RECIE**, v. 15, n. 1/2, p. 55-61, 2006.
- [24] FLAMÍNIO, L.N. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006. 313p.
- [25] FERRIGNO, T. **Principles of filler selection and use**. In: **Hanbook of fillers for plastics**. New York, 1987. Chap 2, p 8-61.
- [26] SAHNOUNE, F. **Relation Structure – Proprietes mecaniques dan des systems PEHD/PS and PEHD/CaCO₃ modifiles par des agents elastomers**. Herval. 1998. 185p. Tese. (Doutorado em química). Universite Montnellier II. França.
- [27] UDDIN, M.F.; SUN, C.T. Improved dispersion and mechanical properties of hybrid nanocomposites. **Composites science and Technology**, v. 70, p. 223-230, 2010.
- [28] SAHAB, S.; SINGHA, P.; SAHAA, U.; GOSWAMIA, T.H. Structure–property relationship of SELF-sustained homogeneous ternary nanocomposites: Key issues to evaluate properties of rrP3HT wrapped MWNT dispersed in TPU. **Composite Science and Technology**, v. 71, p. 397-405, 2011.
- [29] XU, H.; ZHANG, C.; ZHANG, H.; SONG, J.; HUANG, Y.; LV, T. The preparation and structural characterization of ambient-dried porous methylsilicone matrix doped with SiO₂ powder. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 2822 – 2825, 2011.

- [30] RODOLFO JR., A.; MEI, L.H.I. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 1-9, 2009.
- [31] ASIRI, A.M.; HUSSEIN, M.A.; ABU-ZIED, B.M.; HERMAS, A.A. Effect of NiLaxFe_{2-x}O₄ nanoparticles on the thermal and coating properties of epoxy resin composites. **Composites: Part B**, v. 51, p. 11-18, 2013.
- [32] DOLATZADEHA, F.; MORADIANA, S.; JALILI, M.M. Influence of various surface treated silica nanoparticles on the electrochemical properties of SiO₂/polyurethane nanocoatings. **Corrosion Science**, v. 53, p. 4248-4257, 2011.
- [33] REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. *Polímeros* [online]. 2000, v.10, nº2, p. e4-e10,2000. Disponibilizado em: <http://www.scielo.br/> Acesso em: 30/05/2014.
- [34] BRAGANÇA, F. C. **Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto adesão**. Campinas. 2008. 198p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Brasil.
- [35] ANDRÉA, C.B.S.; MONTEIRO, W.F.; LIMA, V.; SOARES, R.R.; CARONE, C.P.; CAMPANI, A.; FAVA, F.; DULLIUS, J.E.; SEFERIN, M.; EINLOFT, S.; LIGABUE, R. Propriedades termomecânicas e morfológicas de compósitos de poliuretano e TiO₂. In: **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat: 2012**, Joinville - SC. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat: 2012.
- [36] MIRABEDINI, A; MIRABEDINI, S.M.; BABALOUS, A.A.; PAZOKIFARD, S. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic of TiO₂/SiO₂ nanocomposite in an aqueous solution and acrylic-based coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 453-460, 2011.

- [37] ZHANG, Y.; WU, Y.; CHEN, M.; WU, L. Fabrication method of TiO₂-SiO₂ hybrid capsules and their UV-protective property. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.353, p.216-225, 2010.
- [38] ZHAI, L.; WANG, Y.; PENG, F.; XIONG, Z.; LIU, R.; YUAN, J.; LAN, Y. Synthesis of TiO₂-SiO₂/ waterborne polyurethane hybrid with amino-siloxane terminated via a sol-gel process. **Materials letters**, v. 89, p. 81-85, 2012.
- [39] YANG, Y.; ZHOU, Y.; GE, J.; WANG, Y.; ZHU, Y. Preparation, characterization, and infrared emissivity property of optically active polyurethane/TiO₂/SiO₂ multilayered microsphere. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 2617-2622, 2011.
- [40] LIMA, V. **Estudos de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos**. Porto Alegre. 2007. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdades de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [41] OLIVEIRA, V.M.S. **Síntese e Caracterização de Dispersões Aquosas de Poliuretano**. Porto Alegre. 2008. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdades de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [42] KLEMPNER, D.; FRISCH, K.C. **Advances in Urethane Science and Technology**. Reino Unido: RAPRA Technology LTDA, 2001. 447p
- [43] ZHANG, S.; LI, Y.; PENG, L.; LI, Q.; CHEN, S.; HOU, K. Synthesis and characterization of novel waterborne polyurethane nanocomposites with magnetic and electrical properties. **Composites: Part A**, v.55, p. 94–101, 2013.
- [44] PENG, L.; ZHOU, L.; LI, Y.; PAN, F.; ZHANG, S. Synthesis and properties of waterborne polyurethane/attapulgitite nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 71, p.1280-1285, 2011.

- [45] Pereira Neto, José. **Atapulgita do Piauí para indústria farmacêutica**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993. 21p.
- [46] HERTER, Felipe Fogaça. **Desempenho de compósitos tri-componente epóxi/fibra de vidro/hidróxidos duplos lamelares**. Porto Alegre. 2010. 66p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [47] ZHANG, H.; ZHANG, X.; YANG, X. Facile synthesis of monodisperse polymer/SiO₂/polymer/TiO₂ tetra-layer microspheres and the corresponding double-walled hollow SiO₂/TiO₂ microspheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, ed.2, p. 431 – 440, 2010.
- [48] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53–229, 2003.
- [49] S.K. Esthappan, S.K. Kuttappan, R. Joseph. Effect of titanium dioxide on the thermal ageing of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, 97, p.615-620, 2012.
- [50] FUJISHIMA, A.; XINTONG, Z.; TRYK, D. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p.2664-2672, 2007.
- [51] LIU, Z.; JIN, J.; CHEN, S.; ZHANG, J. Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behavior of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p.43-50, 2011.
- [52] SONG, H.; ZHANG, Z.; MEN, X. Tribological behavior of polyurethane-based composite coating reinforced with TiO₂ nanotubes. **European Polymer Journal**. v. 44, p. 1012–1022, 2008.

- [53] VALENTIM, A.C.; TAVERES, M.A.I.; SILVA, E.O. Efeito de adição de TiO₂ nas propriedades térmicas e na cristalinidade do copolímero de etileno/acetato de vinila. **Química Nova**, vol. 37, nº2, p. 255-259, 2014.
- [54] XIONG J.; LIU, Y.; YANG, X.; WANG, X. Thermal and mechanical properties of polyurethane/ montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 549-555, 2004.
- [55] MATT, C. F. T. **Condutividade térmica efetiva de materiais compósitos com microestruturas tridimensionais e resistência térmica interfacial**. Rio de Janeiro. 2003. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Mecânica). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.
- [56] CHATTERJEE, B.; GUPTA, P.N. Nanocomposite films dispersed with silica nanoparticles extracted from earthworm humus. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 3355 – 3364, 2012.
- [57] LUO, Z.; CAI, X.; HONG, R.Y.; WANG, L.S.; FENG, W.G. Preparation of silica nanoparticles using silicon tetrachloride for reinforcement of PU. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 357 – 366, 2012.
- [58] ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. **Colloids and Surfaces – A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, p.1-38, 2000.
- [59] RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design**. 3^a ed. CRC Press, 2006, p.728.
- [60] MILLS, D.J.; JAMALI, S.S.; PAPROCKA, K. Investigation into the effect of nano-silica on the protective properties of polyurethane coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.209, p. 137 – 142, 2012.

[61] YANG, C.; LIU, F.; LIU, Y.; LIAO, W. Hybrids of colloidal silica and waterborne polyurethane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, p. 123–132, 2006.

[62] SILVA, V. D. **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliuretano/dióxido de titânio**. Porto Alegre. 2012. 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdades de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[63] TAHERAN, M.; NAVARCHIAN, A.H.; SHOJA, R.R. Optimization of wear resistance of PU/TiO₂ coatings on aluminum surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v72, p. 486 – 491, 2011.

[64] CHE, X.; JIN, Y.; LEE, Y. Preparation of nano-TiO₂/polyurethane emulsions via *in situ* RAFT polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v69, p. 534 – 538, 2010.

[65] LIU, P; LIU, H.; LIU, G.; YAO, K.; LV, W. Preparation of TiO₂ nanotubes coated on polyurethane and study of their photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v.24, p. 9593 – 9598, 2012.

[66] CHILAKA, N.; GHOSH, S. Solid-state poly (ethylene glycol)-polyurethane/polymethylmethacrylate/rutile TiO₂ nanofiber composite electrolyte-correlation between morphology and conducting properties. **Electrochimica Acta**, v.62, p. 362 – 371, 2012.

[67] ZHANG, S.; YU, A.; SONG, X.; LIU, X. Synthesis and characterization of waterborne UV-curable polyurethane nanocomposites based on the macromonomer surface modification of colloidal silica. **Progress in Organic Coatings**, v76, p. 1032 – 1039, 2013

[68] MONTEIRO, W.F.; ANDRÉA, C.B.S.; LIMA, V.; SOARES, R.R.; CARONE, C.P.; CAMPANI, A.; FAVA, F.; DULLIUS, J.E.; SEFERIN, M.; EINLOFT, S.; LIGABUE, R. Propriedades mecânicas de compósitos de poliuretano/sílica das

cinzas da casca de arroz. In: **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat**: 2012, Joinville - SC. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat: 2012

[69] MAHESH, K.P.O.; KUO, D.H.; HUANG, B.R.; UJIHARA, M.; IMAE, T. Chemically modified polyurethane-SiO₂/TiO₂ hybrid composite film and its reusability for photocatalytic degradation of Acid Black 1 (AB 1) under UV light. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 235-241, 2014.

[70] SODAGAR, A.; BAHADOR, A.; KHALIL, S.; SHAHROUDI, A.S.; KASSAEE, M.Z. The effect of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles on flexural strength of poly(methyl methacrylate) acrylic resins. **Journal of prosthodontic research**, v.57, p.15-19, 2013.

[71] ROSA, D. S.; PANTANO, R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Itatiba: Moara Editora, 2003. 112p.

[72] PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão on-line[s.l.]:chenkeys, 2008. 221p. Disponibilizado em: <http://chemkeys.com/br> Acesso em: 30/05/2014.

[73] GRIFFIN, G. J. L. In: **Chemistry and biochemistry of polymer biodegradation**. Chemistry and Technology of Biodegradable polymers. London: Blackie Academic & Professional, 1994, p. 7-17.

[74] FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J.C. Polímeros Biodegradáveis: Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, vol. 29, n°4, p. 811-816, 2006.

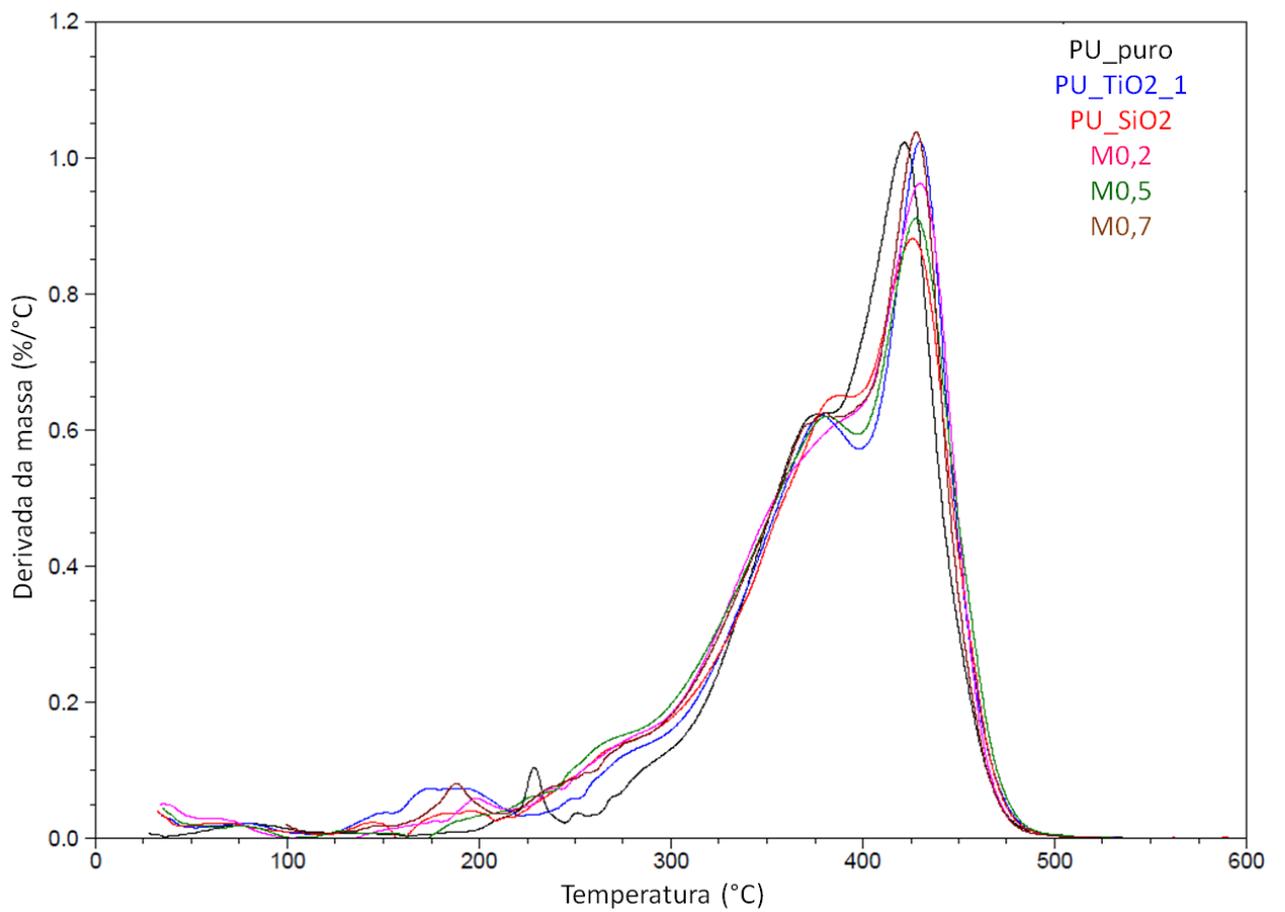
[75] ARANGUREN, M. I. GONZALEZ, J. F.; MOSIEWICKI, M. A. Biodegradation of a vegetable oil based polyurethane and wood flour composites. **Polymer Testing**, v.31, p. 7-15, 2012.

- [76] DELAVIZ, Y.; FINER, Y.; SANTERRE, J. P. Biodegradation of resin composites and adhesives by oral bacteria and saliva: A rationale for new material designs that consider the clinical environment and treatment challenges. **Dental Materials**, v.30, p.16-32, 2014.
- [77] GRISA, A. M. C.; SIMIONI, T.; CARDOSO, V.; ZENI, M.; *et al.* Degradação biológica do PVC em aterro sanitário e avaliação microbiológica. **Polímeros**, v.21, n°3, p.210-216, 2011.
- [78] SHAN, Z.; HASAN, F.; KRUMHOLZ, L.; AKTAS, D. F.; SHAH, A. A. Degradation of polyester polyurethane by newly isolated *Pseudomonas aeruginosa* strain MZA-85 and analysis of degradation products by GC-MS. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.77, p. 114-122, 2013.
- [79] ZEE, M.; SIJTSMA, L.; TAN, G.; TOURNOIS, H.; WIT, D. Assessment of biodegradation of water insoluble polymeric materials in aerobic and anaerobic aquatic environments. **Chemosphere**, v.28, n°10, p. 1757-1771, 1994.
- [80] HOWARD, G. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.49, p. 245-252, 2002.
- [81] SUI, H.; JU, X.; LIU, X.; CHENG, K.; LUO, Y.; ZHONG, F. Primary thermal degradation effects on the polyurethane film. **Polymer Degradation and Stability**, v. 101, p. 109-113, 2014.
- [82] SANTERRE, J.P.; WOODHOUSE, K.; LAROCHE, G.; LABOW, R.S. Understand the biodegradation of polyurethane: from classical implants to tissue engineering materials. **Biomaterials**, v. 26, p. 7457-7470, 2005.
- [83] RODRIGUES, L. P. S. **Efeito do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos**. Natal. 2007. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

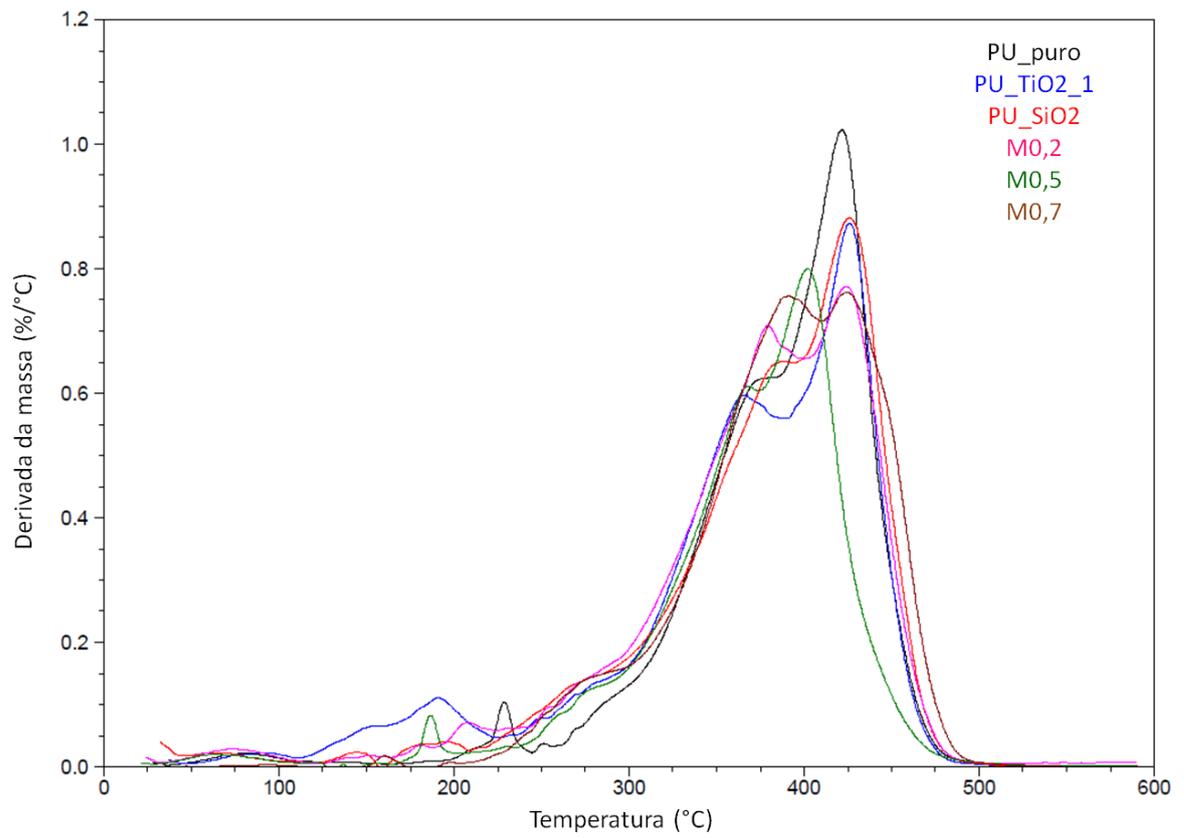
- [84] KUNDU, D.; HAZRA, C.; CHATTERJEE, A.; CHAUDHARI, A.; MISHRA, S. Biopolymer and biosurfactant-graft-calcium sulfate/polystyrene nanocomposites: Thermophysical, mechanical and biodegradation studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 107, p. 37-52, 2014.
- [85] REIJNDERS, L. The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 873-876, 2009.
- [86] FLICKINGER, G. L.; DAIRANIEH, I. S.; ZUKOSKI, Z. F. The rheology of aqueous polyurethane dispersions. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 87, p. 283-305, 1999.
- [87] ALFAYA, A.A.S. **Preparação, caracterização e propriedades dos fosfatos de óxidos mistos SiO₂/TiO₂ e SiO₂/ZrO₂**. Campinas. 2000. 113p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Brasil
- [88] SEERIG, Rafael. **Estudo da influência de cargas minerais utilizadas em tintas imobiliárias**. Porto Alegre. 2013. 33p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [89] SUN, D.; MIAO, X.; ZHANG, K.; KIM, H.; YUAN, Y. Triazole-forming waterborne polyurethane composites fabricated with silane coupling agent functionalized nano-silica. **Journal of colloid and interface science**, v. 361, p. 483-490, 2011.
- [90] SANTOS, L.M. **Preparação de nanocompósitos de poliésteres aromáticos/TiO₂ por polimerização *in situ***. Porto Alegre. 2013. 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdades de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

ANEXOS

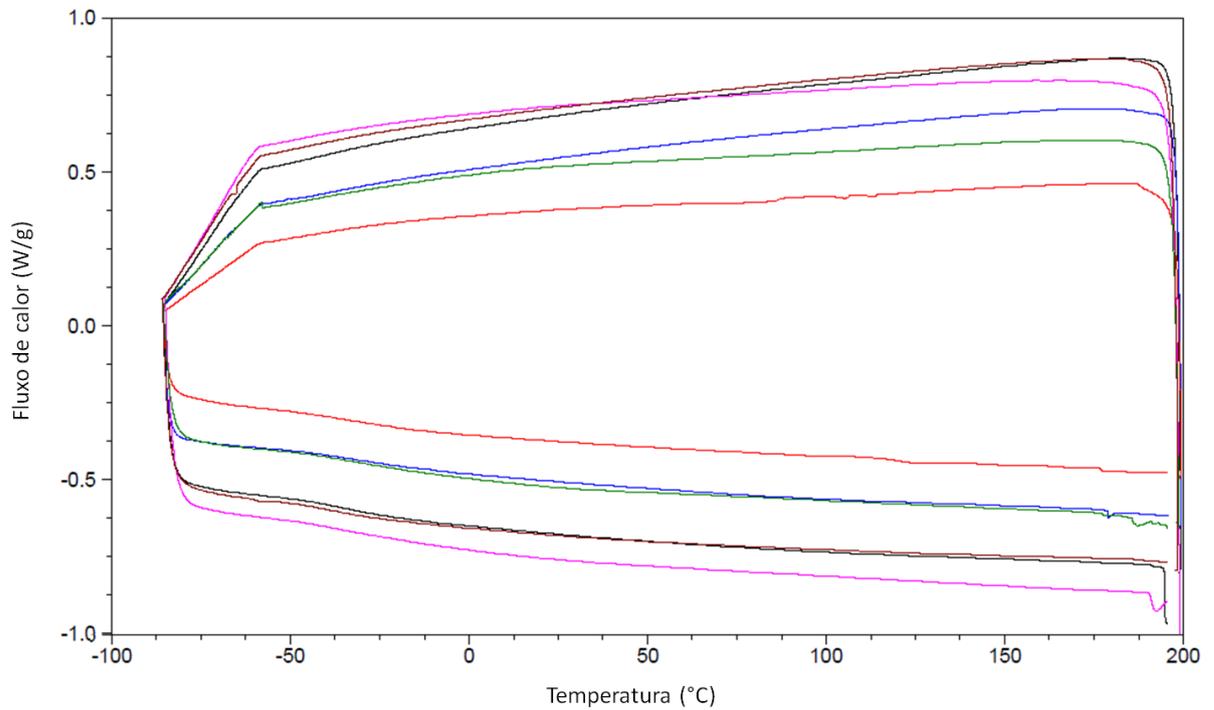
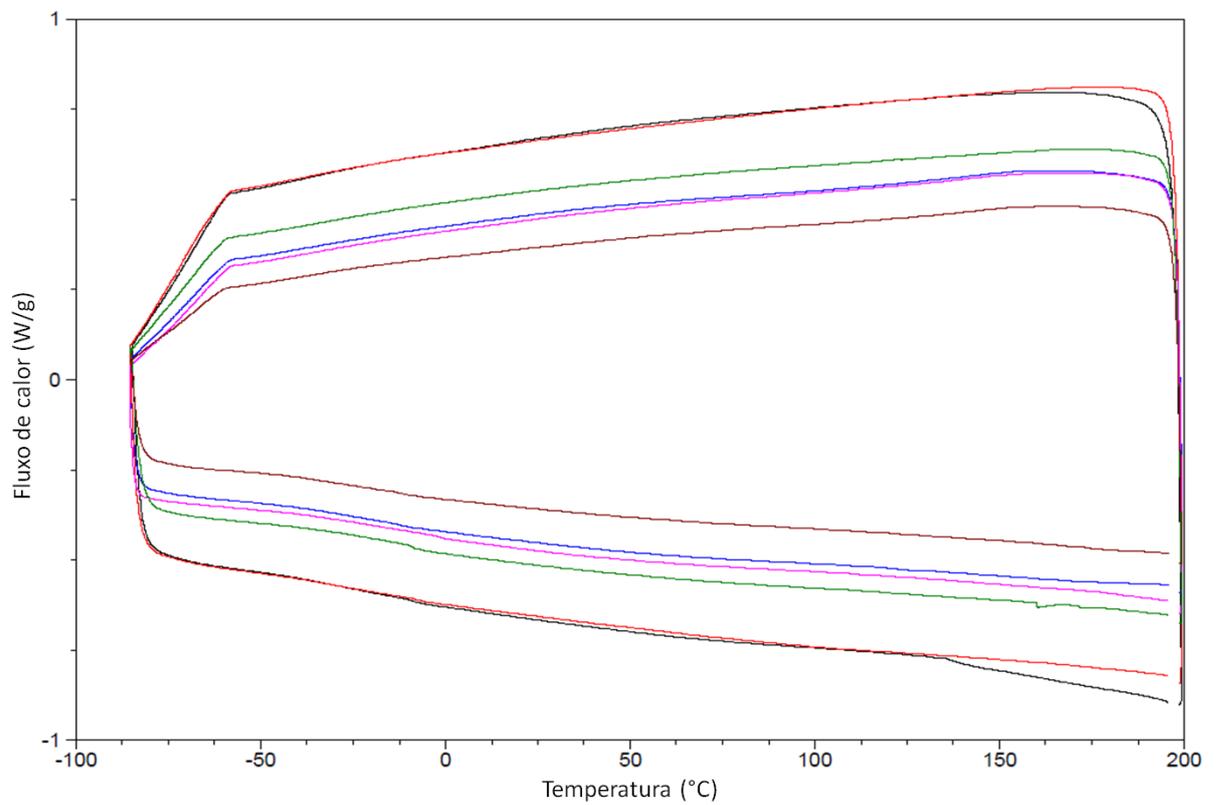
Anexo A: Curva de DTG das amostras sintetizadas

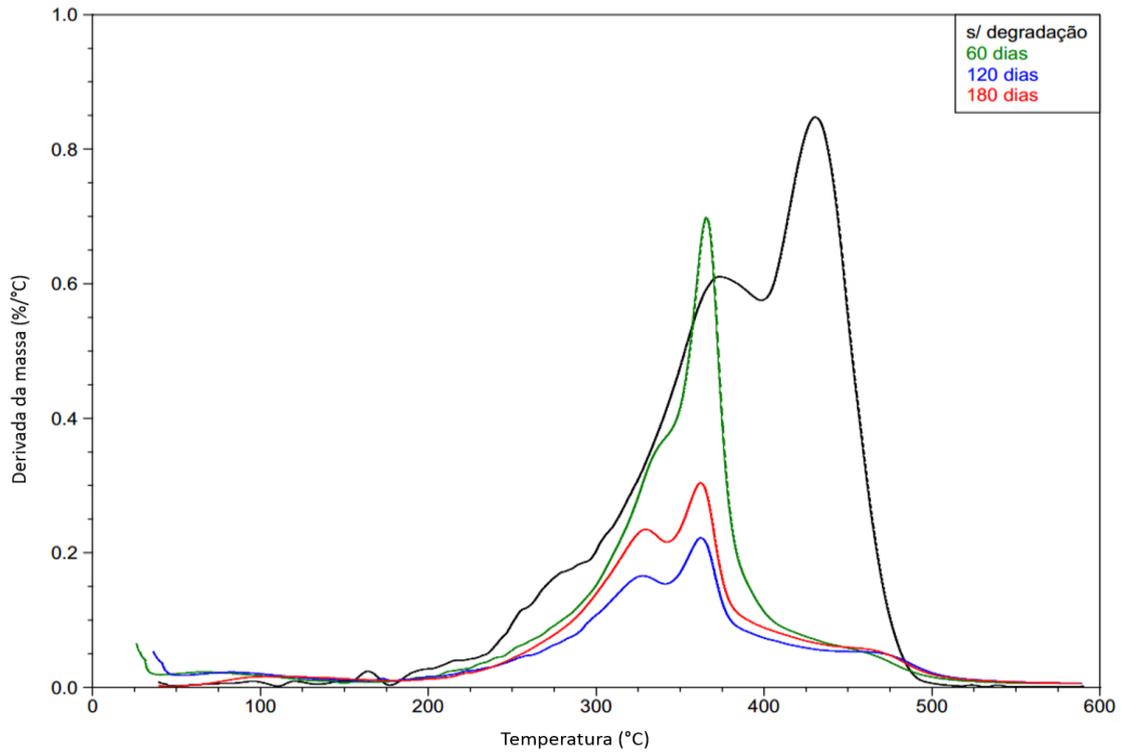


Anexo A1: Overlay das curvas DTG para o grupo com TiO₂_1.

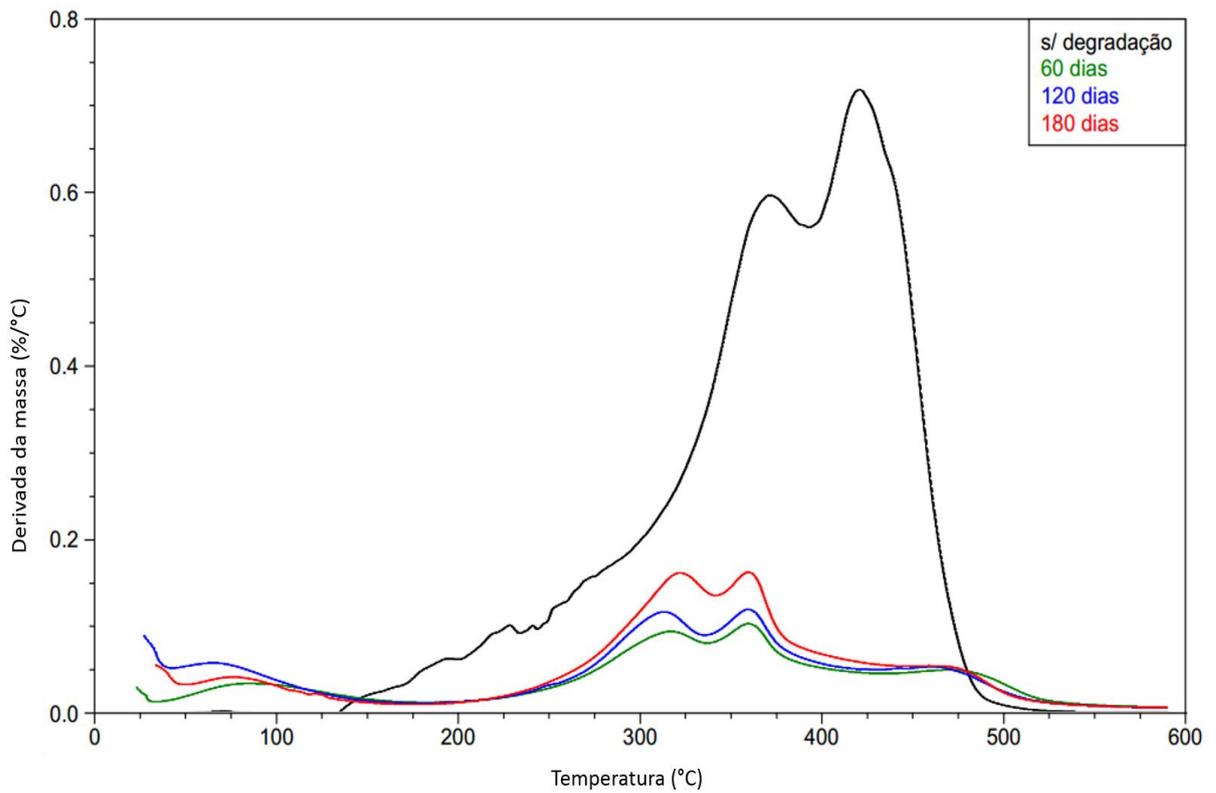


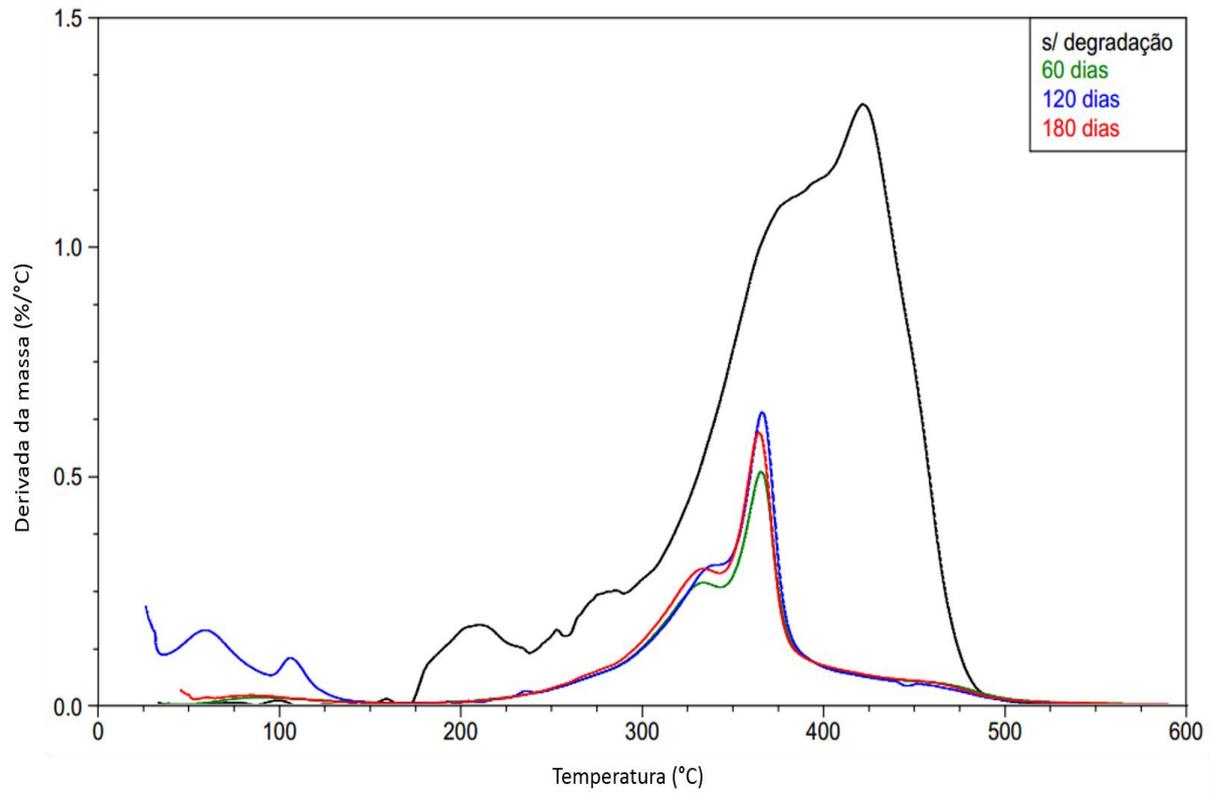
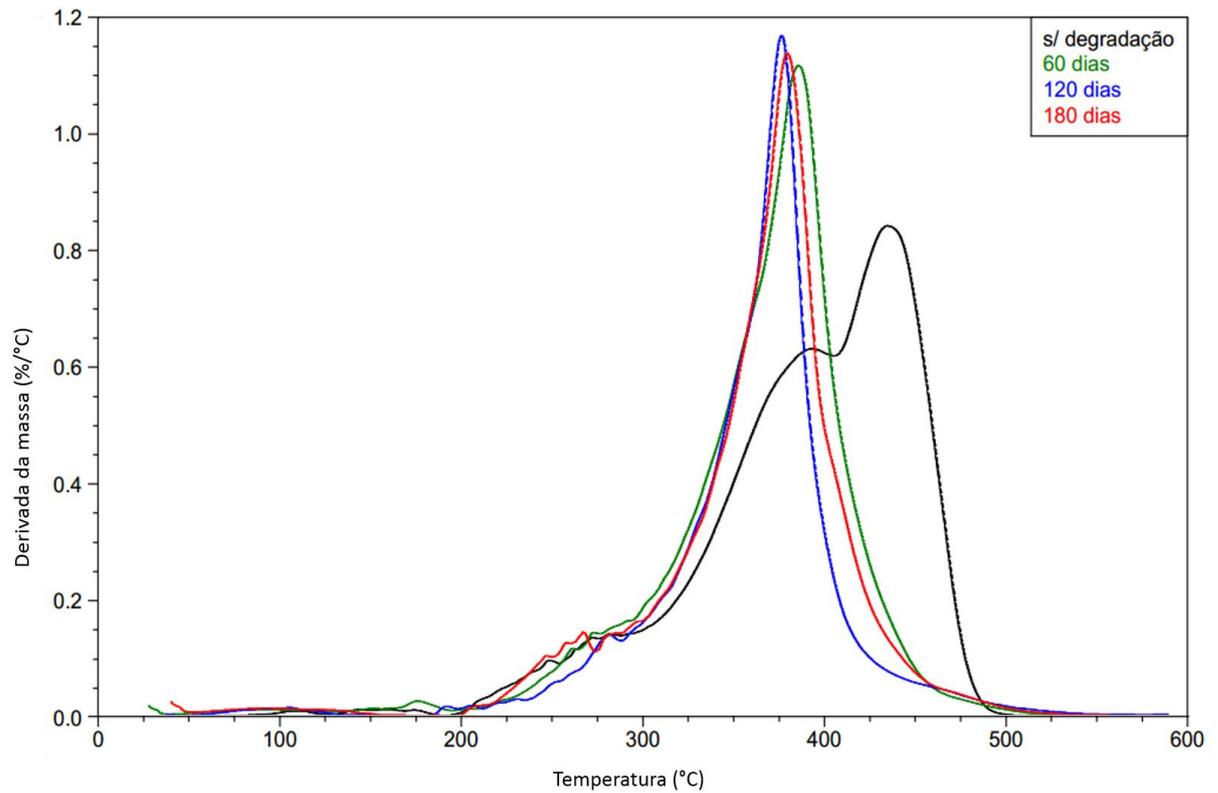
Anexo A2: Overlay das curvas DTG para os compósitos com TiO₂_2.

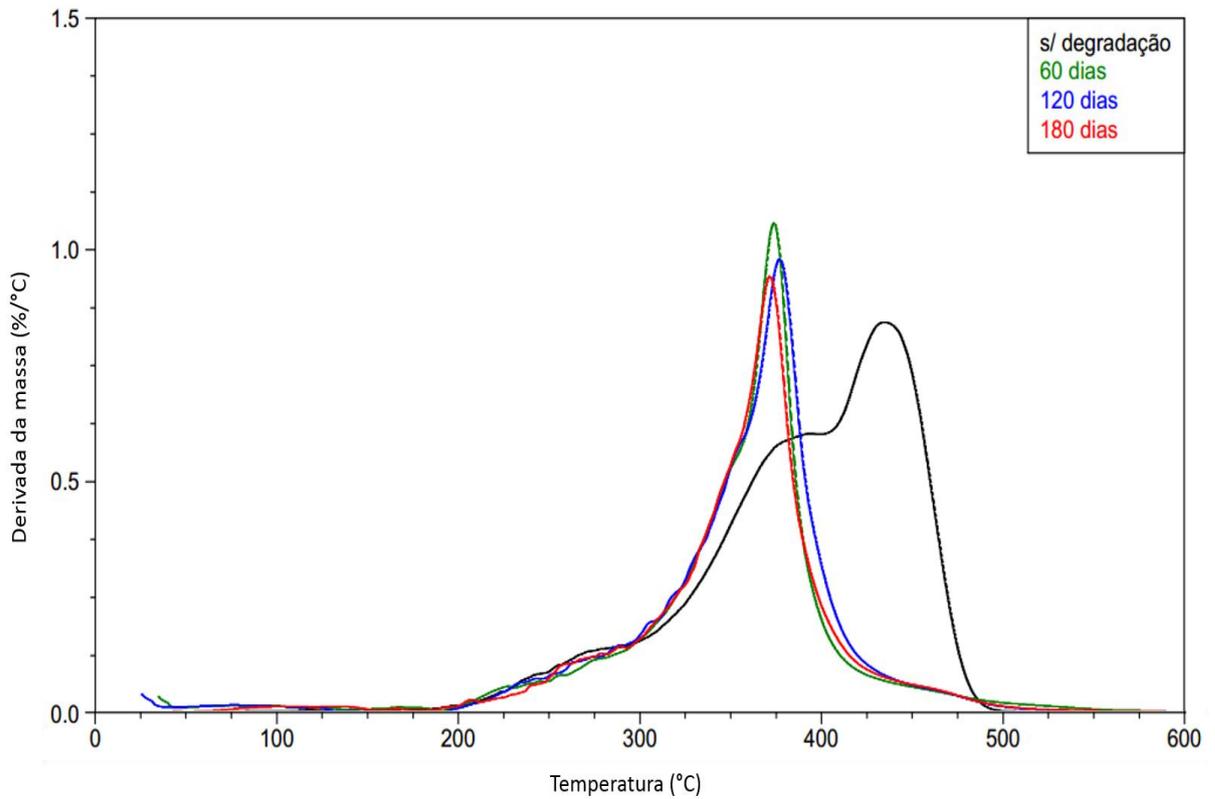
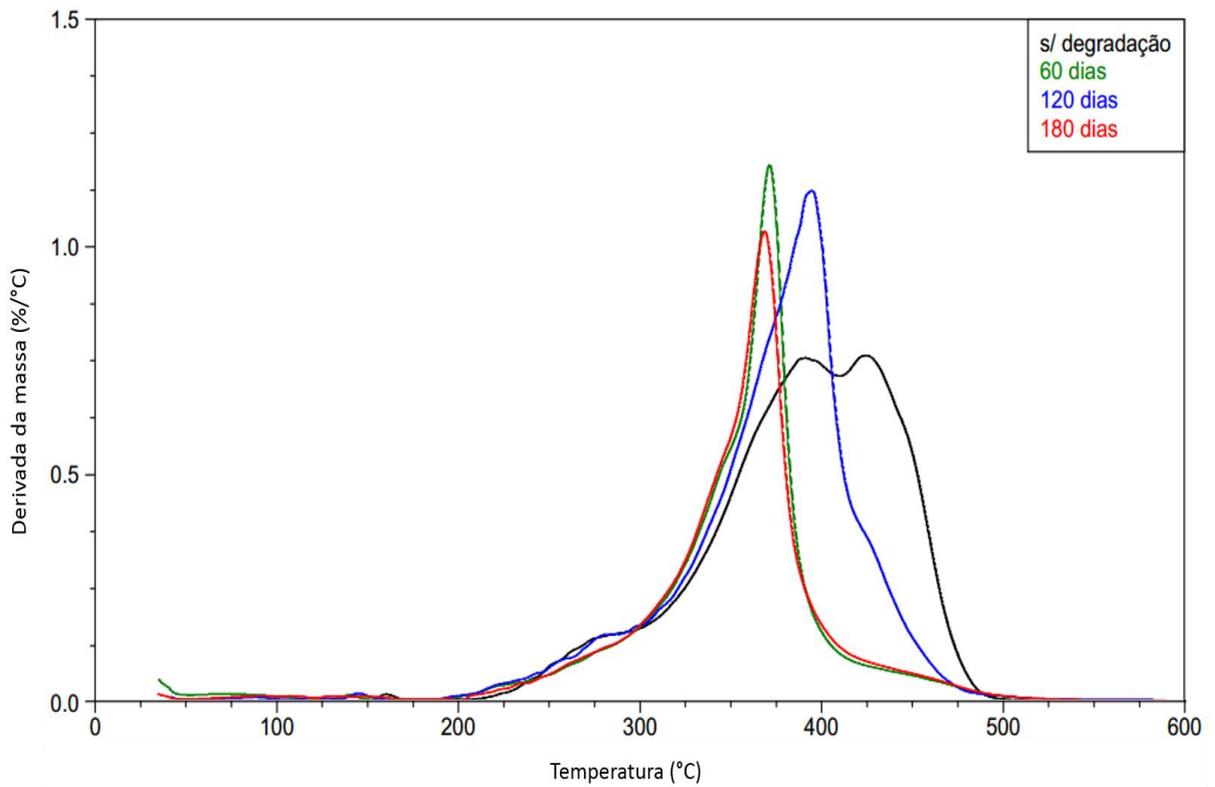
Anexo B: Termogramas de DSC para as amostras sintetizadasAnexo B1: Overlay dos termogramas de DSC para os compósitos com TiO₂_1Anexo B2: Overlay dos termogramas de DSC para os compósitos com TiO₂_2

Anexo C: Curva de DTG das amostras degradadas em solo.

Anexo C1: Curva DTG da amostra PU_puro

Anexo C2: Curva DTG da amostra PU_TiO₂_1

Anexo C3: Curva DTG da amostra PU_SiO₂Anexo C4: Curva DTG da amostra M0,2_TiO₂_1

Anexo C5: Curva DTG da amostra M0,5_TiO₂_1Anexo C6: Curva DTG da amostra M0,7_TiO₂_1