

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

INCORPORAÇÃO POR VIA COLOIDAL DE NANOPARTÍCULAS SINTÉTICAS EM POLÍMEROS COMERCIAIS

Tatiane Moraes Arantes*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
título de MESTRE EM QUÍMICA,
área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

*Bolsista Capes

São Carlos - SP
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar

A662ip

Arantes, Tatiane Moraes.

Incorporação por via coloidal de nanopartículas sintéticas em polímeros comerciais / Tatiane Moraes Arantes. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

89 f.

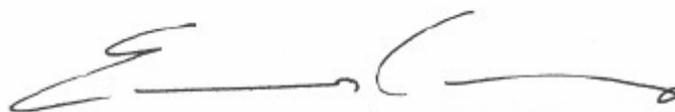
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Nanocompósitos. 2. Nanopartículas. 3. Elastômeros. 4. Óxido de titânio. 5. Óxido de zircônio. I. Título.

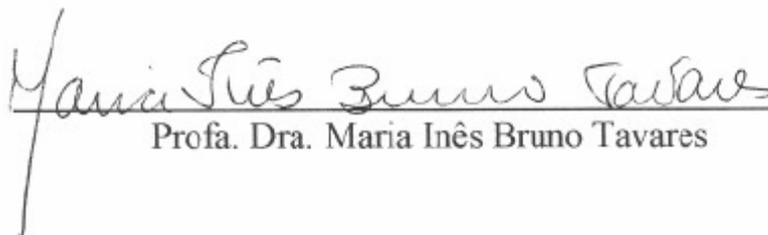
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

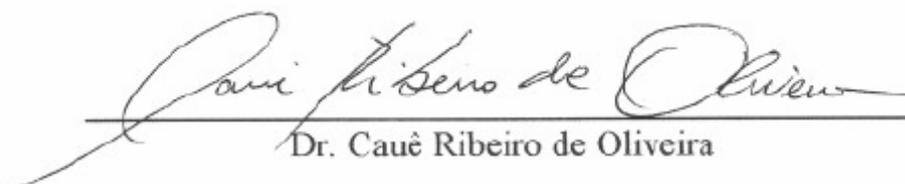
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Tatiane Moraes Arantes**, realizada em 17 de fevereiro de 2009:*



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



Profa. Dra. Maria Inês Bruno Tavares



Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

Dedico este trabalho

*Aos meus pais Vanda e Laerte, ao Fernando,
aos meus irmãos Thaís e Laércio
e a meus sobrinhos Daniel e Laerte Neto.*

“Imaginação é mais importante que o conhecimento, visto que o conhecimento é limitado, enquanto que a imaginação alcança o universo.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

Ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo pela orientação, mas sobretudo pelos ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelas sugestões e discussões e disponibilizar o Liec para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pelas sugestões e discussões.

Ao Dr. Caue Ribeiro pelas discussões e sugestões e participação na banca de defesa.

A Profa. Dra. Maria Inês Bruno Tavares pelas discussões e sugestões e pela participação na banca de defesa.

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira por disponibilizar o sistema fotoquímico para realização das medidas de fotodegradação.

Ao Fernando pelo amor, dedicação, paciência e companheirismo.

A meus pais Laerte e Vanda, meus irmãos Thaís e Laércio e meus sobrinhos Daniel e Laerte Neto, por todo amor, confiança, carinho e apoio.

As minhas amigas Aline, Katyuscya e Núbia pelo carinho, amizade e apoio.

A todos colegas do Liec cerâmica e eletroquímica, em especial aos colegas do grupo Luiz, Renata, Alexandre, Patrícia, Rafael (Pastel), Daniel e Ronaldo.

Aos técnicos do Liec Madalena, Rorivaldo e Ricardo pela ajuda com as medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Ao Giovanni Mambrini por toda contribuição na síntese de nanopartículas.

Ao Rafael Libanori pelas medidas de DSC.

Ao Daniel G. Stroppa e ao laboratório de microscopia eletrônica LME do LNLS, pelas medidas e discussões de HRTEM.

A Katyuscya Veloso Leão e ao Laboratório de RMN da UFSCar pelas medidas e discussões de RMN no estado sólido.

A Capes pela bolsa de mestrado.

A todos do departamento de química da UFSCar, em especial ao programa de pós-graduação em química.

A Nitriflex pela concessão dos látices de SBR e NBR.

E meus agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Nanocompósitos Poliméricos | 1 |
| 1.1.1. Métodos de Síntese | 4 |
| 1.1.2. Síntese de Nanopartículas Coloidais | 7 |
| 1.1.2.1. Mecanismo de Formação das Nanopartículas: Nucleação e Crescimento ... | 14 |
| 1.1.3. Nanocompósitos: Propriedades e Aplicações, Perspectivas Científicas e Comerciais. | 16 |
| 2. METAS E OBJETIVOS | 19 |
| 2.1. Metas..... | 19 |
| 2.2. Objetivos | 19 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 20 |
| 3.1. Materiais..... | 20 |
| 3.1.1. Elastômeros. | 21 |
| 3.1.3. Borracha Estireno-Butadieno (SBR)..... | 22 |
| 3.1.4. Borracha Nitrílica (NBR). | 23 |
| 3.2. Síntese de Nanopartículas de Óxido de Titânio | 24 |
| 3.3 Síntese das Nanopartículas de Óxido de Zircônio | 25 |
| 3.4 Síntese dos Nanocompósitos:..... | 25 |
| 3.4.1. Nanocompósitos com Laponita: | 26 |
| 3.4.2. Nanocompósitos com TiO_2 :..... | 26 |
| 3.4.2. Nanocompósitos com ZrO_2 | 27 |
| 3.5 Caracterização | 27 |
| 3.5.1 Difração de raios X (DRX)..... | 27 |
| 3.5.2 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)..... | 27 |
| 3.5.3. Espectroscopia Raman (FT-Raman). | 28 |
| 3.5.4. Potencial Zeta. | 28 |
| 3.5.5. Espectroscopia UV – Vis | 28 |
| 3.5.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). | 28 |
| 3.5.7. RMN no Estado Sólido. | 28 |
| 3.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM). | 29 |
| 3.5.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM). | 29 |
| 3.6. Fotodegradação dos Nanocompósitos | 29 |

| | |
|---|----|
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 31 |
| 4.1. Síntese das Nanopartículas de TiO_2 | 31 |
| 4.2. Síntese das Nanopartículas de ZrO_2 | 38 |
| 4.3. Nanocompósitos com Laponita: | 45 |
| 4.4. Nanocompósitos com TiO_2 | 52 |
| 4.4.1. Estudo de Fotodegradação dos Nanocompósitos | 54 |
| 4.5. Nanocompósitos com ZrO_2 | 73 |
| 4.5.1. Estudo de Fotodegradação dos Nanocompósitos com ZrO_2 | 74 |
| 5. CONCLUSÕES | 80 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 82 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Mecanismo de estabilização de partículas em soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por carga e (b) estabilização por efeito estérico..... | 8 |
| Figura 2: Esquema da síntese por transferência de fase liquido-sólido-solução (LSS). Utilizado por Wang e colaboradores.. | 10 |
| Figura 3. Nanopartículas de TiO ₂ rutilo na forma de bastões, obtidas por Ribeiro e colaboradores..... | 11 |
| Figura 4. Nanopartícula de TiO ₂ com a capa de ácido oléico..... | 12 |
| Figura 5. Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: curva I: nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de LaMer e Dinegar); curva II: nucleação, crescimento e agregação de pequenas unidades; curva III: nucleação múltipla e <i>Ostwald Ripening</i> | 16 |
| Figura 6. Estrutura química dos polímeros SBR e NBR..... | 20 |
| Figura 7. Fórmula estrutural de poli-isopreno..... | 21 |
| Figura 8. Esquema ilustrativo da rota de síntese pela mistura coloidal do látex polimérico com a dispersão aquosa coloidal das nanopartículas..... | 25 |
| Figura 9. Estrutura química dos surfactantes utilizados na síntese dos nanocompósitos..... | 26 |
| Figura 10. Esquema do sistema fotoquímico para obtenção de informações da cinética de fotodegradação dos nanocompósitos..... | 30 |
| Figura 11. Difratoograma de raios X do TiO ₂ usando ácido oléico como surfactante na proporção Ol:Ti 3:1. Índices de Miller indicando fase anatase a partir da ficha indexada JCPDS # 21-12372 e domínio cristalográfico médio de 8 nm. Al representa o substrato..... | 31 |
| Figura 12. Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) do TiO ₂ usando ácido oléico como surfactante na proporção Ol:Ti 3:1. | 33 |
| Figura 13. Difratoograma de raios X do TiO ₂ usando ácido oléico como surfactante em diferentes proporções Ol:Ti 1) 2:1 2) 3:1 3) 4:1 4) 5:1. Al representa o substrato de alumínio..... | 34 |
| Figura 14. Comparação dos espectros de Infravermelho das nanopartículas de TiO ₂ com Ácido oléico, do ácido oléico puro e com o óxido de titânio fase anatase comercial da Aldrich..... | 35 |

| | |
|--|----|
| Figura 15. Difratoograma de raios X do TiO_2 usando Oleilamina como surfactante com a proporção entre e oleilamina e os íons titânio ($\text{OINH}_2:\text{Ti}$) de 3:1. Al representa o substrato de alumínio. | 35 |
| Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura (FEG) do TiO_2 usando oleilamina como surfactante com a proporção entre e oleilamina e os íons titânio ($\text{OINH}_2:\text{Ti}$) de 3:1. | 36 |
| Figura 17. Espectros de Infravermelho das nanopartículas de TiO_2 com com Oleilamina, da oleilamina e do oxido de titânio fase anatase comercial da Aldrich. | 36 |
| Figura 18. Difratoograma de raios X do TiO_2 sintetizado pelo método PCT..... | 37 |
| Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura (FEG) das nanopartículas de TiO_2 sintetizados pelo método PCT..... | 38 |
| Figura 20. Difratoogramas de raios X das partículas de ZrO_2 preparadas através da hidrólises de solução aquosa $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ com 24h de síntese: (A) ZrOCl_2 a 100°C (B)) ZrOCl_2 a 110°C (C) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ a 110°C | 39 |
| Figura 21. a) TEM imagem dos nanocristais de ZrO_2 (obtidos por meio de tratamento hidrotermal a 110°C por 24 h da solução aquosa de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ do ZrOCl_2). b) ocorrência coalescência orientada. c) Imagem de HRTEM dos nanocristais de ZrO_2 (fase monoclinica), detalhe FFT e simulação de imagem de HRTEM. d) imagem de HRTEM do nanocristal de ZrO_2 (fase tetragonal), detalhe FFT e simulação de imagem de HRTEM. | 40 |
| Figura 22. Espectro de Infravermelho do ZrO_2 preparado com a solução aquosa $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZrOCl_2 a 110°C | 41 |
| Figura 23. Espectroscopia Raman da ZrO_2 monoclinica preparada com uma solução aquosa $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZrOCl_2 a 110°C por 24h. | 42 |
| Figura 24. Potencial zeta medido para amostras de ZrO_2 com concentração inicial de Zr^{4+} de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. O valor do pH no ponto isoelétrico é 5,2..... | 43 |
| Figura 25. Difratoogramas de raios X das partículas de ZrO_2 obtidas das amostras sintetizadas no planejamento fatorial, as letras correspondem as condições de síntese especificadas na tabela 1. | 45 |
| Figura 26. A) A argila Laponita é vendida como um pó seco que é facilmente dissolvido em água, resultando em um gel translúcido. B) Folhas de Laponita e as partículas coloidais do polímero formando um sistema solúvel em água. | 46 |
| Figura 27. Difratoograma de raios X para a Laponita..... | 46 |

| | |
|--|----|
| Figura 28. Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos de SBR para diferentes porcentagens de Laponita. | 47 |
| Figura 29. A) Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com diversas proporções de Laponita. B) Ampliação da região compreendida ente 900 e 650 cm^{-1} ; normalizados com relação ao pico em 698 nm. | 48 |
| Figura 30. Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos de NBR para diferentes porcentagens de Laponita. | 49 |
| Figura 31. A) Espectros de infravermelho do NBR e do NBR com diversas proporções de Laponita. B) Ampliação da região compreendida ente 1200 e 800 cm^{-1} | 50 |
| Figura 32. Curva de DSC para os nanocompósitos de Laponita e NBR. | 50 |
| Figura 33. Curva de DSC para os nanocompósitos de Laponita e SBR. | 51 |
| Figura 34. Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com TiO_2 (0,2%) e DBSA como surfactante. | 53 |
| Figura 35. Esquema de geração de espécies de oxigênio ativas na superfície do TiO_2 | 53 |
| Figura 36. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO_2 (0,2%) com SDS como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos. | 54 |
| Figura 37. Espectros UV-VIS para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,2% de TiO_2 e SDS como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação. | 55 |
| Figura 38. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO_2 (0,02%) com SDS como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos. | 56 |
| Figura 39. Espectros UV-VIS para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,02% de TiO_2 e SDS como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação. | 56 |
| Figura 40. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO_2 (0,2%) com DBSA como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos. | 57 |
| Figura 41. Reações de fotodegradação para cadeia butadiênica. | 58 |
| Figura 42. Reação de formação de carbonilas $\alpha\beta$ -insaturadas na cadeia estirênica. | 59 |
| Figura 43. Reações de clivagem do anel benzênico na cadeia estirênica. | 60 |

| | |
|---|----|
| Figura 44. Espectros UV-VIS para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,2% de TiO ₂ e DBSA como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação..... | 60 |
| Figura 45. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO ₂ (0,02%) com DBSA como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos. | 61 |
| Figura 46. Espectros UV-VIS para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,02% de TiO ₂ e DBSA como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação..... | 61 |
| Figura 47. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO ₂ (0,2%) sintetizado pelo método PCT com DBSA como surfactante, iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos. | 62 |
| Figura 48. Espectros UV-VIS para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,2% de TiO ₂ sintetizados pelo método PCT e DBSA como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação. | 63 |
| Figura 49. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO ₂ (0,02%) sintetizado pelo método do PCT com DBSA como surfactante, iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos. | 63 |
| Figura 50. Espectros UV-Vis para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,02% de TiO ₂ sintetizados pelo método PCT e DBSA como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação..... | 64 |
| Figura 51. Microscopia ótica dos filmes após 150 horas de fotodegradação. | 65 |
| Figura 52. Índice de carbonila (CI) para diferentes tempos de fotodegradação..... | 66 |
| Figura 53. Reações de reticulação entre as cadeias poliméricas com carbonilas αβ-insaturadas..... | 67 |
| Figura 54. DSC dos nanocompósitos de SBR e TiO ₂ após 300h de fotodegradação. | 68 |
| Figura 55. Espectro RMN ¹³ C no estado sólido utilizando a técnica MAS: a) SBR; b) nanocompósito SBR/TiO ₂ 0.2% and c) nanocompósito SBR/TiO ₂ 0.2% fotodegradado. | 69 |
| Figura 56. Espectro de RMN ¹³ C CP/MAS com variação do tempo de contato (VCT): a) SBR, b) nanocompósito de SBR/TiO ₂ e c) nanocompósito de SBR/TiO ₂ fotodegradado. | 71 |

| | |
|---|----|
| Figura 57. Espectros de infravermelho do NBR e do NBR com ZrO_2 (1%) e DBSA como surfactante..... | 73 |
| Figura 58. Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com ZrO_2 (1%) e DBSA como surfactante..... | 74 |
| Figura 59. FTIR dos nanocompósitos de SBR e ZrO_2 (1%) com DBSA como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos. | 75 |
| Figura 60. Índice de carbonila (CI) para diferentes tempos de fotodegradação..... | 76 |
| Figura 61. DSC dos nanocompósitos de SBR e ZrO_2 após 300h de fotodegradação. | 76 |
| Figura 62. FTIR dos nanocompósitos de NBR e ZrO_2 (1%) com DBSA como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos. | 78 |
| Figura 63. Índice de carbonila (CI) para diferentes tempos de fotodegradação..... | 78 |
| Figura 64. DSC dos nanocompósitos de NBR e ZrO_2 após 300h de fotodegradação. | 79 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Mercado global de nanocompósitos de termoplásticos | 17 |
| Tabela 2. Características físico-químicas para o SBR. | 20 |
| Tabela 3. Características físico-químicas para o NBR. | 20 |
| Tabela 4. Domínio de coerência cristalográfica alguns planos da anatase..... | 32 |
| Tabela 5. Posições dos picos Raman, modos atribuídos a ZrO ₂ monoclinica preparada com uma solução aquosa 0,25 mol.L ⁻¹ de ZrOCl ₂ a 110°C por 24h.. | 43 |
| Tabela 6. Planejamento Fatorial 2 ³ otimização da síntese de ZrO ₂ | 44 |
| Tabela 7. Valores de Tg (°C) para os nanocompósitos determinadas através das curvas de DSC. | 51 |
| Tabela 8. Temperatura de transição vítrea (Tg) para os diferentes nanocompósitos. | 67 |
| Tabela 9. Deslocamento químicos para os espectros RMN ¹³ C (δ=ppm) do SBR e dos nanocompósitos de SBR/TiO ₂ | 70 |
| Tabela 10. Tempo de relaxação spin-rede do 1H no eixo rotatório (T1ρH), para o SBR, o nanocompósito SBR/TiO ₂ e o nanocompósito SBR/TiO ₂ fotodegradado. | 72 |

RESUMO

INCORPORAÇÃO POR VIA COLOIDAL DE NANOPARTÍCULAS SINTÉTICAS EM POLÍMEROS COMERCIAIS.

Os nanocompósitos poliméricos são materiais que tem despertado elevado interesse científico e tecnológico por possuírem propriedades mecânicas e térmicas diferenciadas quando comparados aos polímeros puros ou aos compósitos tradicionais. No presente trabalho preparou-se nanocompósitos de borrachas de SBR e de NBR com as nanopartículas sintéticas TiO_2 , ZrO_2 e a argila sintética Laponita, por meio da simples mistura dos componentes em estado coloidal.

As nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas por processamento solvotermal. Neste método, um alcóxido de titânio é hidrolisado em difeniléter na presença de um surfactante, resultando em nanopartículas esféricas com tamanho médio 6 nm, fase anatase e estreita distribuição de tamanho. As nanopartículas de ZrO_2 foram sintetizadas por metodologia hidrotérmica em meio ácido, por meio da hidrólise aquosa de sais de zircônio. Foram observadas nanopartículas de zircônia monoclinicas, na forma de agregados de pequenos cristalitos com cerca de 5 nm. Também foram identificadas nanopartículas de zircônia tetragonais com cerca 5 nm, indicando um processo de coalescência orientada e uma transição de fase do tipo martensítica.

Foram obtidos nanocompósitos de SBR e de NBR com Laponita com estrutura esfoliada para as amostras com até 2,5% em massa de argila sintética. Nos nanocompósitos com 5%, foi observado uma estrutura do tipo intercalada. Os nanocompósitos de SBR e Laponita apresentaram aumento na T_g com o aumento do teor de argila. Os nanocompósitos de NBR e Laponita apresentaram diminuição na T_g com aumento do teor de Laponita.

As nanopartículas de TiO_2 e de ZrO_2 catalisaram a fotodegradação da matriz polimérica de SBR e de NBR. A velocidade de degradação dos nanocompósitos é determinada pela composição e características das nanopartículas, mas o mecanismo de degradação depende apenas da composição do polímero. Foi observado que a velocidade de fotodegradação do nanocompósito de SBR/ TiO_2 foi cerca de quatro vezes maior do a observada no polímero puro, enquanto que os nanocompósitos com ZrO_2 foram degradados a uma velocidade de cerca de duas vezes a do polímero puro.

ABSTRACT**NANOCOMPOSITES OF SYNTHETIC NANOPARTICLES AND COMMERCIAL RUBBER OBTAINED BY COLLOIDAL ROUTE.**

Numerous efforts have focused on the search for new materials involving lower cost, greater durability and, especially, lower environmental impact. In this sense, polymer nanocomposites has become the focus of many research groups because of their superior mechanical and thermal properties. In this study, rubber nanocomposites of SBR and NBR with TiO_2 and ZrO_2 synthetic nanoparticles and commercial clay Laponite, through the simple mixture of components, were prepared. Nanoparticles of TiO_2 were synthesized by a solvothermal route through the hydrolysis of titanium alkoxide in diphenylether. Spherical anatase nanoparticles with average size of 6 nm and narrow size distribution were obtained. Hydrothermal method was used to prepared ZrO_2 nanoparticles through the hydrolysis of an aqueous salt of zirconium. It was observed aggregates of monoclinic zirconia nanoparticles with crystallites of about 5 nm. Tetragonal zirconia nanoparticles smaller than 5 nm were also identified, indicating that the aggregates were formed through an oriented attachment mechanism and a martensitic transition phase occurred. Nanocomposites of SBR and NBR with Laponite with exfoliated structured were obtained for samples up to 2.5%. However, the nanocomposites with 5% of Laponite showed an intercalated structured. It was observed that the T_g of the SBR and Laponite nanocomposites increase with the increase of clay content, but NBR nanocomposites showed an inverse behavior, decreasing T_g with the increase of the Laponite content. The photodegradation rate was determined by the characteristics of the nanoparticles, without affecting the degradation mechanism. The nanocomposites with titania showed higher rates of photodegradation than the nanocomposites with zirconia.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nanocompósitos Poliméricos

Os avanços tecnológicos associados às crescentes exigências ambientais do século XXI requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais com uma larga faixa de aplicações. A possibilidade de se combinar propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um desafio antigo. O conceito de materiais híbridos orgânico/inorgânicos emergiu recentemente, com pesquisas em materiais mais sofisticados de alto valor agregado. Normalmente, as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares não encontradas em uma única substância.¹

Um material compósito natural ou sintético, pode ser descrito como todo aquele que é formado por duas ou mais fases separadas por uma interface, de tal forma que algumas das suas propriedades sejam modificadas como resultado da interação destas distintas fases.² Este comportamento sinérgico entre as fases constituintes do material compósito pode ser tanto positiva (resultando no aumento da intensidade de uma dada propriedade) quanto negativa (com redução da intensidade). O benefício de se inibir ou intensificar uma dada propriedade depende do tipo de aplicação que se espera dar a este material compósito.

Com o advento da nanotecnologia, que pode ser entendida como a criação, manipulação e exploração de materiais com escala nanométrica. E um dos focos da nanotecnologia em polímeros é a obtenção de nanocompósitos³. O termo nanocompósitos foi introduzido por Roy e colaboradores⁴, entre 1982-1983, para designar materiais compósitos contendo mais de uma fase sólida, nos quais a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das suas dimensões em escala nanométrica. Nesta escala, mesmo em pequenas quantidades, a presença destes reforços inorgânicos promovem melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, e físico-químicas dos polímeros em comparação aos polímeros puros e aos tradicionais

compósitos poliméricos⁵. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica / inorgânica, inorgânica / orgânica ou ainda orgânica / orgânica.

Os nanocompósitos apresentam outras vantagens sobre os compósitos tradicionais. Devido ao baixo conteúdo de reforços (cerca de 5% em massa), não há perda da processabilidade e nem aumento da densidade do produto final. Já, os compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem uma alta quantidade de reforços inorgânicos (cerca de 30% em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Entretanto, o alto teor de reforço pode trazer desvantagens nas propriedades do compósito, tais como, aumento na densidade do produto e perda de tenacidade devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico. Além disso, a processabilidade do material com o elevado teor de aditivo inorgânico torna-se mais difícil, levando a alto nível do torque do equipamento de mistura, maior dificuldade de dispersão do reforço inorgânico, e maior desgaste de equipamento. A dispersão em nível nanométrico aumenta a área de contato entre o reforço e a matriz polimérica, melhorando a compatibilidade entre as mesmas, além do mais, devido ao reforço ter dimensões reduzidas, o material resultante pode ter transparência ótica⁶. A incorporação de reforços inorgânicos em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas melhoradas quando comparadas aos compósitos tradicionais⁷⁻⁹, tudo isso mantendo ou melhorando as características de processabilidade dos polímeros¹⁰, possibilitando o uso destes materiais pela indústria¹¹.

Os nanocompósitos costumam ser classificados pelo tipo de nanopartículas incorporadas, que variam desde típicas esferas até fibras ou placas bidimensionais de espessura nanométrica, como aquelas conseguidas através do esfolheamento de argilas^{6,7}. Aliás, os sucessos obtidos com este tipo de nanopartícula serve como paradigma quanto às possibilidades tecnológicas oferecidas pelos nanocompósitos. No fim da década de 80, pesquisadores da Toyota desenvolveram uma classe de nanocompósitos obtidos a partir da poliamida 6.6 (Nylon) e argilas do tipo montmorilonitas modificadas¹². Alguns trabalhos recentes mostram que o uso de argilas modificadas na obtenção de nanocompósitos resultam em ganhos em diversas propriedades, como resistência mecânica e química¹³⁻¹⁶, barreira a gases^{6,17-19}, e características corta-fogo²⁰. Outra importante propriedade dos

nanocompósitos com argilas é a manutenção das características ópticas dos polímeros puros¹⁴.

Além das argilas, existe um conjunto enorme de outras espécies nanométricas que podem ser utilizadas para a síntese de nanocompósitos, inclusive possibilitando aplicações não restritas ao desempenho mecânico destes materiais. Os nanocompósitos formados por nanopartículas metálicas e polímeros condutores têm atraído muito interesse durante os últimos anos, em função das várias aplicações destes materiais (como por exemplo, em sensores, células solares etc.). Tais materiais exibem várias propriedades diferenciadas (condutividade elétrica, fluorescência, fotocatalíticas, etc), que não são possíveis de serem obtidas através de seus constituintes isolados. Oliveira e colaboradores relataram um aumento na condutividade da polianilina com a inserção de nanopartículas de prata²¹.

Recentemente foi publicada a formação de um nanocompósito luminescente por meio da incorporação de nanopartículas de ZnS dopados com Mn em uma matriz de PMMA (polimetil metacrilato)²². Também são encontradas na literatura diversas referências ao uso de nanopartículas de TiO_2 ²³, SnO_2 , SiO_2 ²⁴, silicatos fibrosos ou mesmo hidróxidos lamelares, obtidos inclusive a partir de hidróxidos lamelares sintetizados por processamento hidrotermal²⁵. Polímeros com propriedades magnéticas preparados pela incorporação de óxidos como o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 também são alvos de inúmeras pesquisas²⁶. Huynh e colaboradores obtiveram células solares poliméricas com rendimento 6,5% de conversão a partir da incorporação de nanopartículas de CdSe ²⁷, que é considerado um rendimento relativamente alto para células solares híbridas, orgânica/inorgânicas que apresentam rendimentos da ordem de 2%.

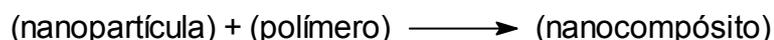
Nos últimos anos foram preparadas nanocompósitos inúmeros polímeros. Considerando que a etapa crítica para a formação de qualquer tipo de nanocompósito é conseguir a máxima dispersão das espécies nanométrica na matriz polimérica, a estratégia de síntese adotada depende da compatibilidade das nanopartículas com a matriz polimérica usada¹⁴. Sendo que as propriedades reológicas dos nanocompósitos são influenciadas pela morfologia das nanopartículas, assim como da sua dispersão na matriz polimérica²⁸. Por isso, a estratégia escolhida determinará a necessidade ou não de um pré-tratamento do material nanométrico. Se as superfícies das nanopartículas forem compatíveis com o polímero, é possível promover sua incorporação direta destas partículas na matriz

polimérica, o que geralmente ocorre quando são utilizados polímeros solúveis em água, como o PEO ou o PVP. Por outro lado, muitos polímeros são bastante hidrofóbicos, com baixa polaridade e praticamente não funcionalizados. Neste caso, é necessário algum tipo de pré-tratamento em uma das fases, como a funcionalização da superfície das nanopartículas ou seu encapsulamento, ou fazendo uso de técnicas de polimerização “*in situ*”, uso de blendas ou mesmo trabalhando com polímeros em fase coloidal.²⁹

1.1.1. Métodos de Síntese

Por se tratar de uma área relativamente nova dentro da química dos materiais, ainda não existe uma classificação inteiramente aceita ou suficientemente representativa dos diversos tipos de nanocompósitos ou dos métodos empregados para a sua síntese. Uma classificação simples, porém bastante útil divide as estratégias de sínteses em três classes, ainda que por vezes sejam utilizadas mais de uma estratégia para a obtenção de um material complexo⁹.

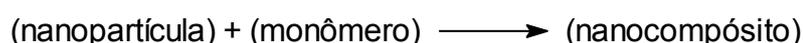
1-Simples mistura dos componentes:



2 - Síntese das nanopartículas “*in situ*”:



3 -Polimerização “*in situ*”:



Cada uma das três estratégias exhibe vantagens e desvantagens relativas. Por exemplo, a simples mistura dos componentes é a estratégia mais utilizada pelo setor industrial para a produção de nanocompósitos. É comum dissolver os polímeros em um solvente apropriado e então adicionar as espécies nanométricas compatíveis com o sistema. Após a retirada do solvente, obtém-se o nanocompósito desejado. Apesar de sua aparente simplicidade, existem inúmeras procedimentos possíveis que levam a compatibilização das distintas fases constituintes. Muitos grupos de pesquisa, por exemplo, aproveita o fato de alguns polímeros se apresentarem como uma dispersão coloidal (na forma de látex ou de emulsão) para contornarem a necessidade de dissolver o polímero e ainda tirar proveito da tendência de muitas nanopartículas (esféricas, fibrosas ou lamelares) serem facilmente dispersas no

meio coloidal^{30,29}. Outro método amplamente utilizado passa pela funcionalização da superfície das nanopartículas antes de sua adição à matriz polimérica³¹⁻³³. Neste caso, pode-se conseguir que as nanopartículas interajam covalentemente com as cadeias poliméricas, modificando completamente o micro-ambiente no qual as nanopartículas estão inseridas^{34,35}. Esta abordagem pode ser aplicada para nanopartículas com qualquer formato, tamanho e composição. Por outro lado, pode-se simplesmente encapsular as nanopartículas com algum polímero ou com algum tipo de surfactante. Neste caso, a compatibilidade entre a fase nanométrica inorgânica e a fase orgânica resulta da presença desta camada intermediária. Estas nanopartículas encapsuladas podem ser facilmente incorporadas ao polímero por fusão. Inclusive, alguns autores fazem referência ao uso de extrusoras convencionais para a incorporação destas nanopartículas encapsuladas²⁴.

Por outro lado, a síntese das nanopartículas “*in situ*” envolve métodos de preparação bastante sofisticados e amplamente empregados em diversas áreas da química dos materiais³⁶⁻³⁹. De modo geral, as técnicas mais empregadas são aquelas classificadas recentemente por Yoshimura como “Soft Solution Methods”⁴⁰. Especificamente para a síntese de nanopartículas “*in situ*” para a produção de nanocompósitos, são empregados principalmente dois métodos que envolvem, por um lado, reações do tipo sol-gel e, por outro, materiais estruturantes também conhecidos como “self-assembly materials”⁴¹.

A síntese de nanopartículas “*in situ*” por meio de reações sol-gel tem sido aplicadas na obtenção de sistemas compósitos que requerem grande homogeneidade e transparência, como aqueles desenvolvidos para aplicações ópticas⁴². Nestes casos são utilizados polímeros que apresentem grupos funcionais que possam estabelecer interações atrativas com a fase inorgânica nanométrica, como por exemplo o PMMA, PVAc, ou mesmo as poliamidas. As reações sol-gel ocorrem a partir de precursores inorgânicos do tipo $ROM(OR')_3$, em que M é freqüentemente Si ou Ti, e R e R' são grupos orgânicos não hidrolisáveis. As reações envolvidas neste processo são aquelas nas quais os grupos OR são substituídos por grupos silanol (Si-OH). Estes grupos silanol podem reagir entre si ou com outros grupos OR por meio de reações de condensação, formando ligações siloxano, originando uma rede tridimensional de sílica. À medida que a condensação progride, o solvente fica retido no interior dos poros da estrutura e obtém-se um gel que se torna progressivamente mais denso. Na seqüência, os grupos OR' dos

derivados alcóxido são hidrolisados na presença da matriz polimérica, seguida de reações de condensação, levando à formação de um gel no qual o polímero fica retido^{41,43}. Os tetraalcóxidos de Si e Ti são os precursores comerciais mais usados nas sínteses das nanopartículas pelas rotas sol-gel, com especial destaque para o TEOS usado para se obter nanosílicas⁴⁴.

Em grande parte, as propriedades do compósito são determinadas pelas características do polímero. Assim, a polimerização “*in situ*” na presença das nanopartículas possibilita tanto um controle rigoroso das propriedades físico-químicas da matriz polimérica quanto uma distribuição uniforme das nanopartículas, o que refletirá diretamente nas propriedades finais do nanocompósito preparado. Neste caso, destacam-se os nanocompósitos preparados a partir das poliolefinas, poliésteres (insaturados), resinas epóxi, poliuretanas e as poliamidas e poliimidas. De modo geral, as nanopartículas recebem algum tipo de tratamento em sua superfície exatamente para permitir sua solubilização, algumas vezes fazendo uso de técnicas de encapsulamento⁴⁵. Recentemente Huang e colaboradores modificaram as superfícies da argila montmorilonita simultaneamente à polimerização polietileno, e obtiveram nanocompósitos com melhorias significativas na miscibilidade entre o polietileno e as lamelas de argila⁴⁶.

Já quando a técnica de emulsão é utilizada para a polimerização há necessidade de um rigoroso controle dos parâmetros experimentais. O meio solvente nestes casos geralmente é a água e envolve um iniciador solúvel, surfactantes e monômeros insolúveis ou pouco solúveis. A reação de polimerização ocorre preferencialmente no interior das micelas formadas. A principal vantagem deste método de síntese é o controle sobre o tamanho das cadeias poliméricas e sobre a distribuição das massas moleculares. Muitos grupos têm utilizado a possibilidade de intercalar monômeros nas galerias de compostos lamelares para se obter nanocompósitos de alto desempenho⁴⁷⁻⁴⁹.

A estratégia de preparação de nanocompósitos de matriz polimérica através de polimerização “*in situ*” na presença das nanopartículas requer um conhecimento prévio das condições e do mecanismo de polimerização, assim como a seleção criteriosa dos monômeros adequados. Contudo, uma vez estabelecidas às condições, permite preparar nanofilamentos, fibras ou até filmes finos. Se os monômeros possuírem o tamanho e a geometria apropriada podem ainda ser inseridos nos poros ou canais de uma estrutura micro ou mesoporosa, por troca

iônica ou inclusão direta, empregando um gás ou de uma fase líquida. Este método tem sido na verdade referido na literatura como uma das estratégias mais promissoras, e a tendência parece apontar para a sua aplicação cada vez mais variada, quer de reforços inorgânicos, quer de matrizes poliméricas.

Por sua vez, a técnica de polimerização em massa é relativamente rápida quando comparada com as outras técnicas de síntese e dispensa o uso de solventes, todavia a formação de um sistema de alta viscosidade durante o processo de síntese pode dificultar a dispersão das nanopartículas inorgânicas. Ainda assim, é um dos processos industriais de maior aplicabilidade para a obtenção de nanocompósitos, pois as indústrias utilizam os equipamentos já disponíveis em sua produção, não sendo necessários investimentos em novos equipamentos e em novas contratações.

1.1.2. Síntese de Nanopartículas Coloidais

As propriedades das nanopartículas (ópticas, elétricas e magnéticas) dependem diretamente de sua composição, tamanho e forma. Para a obtenção de nanopartículas podem ser utilizados dois grandes métodos de síntese: os métodos físicos ou os métodos químicos. Os métodos físicos, também conhecidos como *top down*, são aqueles em que se manipula o material em escala macro, e por meio de processos físicos, quebra-se as partículas até que fiquem em escala nanométrica. Sonólise e nanolitografia são exemplos deste método de preparação⁵⁰. Os métodos químicos, conhecidos como *bottom up*, são os preferidos por serem mais simples e possibilitarem maior controle sobre o processo. Tais métodos são baseados em reações químicas e utilizam precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas⁵¹.

Um dos métodos mais versáteis e baratos de se obter nanopartículas é o da síntese coloidal. Diversos estudos demonstram a possibilidade de se gerar, de forma controlada, partículas na forma cilíndrica, cúbicas, triangulares, prismáticas, bastões, placas, entre outras⁵². Se por um lado, para a preparação de peças cerâmicas de alto desempenho, os aglomerados de nanopartículas não representam um problema muito sério, para a preparação de nanocompósitos estes aglomerados podem inviabilizar sua preparação.

O estudo de nanopartículas não é trivial, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, pois o tamanho reduzido dificulta sua caracterização por técnicas convencionais. Além disso, é fundamental a obtenção de amostras ideais, ou seja, com estreita distribuição de tamanho ^{53,54}. Várias rotas de obtenção de nanopartículas por meio de precursores em solução foram descritas nos últimos anos. Dadas as características destes processos, as nanopartículas obtidas permanecem dispersas na solução original, comportando-se de maneira similar a uma solução homogênea. Nanopartículas dispersas em um solvente representam, na realidade, uma forma de dispersão coloidal, onde a fase dispersa é formada por nanopartículas em escala de poucos nanômetros de diâmetro ^{55,56}.

Nanopartículas apresentam alta área superficial e, portanto, alta energia superficial. Durante sua síntese, as partículas tendem a se aglomerar e crescer para que, assim, ocorra diminuição na energia total do sistema. ^{57,58} Para evitar o crescimento descontrolado das partículas e produzir nanopartículas não-aglomeradas, normalmente se utilizam dois mecanismos básicos de estabilização:

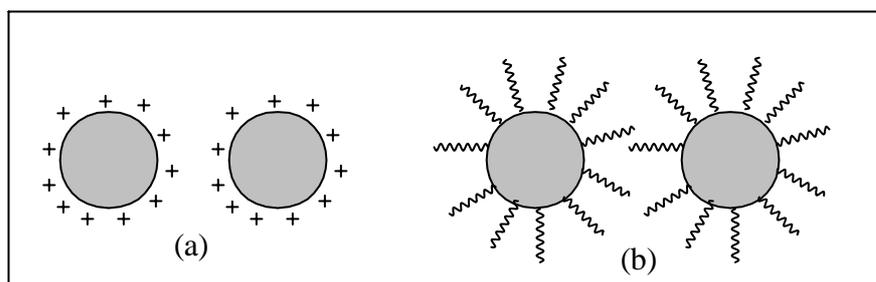


Figura 1. Mecanismo de estabilização de partículas em soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por carga e (b) estabilização por efeito estérico.

(i) repulsão por cargas elétricas:

As partículas se repelem por apresentarem a superfície eletricamente carregada. A estabilização eletrostática é a via mais comum de estabilização para sistemas aquosos. ⁵⁹ O potencial zeta reflete o potencial de superfície das partículas, o qual é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas. Este parâmetro é determinado utilizando-se técnicas de eletroforese. Em módulo, um valor de potencial zeta relativamente alto é importante para uma boa estabilidade físico-química da suspensão coloidal, pois grandes forças

repulsivas tendem a evitar a agregação em função das colisões ocasionais de nanopartículas adjacentes.⁶⁰ (Figura 1a)

(ii) adição de um material estabilizante:

As partículas não se agregam por possuírem, na sua superfície, um agente protetor conhecido como passivante (Figura 1b). O passivante impede a aglomeração das partículas fazendo uso do efeito estérico. Dentre os materiais usados como passivantes podemos citar surfactantes, moléculas orgânicas com grupos polares e polímeros⁵⁴.

Colóides passivados apresentam muitas vantagens, pois geralmente formam dispersões mais estáveis, mas podem ser isolados por precipitação, filtrados, secos, e “redissolvidos” sem perder suas características. Além disso, a camada passivadora desempenha outros papéis importantes, influenciando tanto as características individuais (solubilidade, tamanho e estrutura), como sua distribuição espacial, ou seja, a formação de arranjos após a secagem do solvente.

Avanços recentes nas estratégias de síntese de nanopartículas (como os semicondutores conhecidos como pontos quânticos,⁶¹ os óxidos e os metais nobres⁶²) permitiram o controle preciso da composição, do tamanho, da forma,⁶³ da estrutura do cristal⁶⁴ e da química de superfície. As propriedades distintas das partículas devido aos seus tamanhos em nanômetros podem ser aproveitadas em conjuntos com propriedades coletivas novas,⁶⁵ que podem ser manipuladas controlando o afastamento interpartículas e no processamento do material. A combinação das nanopartículas de óxidos e metais nobres, formam o que é chamado de super-redes semicondutoras de nanocristais, e atraíram a atenção crescente desde que foram relatados em 1989. Os estudos das nanoesferas coloidais (naturais e sintéticos) mostraram que as misturas de tais esferas com relações selecionadas do tamanho podem co-cristalizar nos cristais AB, AB₂, AB₅ ou AB₁₃ coloidais binários. Estes estudos foram motivados pelo conceito emergente de material meta-estável, que são materiais com as propriedades que surgem da interação controlada de diferentes nanocristais. Os conjuntos nanocristalinos multicomponentes precedentes resultaram geralmente em materiais amorfos ou pouco ordenados, por causa das forças não direcionais ou da mobilidade insuficiente. Recentemente, vários pesquisadores⁶¹⁻⁶⁵ relataram a automontagem de nanopartículas do semicondutor PbSe e dos nanocristais Fe₂O₃ magnéticos em super-redes tridimensionais ordenadas. O uso de relações específicas do tamanho

dirige o conjunto das nanopartículas magnéticas e semicondutoras nas super-redes AB_{13} ou AB_2 com propriedades óticas e magnéticas ajustáveis. Os autores sugerem que este conceito da síntese poderia finalmente permitir o ajuste fino das propriedades dos materiais, magnéticas, elétricas, óticas e mecânicas.

Um dos métodos recentemente utilizado para a síntese de nanopartículas de metais nobres, envolve a reação em um sistema trifásico líquido / sólido / solução (LSS), onde o precursor metálico ($AuCl_4^-$), dissolvido em água é transferido, empregando um agente de transferência (como o brometo de tetraoctilamônio), para uma fase orgânica (tolueno, clorofórmio, etc) onde o passivante (linoleato do sódio um outro estearato do sódio) já está dissolvido, seguido da redução com um agente redutor adequado (etanol, hidrazina, boro-hidreto de sódio, etc).⁶⁶ Junto com o processo de redução, o linoleato adsorve na superfície dos nanocristais do metal nobre com as cadeias do grupo alquila na parte externa, assim os nanocristais do metal ganharão superfícies hidrofóbicas. Um processo espontâneo de separação de fase ocorre então por causa do peso dos nanocristais do metal e da incompatibilidade entre as superfícies hidrofóbicas e seus arredores hidrofílicos, e os nanocristais do metal nobre podem ser facilmente coletados no fundo do recipiente. Wang e colaboradores⁶⁷ utilizaram o método LSS para preparação de metais nobres (Figura 2).

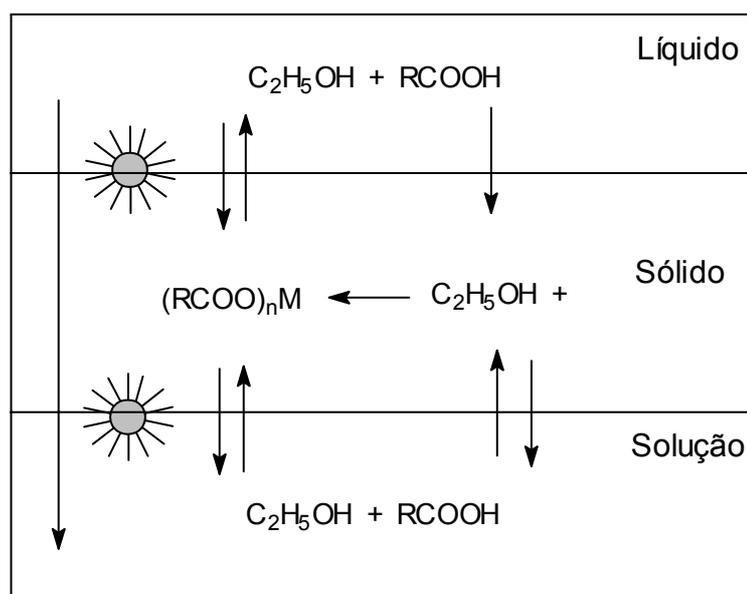


Figura 2: Esquema da síntese por transferência de fase líquido-sólido-solução (LSS). Utilizado por Wang e colaboradores⁶⁷.

Utilizando o complexo oleato-metal, Park e colaboradores sintetizaram nanopartículas monodispersas de diversos óxidos como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , MnO , CoO . A síntese foi realizada reagindo o cloreto do metal em oleato de sódio, e depois decompondo termicamente o oleato metálico em um solvente em ebulição.⁶⁸ Outro método bastante simples para a síntese de nanopartículas utiliza microemulsões água/surfactante, que são meios isotrópicos e termodinamicamente estáveis para a síntese das partículas. Chen e Wu sintetizaram nanopartículas de níquel em uma microemulsão água/CTBA (brometo de cetiltrimetilamônio/n-hexano) usando NiCl_2 como precursor e hidrazina como agente redutor.⁶⁹

O método sol-gel é um processo versátil usado para síntese de materiais cerâmicos. Em um típico processo sol-gel, uma suspensão coloidal, ou um sol, é formado a partir de uma reação de hidrólise e de polimerização dos precursores, geralmente sais inorgânicos do metal ou compostos orgânicos do metal como alcóxidos do metal. Terminada a polimerização, a perda de solvente conduz à transição do líquido sol na fase do gel sólida.⁷⁰ Ribeiro e colaboradores obtiveram TiO_2 rutilo na forma de bastões, por um método baseado na decomposição do complexo de peroxotitânio. Os resultados indicam que a morfologia anisotrópica relatada para nanocristais de TiO_2 rutilo está relacionada ao processo de coalescência orientada. Apesar da predominância de nanocristais de rutilo em tempos mais longos do tratamento a 95°C , os nanocristais foram obtidos também na fase anatase (Figura 3).⁷¹

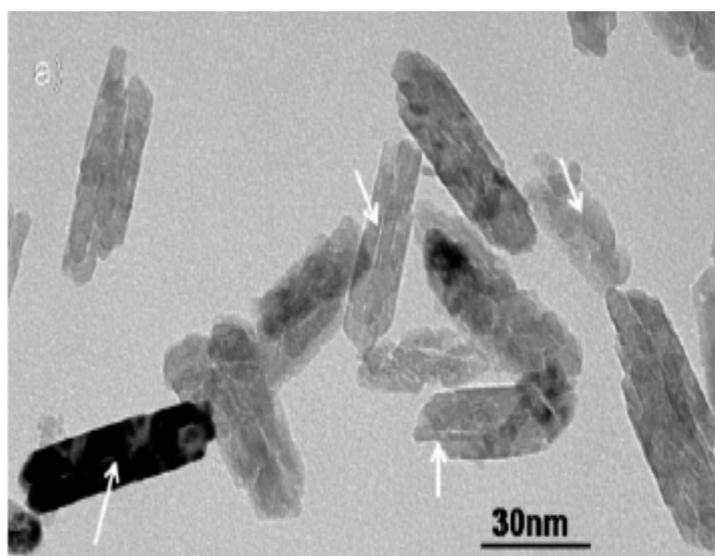


Figura 3. Nanopartículas de TiO_2 rutilo na forma de bastões, obtidas por Ribeiro e colaboradores⁷¹.

O'Brien e colaboradores sintetizaram nanopartículas de TiO_2 , e BaTiO_3 monodispersas em suspensão coloidal estável⁷², recentemente utilizada por Mizuno e colaboradores para a síntese de nanocristais de ZrO_2 ⁷³. Esta rota consiste na adição de alcóxidos dos elementos de partida a uma solução de difeniléter na presença de um surfactante, geralmente ácido oléico sob atmosfera inerte e seca para prevenir a hidrólise prematura dos precursores moleculares. Em seguida, é injetada uma solução de peróxido de hidrogênio para promover a hidrólise controlada dos alcóxidos, resultando nas nanopartículas desejadas em estado coloidal (equação 1). O ácido oléico, na forma de oleato, presente na síntese adsorve-se à superfície das nanopartículas, assim que elas são formadas, de tal forma que as cadeias alquila ficam para o lado externo das nanopartículas, funcionando como uma capa hidrofóbica e evitando sua aglomeração (Figura 4).

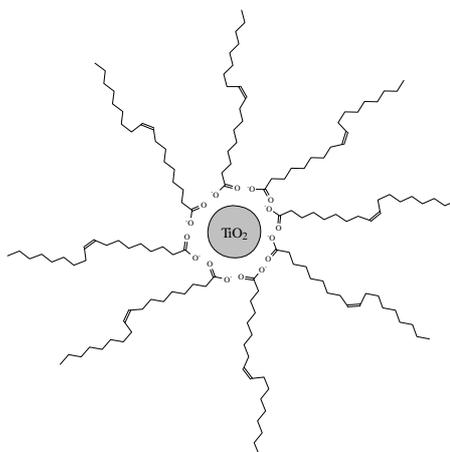
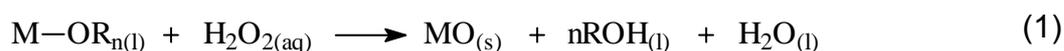


Figura 4. Nanopartícula de TiO_2 com a capa de ácido oléico.

Nanopartículas metálicas também têm sido preparadas pela rota metalorgânica, na qual se faz a redução de íons metálicos provenientes de precursores metalorgânicos. Hou e colaboradores sintetizaram nanopartículas de níquel usando acetilacetonato de níquel com precursor metálico. A redução dos íons níquel (II) foi realizada com adição de NaBH_4 na presença de HDA (hexadecilamina) e TOPO (óxido de trioctilfosfina). O tamanho das partículas variou de 3 a 11 nm em função da razão HDA/TOPO usada.⁷⁴

Outro método muito interessante e versátil, é o processo poliol, usado para a síntese de uma série de nanomateriais, tais como, nanopartículas metálicas,⁷⁵⁻⁷⁸ semicondutoras^{79,80}, bimetálicas^{81,82,83}, nanotubos^{84,85} e óxidos^{86,87}. Este processo consiste na redução de íons metálicos (Co^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} , etc) em meio alcoólico, normalmente um poliálcool como o etileno glicol. O poliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio solvente para o crescimento das partículas⁸⁸. Quando há presença de água no meio reacional ocorre uma reação de hidrólise secundária ao processo de redução. A competição entre essas duas reações pode ser facilmente controlada pelo ajuste da razão de hidrólise. A ausência de água no meio reacional favorece a reação de redução, levando a formação de partículas metálicas. Por outro lado, a presença da água inibe a redução e realça a hidrólise, levando à formação de óxidos. Feldman e colaboradores⁸⁷ utilizaram o método poliol para a obtenção de NPs de vários óxidos metálicos. Jungk e colaboradores obtiveram óxido de bismuto com tamanho de partículas variado entre 70-90 nm, adicionando pequenas quantidades de água ao meio reacional⁸⁹.

Existem ainda modificações no método poliol como a adição de outros agentes redutores, polímeros passivantes e de surfactantes ao meio reacional para melhor controle de forma e tamanho das nanopartículas. Wu e colaboradores⁹⁰ sintetizaram nanopartículas de níquel monodispersas utilizando hidrazina como agente redutor complementar ao poliálcool. Os autores notaram que a relação molar precursor metálico / agente redutor é muito importante para o tamanho final das partículas formadas. Baixos valores dessa relação levam à formação de partículas grandes, devido a baixa velocidade de redução dos íons Ni^{2+} ser baixa, originando poucos núcleos no início da redução. Além da adição de agente redutor complementar, para se obter nanopartículas monodispersas, utiliza-se a adição de um agente passivante para prevenção da aglomeração e coalescência. O polímero poli(vinil)pirrolidona (PVP) vem se destacando como passivante, pois apresenta grande afinidade pelo metal, por possuir dois pontos de coordenação (O e N), ser solúvel em poliálcoois e suportar altas temperaturas⁷⁸. Recentemente, Tsuji e colaboradores perceberam que a forma e o tamanho das estruturas podem ser controlados mudando o comprimento da cadeia do polímero usado. Estes autores notaram que cadeias curtas de PVP têm preferência de adsorção em uma face da prata metálica, dando origem a estruturas denominadas de placas e folhas. Por outro

lado, o uso de cadeias longas leva à formação de bastões e fios ⁹¹. Sun e Xia sintetizaram nanopartículas de ouro e prata com controle da morfologia das partículas de prata usando PVP como passivante. Ao variarem a razão entre o PVP (em termos de unidades monoméricas) e nitrato de prata, obtiveram nanocubos de prata. Os autores acreditam que quando o PVP está no meio reacional, ocorre a interação seletiva entre o polímero e os planos cristalográficos da prata cúbica de face centrada fazendo com que esta seja obtida na forma de cubos.⁹² Além da adição de PVP a superfície do metal, a adição de surfactantes ao meio reacional vem sendo investigada, Zhang e colaboradores verificaram que a adição de dodecil sulfato de sódio (SDS) ao meio reacional possibilita o controle de forma e tamanho das nanopartículas de níquel ⁹³.

1.1.2.1. Mecanismo de formação das nanopartículas: nucleação e crescimento

Para serem utilizadas com sucesso no preparo de nanocompósitos, a síntese de nanopartículas deve ser feita com um controle preciso de forma, tamanho, composição e estrutura e, principalmente, que estas nanopartículas não estejam aglomeradas. As características das partículas são obtidas pelo controle das etapas de nucleação e crescimento ^{75,77}. A etapa de nucleação se inicia quando a solução precursora se torna supersaturada. A supersaturação leva o sistema químico para um mínimo de energia livre em sua configuração. O estado de equilíbrio termodinâmico é estabelecido através da coalescência das espécies presentes no meio reacional, dando origem aos núcleos. Uma vez formados, ocorre a migração de moléculas ou íons do soluto para a superfície dos núcleos, iniciando a etapa de crescimento ⁹⁴. Na síntese das nanopartículas, os processos tais como coalescência e a agregação podem competir com a nucleação e o crescimento, modificando a distribuição de tamanho das partículas no sistema. Oskam e colaboradores mostraram que para síntese de nanopartículas de ZnO e TiO₂ envolve a nucleação rápida e o crescimento seguido de coalescência e/ou agregação ⁹⁵.

Podem ocorrer na reação dois tipos de nucleação: a nucleação heterogênea e a nucleação homogênea. A nucleação heterogênea pode ser alcançada através da formação de sementes *in situ* que servirão de núcleo para o crescimento das partículas desejadas. Estas sementes são os agentes nucleantes ⁷⁵. Sun e colaboradores usaram sementes de Pt ou de Ag para o crescimento de nanofios de

prata⁹². Viau e colaboradores usaram platina e prata como agentes nucleantes para a síntese de partículas bimetálicas esféricas e não aglomeradas de Co e Ni, e perceberam duas variáveis importantes na síntese: (i) a razão molar metais / agente nucleante e (ii) a natureza do agente nucleante. No primeiro caso, observaram que um aumento da razão molar acarretou em um menor diâmetro das nanopartículas, e no segundo caso, os autores notaram que quando foram usadas sementes de prata, as partículas apresentaram um aumento no diâmetro⁷⁵.

Em uma nucleação homogênea, a nucleação acontece em uma única etapa rápida, que acontece quando a concentração das espécies alcança a supersaturação crítica. Então, os núcleos podem crescer uniformemente por difusão do soluto da solução para a superfície dos núcleos até que o tamanho final é atingido. Para a obtenção de amostras monodispersas, é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente e deve-se evitar que novas etapas de nucleações possam ocorrer durante a etapa de crescimento. Este é o modelo clássico proposto por LaMer e Dinegar⁹⁶ (curva I da Figura 5). Além disso, nanopartículas monodispersas também têm sido obtidas como resultado de agregação de nanopartículas menores em lugar de crescimento contínuo por difusão (curva II da Figura 5). Porém, é possível a obtenção de partículas monodispersas por meio de nucleações múltiplas. A monodispersividade pode ser alcançada neste caso por um processo de crescimento por amadurecimento das nanopartículas, no qual as nanopartículas maiores crescem pelo consumo das menores, por meio da dissolução das menores e a deposição dos íons da solução na superfície das maiores. (Ostwald ripening, curva III da Figura 5)^{55,97}.

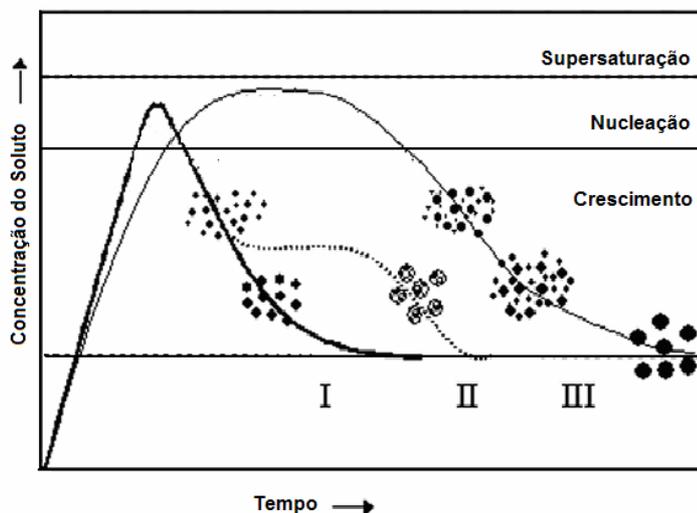


Figura 5. Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: curva I: nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de LaMer e Dinegar); curva II: nucleação, crescimento e agregação de pequenas unidades; curva III: nucleação múltipla e *Ostwald Ripening*⁹⁷.

1.1.3. Nanocompósitos: Propriedades e Aplicações, Perspectivas Científicas e Comerciais.

De modo geral, os nanocompósitos diferem dos polímeros comuns por possuírem maior resistência química e mecânica, maior resistência à fadiga, maior resistência térmica e propriedades anti-chama, além de permitir que sejam utilizadas peças mais delgadas e leves em substituição àquelas empregadas hoje no setor de transportes e equipamentos. Um outro aspecto pouco explorado, quando se levantam as vantagens comerciais do emprego dos nanocompósitos, é a substituição de materiais mais nobres e caros por matrizes “commodities” nanocompósitas que exibem muitas vezes um desempenho similar ao daqueles materiais nobres, mas com preço de mercado muito inferior.

Segundo relatório da BCC – Business Communications Company⁹⁸, o mercado global de nanocompósitos poliméricos em 2008 foi avaliado como sendo da ordem de US\$ 180 milhões, podendo atingir em 2011 cerca US\$ 850 milhões em vendas. Em 2008, os nanocompósitos com argila correspondeu a quase um quarto (24%) do consumo total de nanocompósitos, seguido pelos nanocompósitos de metal e de óxidos metálicos (19%) e pelos compostos de nanotubos de carbono (15%). Para 2011, estima-se que os nanocompósitos de argila alcancem um volume de mercado de 44%. Para os nanocompósitos de metal/óxidos metálicos e os nanocompósitos cerâmicos são projetados um volume de mercado de 20% e de 11.5%. Já para os nanocompósitos com nanotubos do carbono é esperada uma

queda de 7.5% de volume de mercado. Peças automotivas, energia, e embalagens foram as maiores aplicações dos nanocompósitos em 2008, com partes de mercado de 29%, de 28%, e de 19%, respectivamente. Outras aplicações em 2008 eram a área de revestimentos (14%) e os ESD (8%). Para 2011, o setor de embalagens será a principal aplicação dos nanocompósitos, com cerca de 28% do mercado. As aplicações energéticas permanecem no segundo lugar em 2011, com mais o de 26% do mercado. As aplicações automotrizes serão a terceira aplicação em 2011, com cerca de 15% do mercado, seguido por revestimentos com o 14%⁹⁸.

Tabela 1. Mercado global de nanocompósitos de termoplásticos⁹⁸.

| Nanopartícula | 2008 | | 2011 | |
|--------------------------------|------------|--------------|------------|--------------|
| | Milhões kg | Milhões US\$ | Milhões kg | Milhões US\$ |
| Argilas modificadas (nanoclay) | 21,8 | 78,9 | 58 | 377 |
| Nanotubos de carbono | 5 | 84 | 9,9 | 64,3 |
| Outras nanopartículas | 0,9 | 16 | 64 | 415,6 |
| TOTAL | 27,7 | 178,9 | 131,9 | 857 |

A maioria dos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento envolvendo nanocompósitos está focada na indústria automobilística e de embalagens. As propriedades de interesse são o aumento das resistências mecânicas e térmicas, e baixas permeabilidades a gases, umidade e a hidrocarbonetos. Nanocompósitos baseados em Nylon foram os primeiros que surgiram como materiais comerciais. Com termoplásticos de menores resistências mecânicas, como as poliolefinas, os nanocompósitos têm o potencial de melhorar as propriedades físicas e mecânicas a níveis que possam competir com os termoplásticos de engenharia. Os nanocompósitos já empregados em peças de automóveis como painéis, assim como partes de componentes eletroeletrônicos, utensílios domésticos e interior de aeronaves. Com o foco em embalagens, os nanocompósitos reduzem a permeação de gases e de vapor d'água, de filmes e garrafas. Os nanocompósitos trazem benefícios em reduzir também a permeação de hidrocarbonetos em paredes de reservatórios, selantes, e tubulações de abastecimento de combustíveis. Por exemplo, a partir de nanocompósitos de polipropileno, podem-se obter tanques de combustíveis com custos inferiores aos usuais obtidos a partir de estruturas de multicamadas.

Segundo um recente estudo do Freedonia Group, estima-se que até 2010, o mercado americano de nanocompósitos alcance 156.000 toneladas. Este volume continuará subindo ao longo da década seguinte, superando US\$ 14,7 bilhões. Neste estudo é previsto que o crescimento se dará mais rapidamente nas resinas de alto preço, tais como plásticos de engenharia e elastômeros termoplásticos, e que a demanda inicial por nanocompósitos se dará em aplicações de maior valor agregado. Ao longo dos próximos anos é esperado que os preços dos nanocompósitos se tornem mais competitivos, passando dos atuais US\$ 7,00/kg para valores da ordem de US\$ 4,60 em 2020.

Além dos aspectos tecnológicos e comerciais o estudo das nanopartículas e nanocompósitos também tem sido foco de diversos estudos fundamentais. Como exemplo, o estudo de como as partículas nanométricas exibem um comportamento bastante distinto em relação ao comportamento dos materiais macroscópicos com mesma composição. Podem-se listar diversas propriedades que estão diretamente relacionadas ao tamanho das partículas, algumas vezes relacionadas até mesmo à existência de um tamanho crítico, como a redução na temperatura de fusão, a alteração dos parâmetros de rede, supressão do comportamento ferroelétrico ou a existência de fases metaestáveis. Também merece destaque o comportamento catalítico diferenciado que muitas nanopartículas exibem em solução ou quando suportadas por uma fase inerte. Já os nanocompósitos de matriz polimérica, apresentam tanto a possibilidade do estudo das propriedades não lineares, e muitas vezes complexas destes materiais. Quanto possibilita o estudo das nanopartículas isoladas, imobilizadas e rigidamente posicionadas em relação a campos elétricos, magnéticos ou em relação ao eixo de sua caracterização estrutural. A existência de interfaces pode modificar sobremaneira as energias de superfície das nanopartículas imersas em na matriz polimérica, possibilitando estudar as interações entre o tamanho de partícula, tamanho e propriedades em intervalo mais amplo do que o das nanopartículas isoladas (ou em agregados de nanopartículas).

2. METAS E OBJETIVOS

2.1. Metas

Agregar valor a uma série de polímeros a partir da incorporação de nanopartículas sintéticas às matrizes poliméricas, induzindo novas propriedades aos polímeros produzidos nacionalmente, os quais possuem propriedades reconhecidas pelo mercado e sua síntese é de domínio público.

2.2. Objetivos

- i) Obter nanopartículas de TiO_2 , ZrO_2 , sintetizadas pelo método da hidrólise assistida por peróxido.
- ii) Obter nanocompósitos pela inserção das nanopartículas por via coloidal em polímeros comerciais disponíveis na forma de dispersões aquosas (látex).
- iii) Estudar e caracterizar a fotodegradabilidade dos nanocompósitos, induzidas pelas nanopartículas inseridas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Os látices poliméricos utilizados neste trabalho foram os de borracha de estireno butadieno (SBR) e borracha nitrílica (NBR) suas estruturas estão esquematizadas na Figura 6. Os látices foram cedidos pela Nitriflex, o SBR produto L-2108-TB lote 200407 e o NBR produto NTL-610-TB lote 100407 e, de acordo com o fabricante apresentaram as características mostradas na Tabela 2 para o SBR e na Tabela 3 para o NBR.

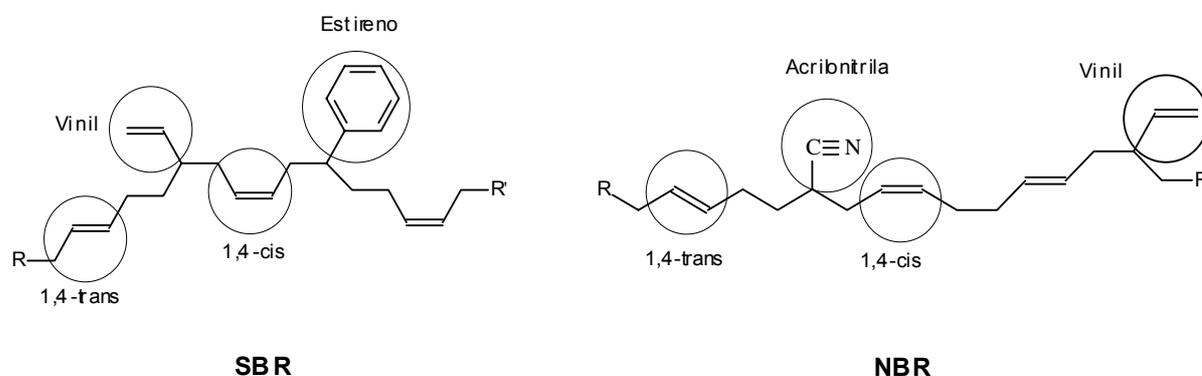


Figura 6. Estrutura química dos polímeros SBR e NBR.

Tabela 2. Características físico-químicas para o SBR.

| Propriedades | Ref. Tec. | Unidade | Resultado |
|--------------------|-------------|----------|-----------|
| Estireno combinado | ASTM D-1417 | % | 22,1 |
| Estireno Residual | ASTM D-1417 | % | 0,10 |
| pH | ASTM D-1417 | - | 11,2 |
| Sólidos Totais | ASTM D-1417 | % | 38,9 |
| Tensão Superficial | ASTM D-1417 | Dynes/cm | 55 |
| Viscosidade | ASTM D-1417 | cP | 18 |

Tabela 3. Características físico-químicas para o NBR.

| Propriedades | Ref. Tec. | Unidade | Resultado |
|------------------------|-------------|----------|-----------|
| Acrlonitrila Combinada | ASTM D-3533 | % | 40,5 |
| pH | ASTM D-1417 | - | 10,5 |
| Sólidos Totais | ASTM D-1417 | % | 35,8 |
| Tensão Superficial | ASTM D-1417 | Dynes/cm | 38 |
| Viscosidade | ASTM D-1417 | cP | 13 |

3.1.1. Elastômeros

Elastômeros ou borrachas são termos empregados de maneira análoga para designar uma classe de materiais cuja característica peculiar é apresentar notável deformação reversível a baixos valores de tensão. Isto é, possuem a habilidade de serem deformados segundo níveis de deformação muito grandes e, em seguida, retornarem elasticamente às suas formas originais ⁹⁹. A palavra inglesa para designar borracha, *rubber* é proveniente de seu primeiro uso como apagador. A palavra borracha, em português, teve sua origem nas primeiras aplicações úteis deste produto em Portugal, quando foi utilizada na fabricação de *botijas*, em substituição às chamadas *borrachas de couro*, que os portugueses usavam no transporte de vinhos.

A borracha natural foi o primeiro elastômero de utilização industrial. É obtida pela extração da seiva, que forma um látex, de algumas árvores, principalmente da seringueira (*Hevea brasiliensis*). O látex é uma emulsão em meio aquoso produzido nos vasos capilares da árvore, entre a casca e o tronco. É extraído efetuando-se uma incisão inclinada na casca da árvore.

A composição química do látex de borracha natural fresco, como a maioria dos produtos naturais, é bem complexa. Os principais componentes são água e hidrocarbonetos. Que representam cerca de aproximadamente 33% da massa do látex, e se apresentam como *cis*-1,4-poli-isopreno (Figura 7) . Esse polímero está presente na forma de partículas coloidais estáveis, aproximadamente esféricas com diâmetro de 20 a 1300 nm. Além disso, látex natural fresco contém pequenas quantidades de proteínas, lipídeos e fosfolipídios, carboidratos, aminoácidos, outros ácidos orgânicos e compostos inorgânicos. Contém também pequenas quantidades de outras fases particuladas de estruturas complexas ¹⁰⁰.

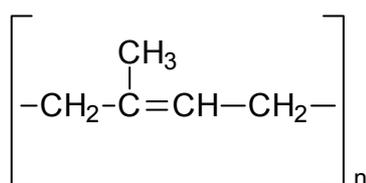


Figura 7. Fórmula estrutural de poli-isopreno.

Devido à presença de duplas ligações no composto, podem ocorrer a formação de ligações cruzadas, ou reticulação. O processo de reticulação nos elastômeros é conhecido por vulcanização. Na maioria das reações de vulcanização, compostos de enxofre são adicionados ao elastômero aquecido. Cadeias de átomos de enxofre se ligam com as cadeias poliméricas adjacentes, formando ligações cruzadas entre elas. A borracha natural não vulcanizada é mole e pegajosa, e possui baixa resistência à abrasão. O módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração e a resistência à degradação por oxidação são melhorados por vulcanização.

A borracha natural encontra aplicações em diversos segmentos industriais diferentes, atualmente, seu uso concentra-se na fabricação de pneus, material cirúrgico, mangueiras, solados de calçados entre outras. Embora no início de sua utilização industrial toda borracha fosse proveniente de fonte vegetal, grande parte dos elastômeros atualmente conhecidos tem sua origem nos derivados de petróleo.

3.1.2. Borracha Estireno-Butadieno (SBR)

O SBR é o copolímero de estireno e butadieno também conhecido como borracha de estireno-butadieno. O primeiro registro de sua síntese foi em 1929 na Alemanha por E. Tchunkur e A. Bock, que descobriram que misturas de butadieno e estireno, respectivamente em proporção 3:1, poderiam ser copolimerizadas em emulsão. O copolímero, por possuir melhores propriedades após a vulcanização do que a borracha de butadieno, despertou de imediato o interesse da indústria. A produção em escala industrial do SBR, começou após a primeira Guerra Mundial com a denominação inicial de BUNA S. Durante a segunda Guerra Mundial o SBR começou a ganhar importância quando parte do sudeste asiático foi tomado pelo império japonês, interrompendo o fornecimento de borracha natural para os países aliados. Assim, o desenvolvimento de um material que tivesse propriedades similares a borracha natural foi favorecido.

Atualmente o SBR é o elastômero sintético de maior utilização mundial, e junto com a borracha natural, compartilham cerca de 75% do mercado mundial de elastômeros, sendo utilizado principalmente na indústria automobilística. Uma ampla variedade de produtos podem ser feitos com SBR como, sendo usado predominantemente em pneus¹⁰¹.

O SBR pode ser produzido por polimerização em emulsão, que é um processo vantajoso em relação a vários aspectos. Uma dessas vantagens refere-se ao melhor controle da temperatura e da viscosidade do meio reacional (coloidal), que facilita o controle do processo. Uma outra vantagem é que o produto obtido, como látex, pode ser utilizado comercialmente sem que sejam necessárias operações de separação. Tais aplicações comerciais incluem, por exemplo, tintas e revestimentos, entre outros. A técnica de polimerização em emulsão é normalmente conduzida sob condições brandas de reação. A água é utilizada como meio dispersante e o principal cuidado a ser tomado é garantir a ausência de oxigênio no meio reacional. Os principais componentes do processo são os monômeros (butadieno e estireno), água, emulsificante e um sistema iniciador, como iniciador pode-se usar o persulfato de potássio ou um sistema redox constituído por um sal ferroso e um hidroperóxido (ROOH), são utilizados mercaptans, que atuam como agentes de transferência de cadeia para evitar a formação de polímero com altíssimos valores de peso molecular¹⁰¹.

A microestrutura do SBR produzido em emulsão é aleatória. A percentagem de estireno, na maioria dos SBR produzidos em emulsão, varia na faixa de 0 a 50%. Os polímeros de SBR de maior interesse comercial contêm, em média, 23% de estireno. O aumento da percentagem de estireno no SBR provoca um aumento na resistência à tração e na dureza, por outro lado, diminui a resistência à abrasão.

3.1.3. Borracha Nitrílica (NBR)

O NBR é o copolímero de acrilonitrila butadieno, mais conhecido como borracha nitrílica. Comercialmente disponível há, aproximadamente 60 anos, começa a ser produzido em escala industrial após a primeira Guerra Mundial, com a denominação inicial de BUNA N. O NBR tem grande utilização, principalmente, devido a sua resistência a solventes. Essa característica é interessante, do ponto de vista comercial, quando são necessários materiais resistentes a solventes à base de hidrocarbonetos. Na indústria automotiva, NBR é utilizado em artefatos que tenham contato direto com combustíveis. NBR também é bastante utilizado em misturas com outros elastômeros, para aumentar a resistência a óleos desses elastômeros¹⁰¹.

O NBR é obtido através da polimerização em emulsão. Conforme acontece com SBR, os dois monômeros (butadieno e acrilonitrila), água, emulsificante e um

sistema iniciador, como iniciador pode-se usar o persulfato de potássio ou um sistema redox constituído por um sal ferroso e um hidroperóxido (ROOH), são utilizados mercaptans, que atuam como agentes de transferência de cadeia. Os dois monômeros possuem reatividades diferentes, sendo a acrilonitrila mais reativa, esta é consumida antes do butadieno. Assim, a acrilonitrila é adicionada em vários estágios durante a reação de polimerização para que se obtenha um produto razoavelmente uniforme. O teor de acrilonitrila no produto final pode variar de 18 a 50%, e com o aumento no teor de acrilonitrila, maior a resistência a ácidos e solventes a base de hidrocarbonetos, porém menor a flexibilidade, pois tende a aumentar a Tg do elastômero¹⁰¹.

3.2. Síntese de Nanopartículas de Óxido de Titânio

As nanopartículas de TiO₂ foram sintetizadas por meio da reação de uma solução de isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich) 0,02 mol.L⁻¹ em 30 mL de difenil éter (Sigma-Aldrich) na presença de ácido oléico nas proporções molares (Ol:Ti) 3:1, 2:1, 4:1 e 5:1; sob atmosfera inerte e seca para prevenir a hidrólise prematura dos precursores moleculares. Em seguida, foi injetada uma solução de peróxido de hidrogênio 30% (Synth) na proporção de peróxido e íons titânio (H₂O₂:Ti) de 8:1 para promover a hidrólise controlada do alcóxido. A reação se processou na temperatura de 70°C sob agitação constante. Posteriormente, os frascos foram transferidos para estufa á 120°C por um período de 12h. Após este período de síntese as nanopartículas foram centrifugadas, lavadas com hexano e secas.

Nanopartículas de óxido de titânio também foram sintetizadas por meio da hidrólise hidrotermal do gel de peroxo complexo de titânio (PCT). O gel foi sintetizado a partir da reação entre isopropóxido de titânio IV (Aldrich) e uma solução à 30% em volume de peróxido de hidrogênio (Synth), a proporção molar entre Ti:H₂O₂ foi de 10:1. O peróxido de hidrogênio foi adicionado rapidamente, sob agitação constante e com temperatura controlada por um banho de gelo. Posteriormente o volume foi ajustado a 100mL com água deionizada, e vertido em um balão de fundo redondo. O balão foi ligado a um refluxo para evitar a evaporação e a solução permaneceu sob refluxo a 80°C por 15 minutos. Originando um gel estável por várias semanas. Uma alíquota de 10g do gel foi adicionada a 90 mL de água deionizada e colocada em um frasco para autoclave e tampado, sendo levado

para estufa a 95°C por 24 horas. Após as nanopartículas foram secas em placa de Petri.

3.3. Síntese das Nanopartículas de Óxido de Zircônio

As nanopartículas de óxido de zircônio foram sintetizadas por meio da hidrólise hidrotermal de sua solução aquosa de oxiclreto de zircônio octahidratado $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Sigma-Aldrich) ou oxinitrato de zircônio hidratado $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Sigma-Aldrich) com concentrações de 0,25 e 0,5 mol.L⁻¹, com peróxido de hidrogênio 30% (Synth); adicionado às soluções em duas diferentes proporções molares com os íons zircônio 7,5:1 e 15:1. Posteriormente as soluções foram colocadas em um frasco fechado e levados à estufa, os tratamentos hidrotermais foram realizados a temperaturas de 100 e 110 ° C, por 24 e 48 h.

3.4. Síntese dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos foram sintetizados pela simples mistura dos componentes. Para tanto, as dispersões aquosas coloidais do polímero, na forma de látex, foram misturadas com as dispersões aquosas coloidais das nanopartículas. Após a homogeneização há a formação de uma dispersão coloidal estável entre o polímero e a nanopartícula, que posteriormente com a evaporação do solvente ocorre formação nanocompósito, como esquematizado na Figura 8.

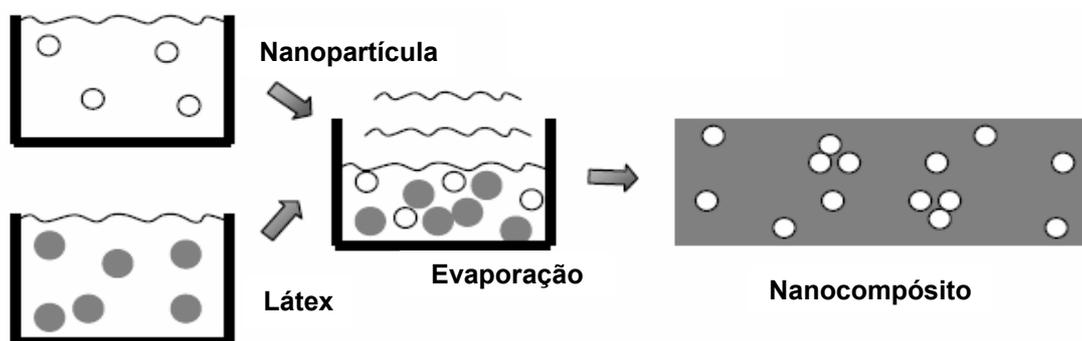


Figura 8. Esquema ilustrativo da rota de síntese pela mistura coloidal do látex polimérico com a dispersão aquosa coloidal das nanopartículas.

3.4.1. Nanocompósitos com Laponita

Os nanocompósitos foram sintetizados utilizando a Laponita (hectorita sintética - Laporte Inds.) dispersa em água a 1% em massa. A suspensão aquosa de Laponita ficou sob agitação por 24h, para completa esfoliação da argila. A suspensão de Laponita foi adicionada aos látices sob agitação e homogeneizados por 1 hora. Os nanocompósitos foram vertidos em placa de Petri e secos em estufa de circulação de ar forçado a 50°C, e então destacados na forma de filmes auto-sustentados. Foram feitos nanocompósitos em três proporções 1%; 2,5% e 5% em massa de Laponita.

3.4.2. Nanocompósitos com TiO₂

As nanopartículas de TiO₂, tanto as nanopartículas sintetizadas pela metodologia de O'Brien quanto as sintetizadas pelo método PCT, foram dispersas em água com a adição de ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) ou dodecil sulfonato de sódio (SDS) como surfactantes (Figura 9). Foram feitas dispersões de 0,2% e 0,02% de TiO₂ em DBSA e SDS, ambos com concentração de 0,1 mol.L⁻¹, para garantir que o todo surfactante esteja na forma de micelas, acima de sua concentração micelar crítica (CMC) que é 8,4 mmol.L⁻¹ para o DBSA e 8,0 mmol.L⁻¹ para o SDS. As suspensões foram adicionadas aos látices de SBR, sob agitação, de tal forma que a concentração final de TiO₂ na matriz polimérica foi de 0,2% e 0,02% em massa. A dispersão coloidal do nanocompósito permaneceu sob agitação por 1 hora para homogeneização. Posteriormente foram vertidos em placa de Petri, e secos em estufa com circulação de ar forçado a 50°C, e então destacados na forma de filmes auto-sustentados do nanocompósito.

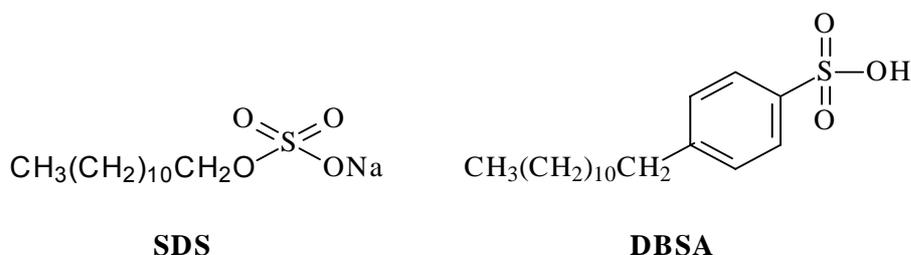


Figura 9. Estrutura química dos surfactantes utilizados na síntese dos nanocompósitos.

3.4.2. Nanocompósitos com ZrO₂

As nanopartículas de óxido de zircônio (1% em massa) foram dispersas em água com adição de 1 mol.L⁻¹ de ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) como surfactante, sob agitação constante. Posteriormente as suspensões foram adicionadas aos látices de SBR, sob agitação, de tal forma que a concentração final de ZrO₂ na matriz polimérica foi de 1% em massa. A dispersão coloidal do nanocompósito permaneceu sob agitação constante para homogeneização por uma hora. Após foram secos em placa de petri e destacados na forma de filmes auto-sustentados do nanocompósito.

3.5. Caracterização

3.5.1. Difração de raios X (DRX)

As nanopartículas foram caracterizadas qualitativamente, por difração de raios X (DRX) para identificação das estruturas cristalinas, empregando um difratômetro Rigaku modelo DMax 2500PC (radiação Cu K_α) com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, operando na faixa de 2θ de 10° a 110°, com velocidade de passo de 0,02° e tempo de passo de 1s.

Para analisar e comparar o grau de intercalação da Laponita no polímero, os nanocompósitos foram caracterizadas por difração de raios X, operando na faixa de 2θ de 3° a 30°, com velocidade de passo de 0,02° e tempo de passo de 1s.

3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Os nanocompósitos foram analisados por meio de espectroscopia de infravermelho em um espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Bruker modelo EQUINOX 55 com um acessório de ATR (monocristal de ZnSe). As condições de operação foram: região 650-4000 cm⁻¹, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

As nanopartículas foram analisadas utilizando o acessório de reflectância difusa (DRIFT). As condições de operação foram: região 400-4000 cm⁻¹, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

3.5.3. Espectroscopia Raman (FT-Raman)

As nanopartículas, na forma de pó, foram analisadas por espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) utilizando um espectrômetro Bruker RFS100, com laser ND-YAG (1064 nm), usando uma potência de 150 mW, região de 100- 2000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4cm^{-1} em temperatura ambiente.

3.5.4. Potencial Zeta

As medidas de potencial Zeta das suspensões coloidais foram realizadas em um equipamento Zetaplus Brookhaven Inst. Corp. em uma solução de KCl $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizando para o ajuste de pH uma solução de KOH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) or HCl ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$).

3.5.5. Espectroscopia UV-Vis

As nanopartículas de zircônia foram caracterizadas na região ultravioleta/visível em um espectrofotômetro de absorção Shimadizu, modelo Multispec 1501. Já as medidas de transmitância para os nanocompósitos foram realizadas em um espectrofotômetro da Varian modelo 5G, na faixa de 200 nm a 800 nm, com velocidade de varredura de 1 nm/s.

3.5.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos nanocompósitos foram realizadas em um analisador termogravimétrico com varredura térmica diferencial (DSC) NETZSCH modelo DSC 204 Phoenix, com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ na faixa de temperatura de -100°C a 200°C .

3.5.7. RMN no estado sólido

Todos os espectros no estado sólido foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN Unity 400 operando em 100,2 MHz para ^{13}C , com a sonda em temperatura ambiente e com desacoplamento de alta eficiência. Para aquisição dos espectros de RMN utilizou-se um rotor de óxido de zircônio de 7 mm de diâmetro com velocidade de 6 kHz. Os espectros de RMN de ^{13}C foram obtidos utilizando a técnica de rotação

no ângulo mágico (MAS), com tempo de reciclo de 0,3 s entre os pulsos de 90°. Nos experimentos de polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (CPMAS), com tempo de reciclo de 2s e nos experimentos de variação no tempo de contato (VTC), com os seguintes tempos de contato 200, 400, 800, 1000, 2000, 4000 e 8000 μ s. Os valores do tempo de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, $T_{1\rho\text{H}}$, foram determinados pelo decaimento na intensidade dos picos do ^{13}C detectáveis com o aumento do tempo de contato.

3.5.8. Microscopia eletrônica de Varredura (FEG-SEM)

A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão varredura. Para esse efeito, foi utilizado um microscópio Zeiss Supra 35VP com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-SEM) trabalhando a 30 kV. As amostras foram depositadas em uma grade de cobre coberta com uma fina camada de carbono.

3.5.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A imagens de microscopia de transmissão de transmissão de alta resolução foram realizadas em um microscópio JEM 3010 URP, com filamento termo-iônico de LaB_6 (alto brilho), voltagem de aceleração de 300KV e resolução pontual de 1,7Å. As amostras foram depositadas em uma grade de cobre coberta com uma fina camada de carbono.

3.6. Fotodegradação dos Nanocompósitos

As reações de fotodegradação foram realizadas com filmes dos nanocompósitos com área de 2 cm^2 inseridos em um sistema fotoquímico de tal forma que ficaram distante 10 cm da fonte de luz UV mostrado na Figura 10. A fonte de irradiação utilizada nos experimentos foi uma lâmpada de vapor mercúrio (OSRAM - HQL 400) de média pressão, sem o bulbo de proteção, que emite luz UV com comprimento de onda de 290 nm, com uma potência de 400W. A cada intervalo de cerca de 24 horas, foram realizadas medidas de transmitância na região UV-Vis e espectroscopia de FTIR.

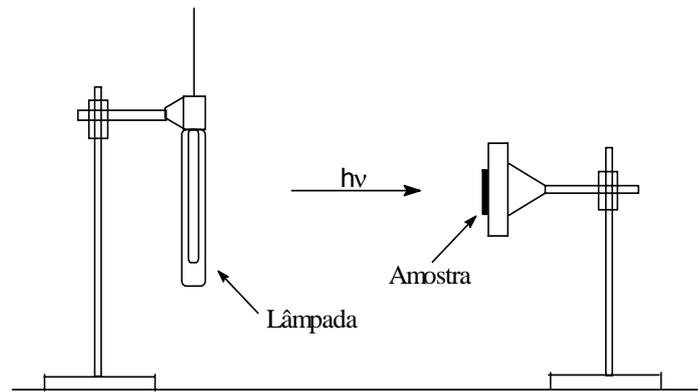


Figura 10. Esquema do sistema fotoquímico para obtenção de informações da cinética de fotodegradação dos nanocompósitos¹⁰².

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Síntese das Nanopartículas de TiO₂

Recentemente, O'Brien ⁷² e colaboradores propuseram uma técnica sol-gel para síntese de nanopartículas de óxidos por meio da hidrólise de alcóxidos apropriados. Neste trabalho, as nanopartículas de TiO₂ foram sintetizadas por meio da hidrólise do isopropóxido de titânio pela solução de peróxido de hidrogênio (30%) em difeniléter. O ácido oléico foi utilizado como surfactante, para evitar a aglomeração das nanopartículas. Nesta rota, como o difeniléter é utilizado como solvente, há formação de micelas inversas de ácido oléico, e assim as nanopartículas são formadas no interior destas. A proporção entre ácido oléico (OI) e o titânio de OI:Ti 3:1 foi inicialmente utilizada.

Como pode ser observado na Figura 11, foram obtidas nanopartículas cristalinas de TiO₂ na fase anatase (JCPDS # 21-1272) sem presença de mistura de fases.

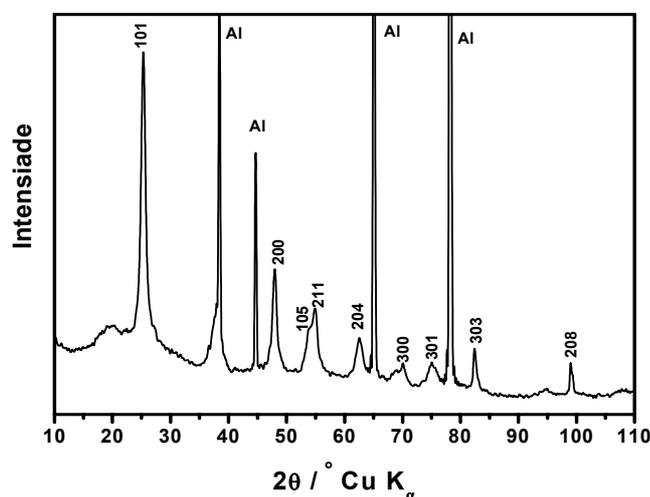


Figura 11. Difratoograma de raios X do TiO₂ usando ácido oléico como surfactante na proporção OI:Ti 3:1. Índices de Miller indicando fase anatase a partir da ficha indexada JCPDS # 21-1272 e domínio cristalográfico médio de 8 nm. Al representa o substrato

Utilizando a equação de Scherrer (equação 2) estimou-se o domínio de coerência cristalográfica (tamanho de cristalito) para as nanopartículas.

$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Onde: (d_{rx}) é o domínio de coerência cristalográfica; (k) é uma constante; (λ) é o comprimento de onda da radiação na emissão dos raios X; (β) é a largura a meia altura do pico de difração e (θ) é o ângulo de difração.

A Tabela 4 apresenta os valores dos domínios de coerência cristalográficos estimados por meio da equação de Scherrer para alguns planos da anatase do difratograma da Figura 11. Os valores dos domínios de coerência cristalográficos são praticamente os mesmos para as direções calculadas (Tabela 4), indicando que não há um crescimento preferencial em nenhuma direção, ou seja, as nanopartículas possivelmente apresentam formato esférico, sem a presença de crescimento anisotrópico.

Tabela 4. Domínio de coerência cristalográfica alguns planos da anatase.

| Plano | Domínio de coerência cristalográfica (nm) |
|-------|---|
| 101 | 8 |
| 200 | 8 |
| 211 | 7 |
| 204 | 7 |

Na Figura 12 está apresentado a microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG-SEM) para as nanopartículas de TiO₂ sintetizadas usando ácido oléico como surfactante na proporção Ol:Ti 3:1. Pode-se observar que as nanopartículas estão uniformes, com formato esférico, concordando com o que havia sido estimado por meio da equação de Scherrer. As nanopartículas apresentam estreita distribuição de tamanhos, com tamanhos entre 5,5 nm e 6,0 nm e estão bem dispersas, não se observando aglomeração entre elas. Embora os números não sejam exatamente os mesmos, é preciso considerar as diferenças entre as técnicas (FEG-SEM) e DRX que apresentam erros experimentais distintos. Os tamanhos dos domínios calculados são, por vezes, muito menores do que os observadas por microscopia eletrônica, indicando que as partículas são formadas através da união de pequenos blocos. No entanto, nesta síntese, os valores são coerentes no que diz

respeito à forma e tamanho, e mais importante, pode-se concluir que cada nanopartícula formada dentro de uma micela é um cristal único. Além de não estarem aglomeradas, as nanopartículas mostradas nas microscopias estão situadas a aproximadamente a mesma distância uma da outra. Este arranjo uniforme no espaçamento das nanopartículas indica que as superfícies delas estão cobertas pelo ácido de oléico. Esta camada hidrofóbica de ácido de oléico na superfície das nanopartículas estabiliza as nanopartículas coloidais no meio apolar, pois promove uma estabilização por efeito de estérico impedindo as nanopartículas de se aglomerarem, mas resulta em nanopartículas que não dispersam em água.

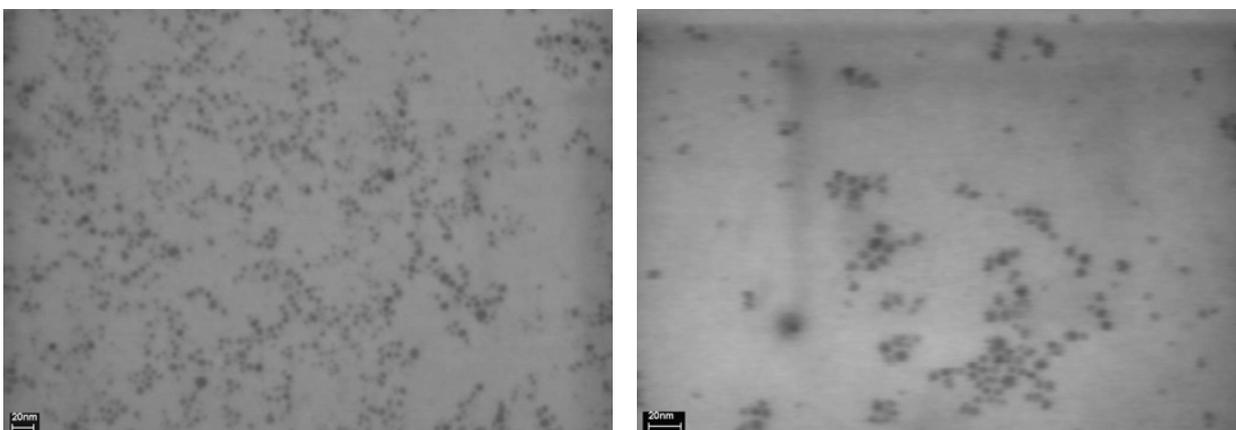


Figura 12. Microscopia eletrônica de transmissão varredura (FEG) do TiO₂ usando ácido oléico como surfactante na proporção OI:Ti 3:1.

Para verificar a influência do surfactante na síntese, foram realizadas sínteses com diferentes proporções entre o titânio e o surfactante (Figura 13). Para a proporção de 2:1 OI:Ti obteve-se nanopartículas cristalinas com a presença das fases rutilo (JCPDS # 21-1276) e anatase (JCPDS # 21-1276). Para proporção de 3:1 OI:Ti obteve-se nanopartículas cristalinas com presença somente da fase anatase. Para a proporção 4:1 as amostras foram cristalinas e presenças das fases rutilo e anatase. Para a proporção de 5:1 foram obtidas amostras cristalinas com a presença das fases rutilo e anatase. Não foi verificada a mudança no tamanho de cristalito devido a modificação na proporção entre ácido oléico e o titânio. Todas as amostras apresentaram tamanho de cristalito médio de 8 nm estimado a partir do pico 101 da fase anatase. Assim, somente foram obtidas nanopartículas com a presença da fase anatase pura para a proporção de 3:1 entre ácido oléico e titânio conseqüentemente, esta proporção foi utilizada para as sínteses das nanopartículas no preparo dos nanocompósitos.

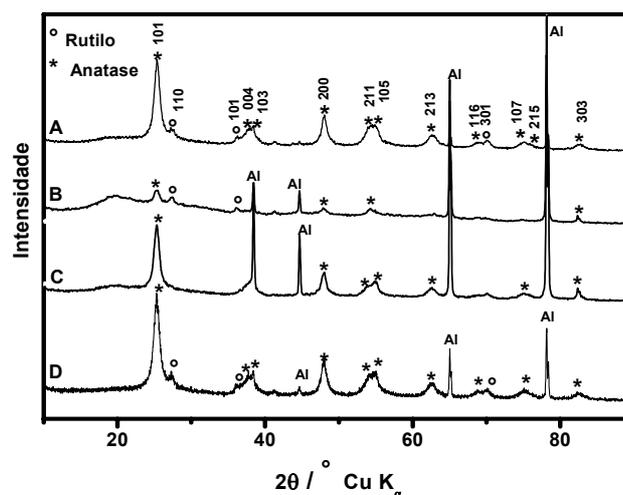


Figura 13. Difratograma de raios X do TiO₂ usando ácido oléico como surfactante em diferentes proporções Ol:Ti 1) 2:1 2) 3:1 3) 4:1 4) 5:1. Al representa o substrato de alumínio.

Para verificar a presença do ácido oléico adsorvido na superfície das nanopartícula, foram coletados os espectros de infravermelho das nanopartículas, sintetizadas com a proporção de 3:1 entre ácido oléico e titânio, e comparados com espectros do óxido de titânio comercial (Aldrich) e com o ácido oléico (Figura 14). Comparando-se os espectros de infravermelho das nanopartículas sintetizadas pela metodologia de O'Brien com as nanopartículas comerciais e com o espectro do ácido oléico, observa-se que há uma interação entre o surfactante e a nanopartícula. No espectro de infravermelho das nanopartículas observam-se as bandas características da vibração CH (2931 cm^{-1} e 2856 cm^{-1}) e a banda de C=O (1724 cm^{-1}), características do ácido oléico. Mesmo após sucessivas lavagens das nanopartículas com hexano (três e dez lavagens), pode-se observar que o surfactante permaneceu interagindo com a nanopartícula, sugerindo que a interação nanopartícula surfactante é suficientemente forte para minimizar a aglomeração das nanopartículas durante a síntese, mantendo-as estáveis em suspensão e evitando seu posterior crescimento por coalescência. De acordo com Mizuno e colaboradores⁷³, que sintetizaram nanopartículas de óxido de zircônia, utilizando a metodologia proposta por O'Brien, observaram que a superfície destes óxidos interagem com as moléculas do surfactante por possuírem alta carga superficial positiva, de tal forma que interage fortemente com a superfície das nanopartículas (Figura 4).

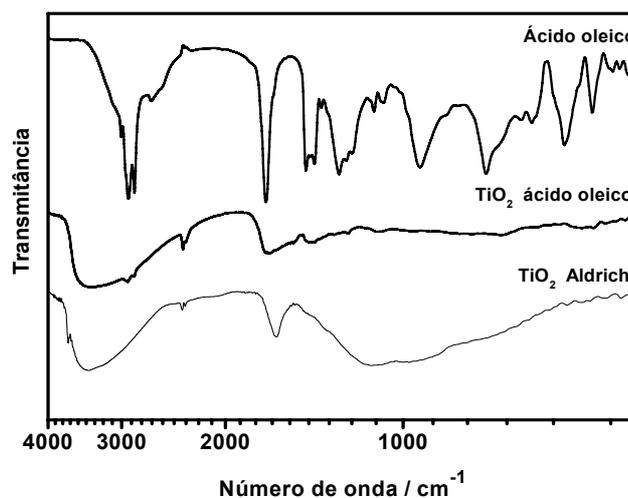


Figura 14. Comparação dos espectros de Infravermelho das nanopartículas de TiO_2 com Ácido oléico, do ácido oléico puro e com o óxido de titânio fase anatase comercial da Aldrich.

A influência do surfactante na síntese da nanopartícula foi verificada utilizando oleilamina (OINH_2) como surfactante na proporção $\text{OINH}_2:\text{Ti}$ 3:1. O difratograma de raios X da amostra está apresentado na Figura 15. Pode ser verificado que as nanopartículas cristalinas apresentam fase anatase, identificada através da comparação com a ficha cristalográfica, sem a presença de outras fases. O tamanho de cristalito médio foi de 4 nm, estimado a partir dos picos de maiores intensidades, indicando a não ocorrência de crescimento anisotrópico.

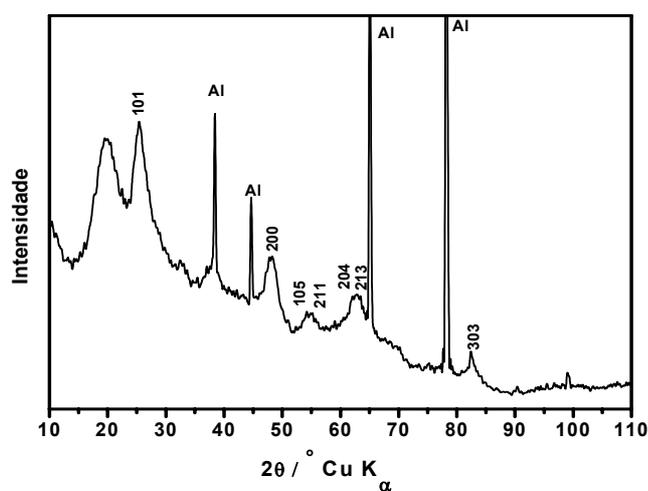


Figura 15. Difratograma de raios X do TiO_2 usando Oleilamina como surfactante com a proporção entre oleilamina e os íons titânio ($\text{OINH}_2:\text{Ti}$) de 3:1. Al representa o substrato de alumínio.

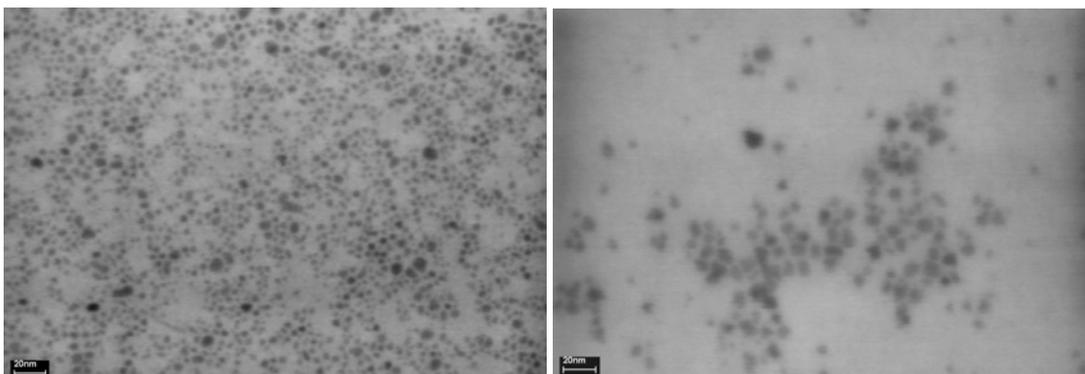


Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura (FEG) do TiO_2 usando oleilamina como surfactante com a proporção entre oleilamina e os íons titânio ($\text{OINH}_2:\text{Ti}$) de 3:1.

A Figura 16 mostra a microscopia eletrônica de varredura (FEG) da amostra sintetizada com oleilamina. Pode-se observar que as nanopartículas estão uniformes, com formato esférico com tamanhos entre 3,0 nm e 4,0 nm. As nanopartículas estão bem dispersas e não há aglomeração entre elas.

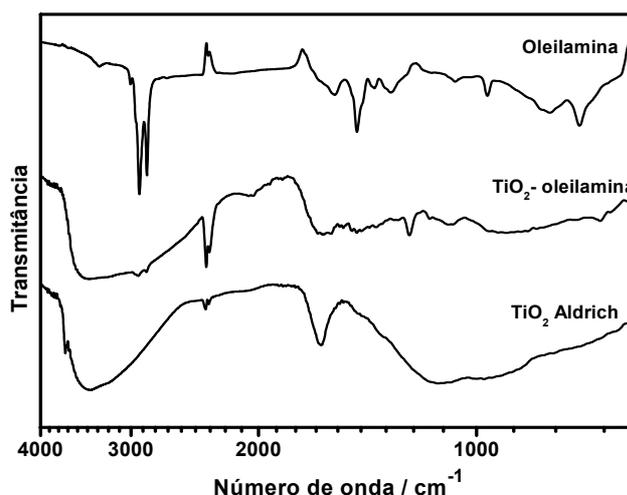


Figura 17. Espectros de Infravermelho das nanopartículas de TiO_2 com Oleilamina, da oleilamina e do óxido de titânio fase anatase comercial da Aldrich.

A Figura 17 apresenta os espectros de infravermelho da nanopartícula com oleilamina comparado com o TiO_2 comercial e o espectro da oleilamina pura. A partir da comparação dos espectros de infravermelho, pode ser observado a presença dos picos característicos da oleilamina nas nanopartículas, a vibração CH (2920 cm^{-1}) e a vibração NH (1585 cm^{-1}), indicando que a oleilamina está adsorvida na superfície da nanopartícula. Mesmo após sucessivas lavagens das nanopartículas com hexano, não foi observada modificações no espectro. Indicando que assim como o

ácido oléico a oleilamina também interage fortemente com as nanopartículas contribuindo para estabilização da suspensão e evitando a aglomeração das nanopartículas.

Nanopartículas de óxido de titânio também foram sintetizadas por metodologia utilizada por Ribeiro e colaboradores⁷¹, que consiste na decomposição do complexo de peroxotitânio (PCT). Esta metodologia origina nanopartículas com predominância de fase rutilo, e além disso, não há presença na superfície das nanopartículas de nenhum agente modificador, como os surfactantes utilizados no método proposto por O'Brien, sendo utilizada posteriormente para fins de comparação entre os nanocompósitos. O difratograma do TiO₂ sintetizado por esta metodologia está mostrado na Figura 18.

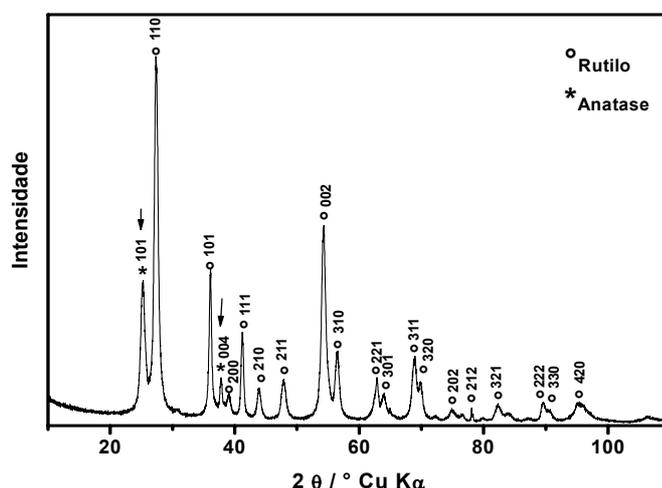


Figura 18. Difratograma de raios X do TiO₂ sintetizado pelo método PCT.

A partir do difratograma de raios X observa-se que foram obtidas uma mistura de fases, com a presença das fases rutilo (JCPDS # 21-1276) e anatase (JCPDS # 21-1276), com 32,9% de anatase. As concentrações das amostras foram calculadas com base nas áreas do pico (101) da anatase e no pico (110) do rutilo. Verifica-se a predominância da fase rutilo e o tamanho de cristalito médio em 12 nm calculado para o pico 110 da fase rutilo, 20 nm para o pico 101 da fase rutilo, e para o pico 101 da fase anatase foi estimado um tamanho médio de 11 nm. Para verificação do crescimento orientado realizou-se o cálculo para todos os picos do difratograma e foi encontrado que há, um possível, crescimento anisotrópico da fase rutilo, formando bastões.

A Figura 19 mostra a microscopia eletrônica de varredura (FEG) da amostra sintetizada pela hidrólise do peroxo complexo. Pode-se observar na Figura 19 que há a presença de nanopartículas com formato esférico e na forma de bastões com originados pela coalescência orientada das nanopartículas, de acordo com o relatado por Ribeiro e colaboradores em seus estudos ⁷¹.

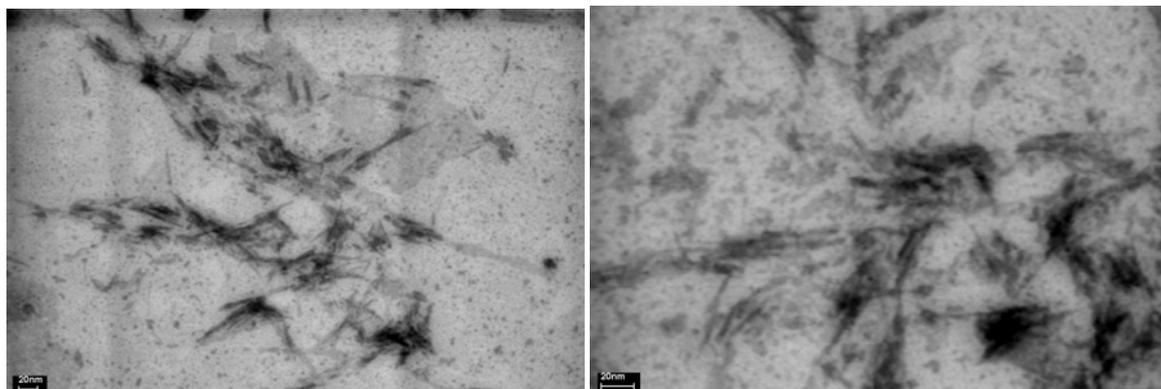


Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura (FEG) das nanopartículas de TiO₂ sintetizados pelo método PCT.

4.2. Síntese das Nanopartículas de ZrO₂

As nanopartículas de óxido de zircônio foram sintetizadas através da reação de hidrólise em soluções aquosa do oxinitrato de zircônio¹⁰³, também do oxiclreto zircônio com peróxido hidrogênio em frascos fechados e colocados na estufa por 24 horas. Nos últimos anos, a síntese de zirconia hidratada por meio da hidrólise em condições ácidas, aquosas e alcalinas, e a hidrólise/condensação de alcóxidos tem sido extensivamente estudadas¹⁰⁴⁻¹⁰⁷. Quando se dissolve ZrOCl₂.8H₂O em soluções aquosas, são formados tetrameros complexos de [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺, como espécies majoritárias na solução^{108,109}, estas espécies são posteriormente hidrolisadas formando as nanopartículas de óxido de zirconia. A difração de raios X foi utilizada para verificação da estrutura cristalina e a fase formada nas nanopartículas (Figura 20).

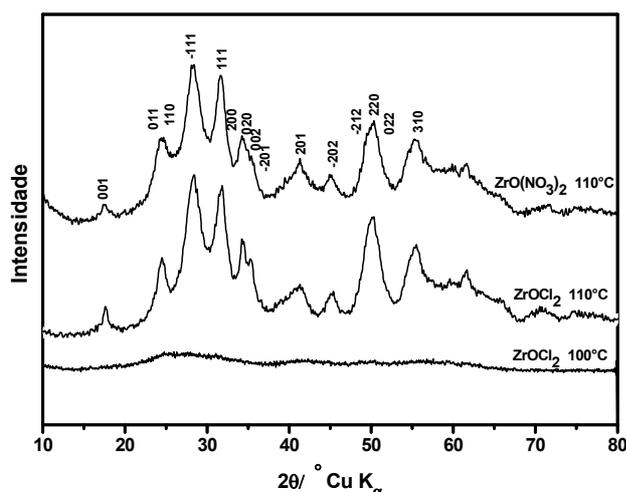


Figura 20. Difratogramas de raios X das partículas de ZrO_2 preparadas através da hidrólises de solução aquosa $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ com 24h de síntese: (A) ZrOCl_2 a 100°C (B) ZrOCl_2 a 110°C (C) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ a 110°C .

Foi observado que a cristalização depende da temperatura de síntese. Somente foram obtidas amostras cristalinas na síntese realizada a 110°C , já quando se utilizou a temperatura de 100°C para síntese, foram obtidas amostras amorfas, ou seja, para esta temperatura de síntese não há cristalização das nanopartículas. As nanopartículas cristalinas apresentaram apenas uma fase, identificada a partir da comparação com a ficha cristalográfica (JCPDS # 37-1484, Figura 20) como a fase monoclinica da zircônia, independente do sal utilizado para síntese. O tamanho de cristalito de aproximadamente 3,5 nanômetros foi estimado por meio da equação do Scherrer, a partir dos picos de maior intensidade (-111) e (111). Em outras palavras, as nanopartículas coloidais cristalinas de óxido de zircônio são formadas por tratamentos hidrotermais com temperaturas superiores a 110°C , em tempos superiores a 24 horas.

Nanopartículas com a fase monoclinica foram obtidas com tamanho cristalito menor que o observado na literatura¹¹⁰. Visto que existe um tamanho crítico responsável pela estabilidade entre a fase monoclinica e tetragonal na zircônia, a fase monoclinica é considerada mais difícil de ser preparada em escala nanométrica. A fase tetragonal da zircônia forma-se preferencialmente do que a fase monoclinica durante a cristalização da zircônia amorfa hidratada. De acordo com Valmalette e colaboradores¹¹¹, a zircônia monoclinica não é estável em temperatura ambiente com tamanhos críticos até 20 nm. Esses valores estão de acordo com a contribuição

da energia de superfície calculada para estes sistemas. Uma exceção a essa generalização ocorre em nosso trabalho, a formação da fase monoclinica pode estar sendo estabilizada por moléculas de água, que interagem com a superfície, formando sítios ácidos que geram alta carga superficial, tanto que o pH final da dispersão coloidal é 0,9. Yashima e colaboradores sugeriram que ocorre a deficiência de oxigênio na fase tetragonal enquanto a fase monoclinica tem menos deficiência de oxigênio; a deficiência ocorre porque a valência de íons zircônio, no óxido de zircônio nanocristalino, diminui com a queda do tamanho de partícula¹¹². Em nosso trabalho, existe a presença de peróxido de hidrogênio, assim o sistema é rico em oxigênio induzindo a formação da fase monoclinica preferencialmente.

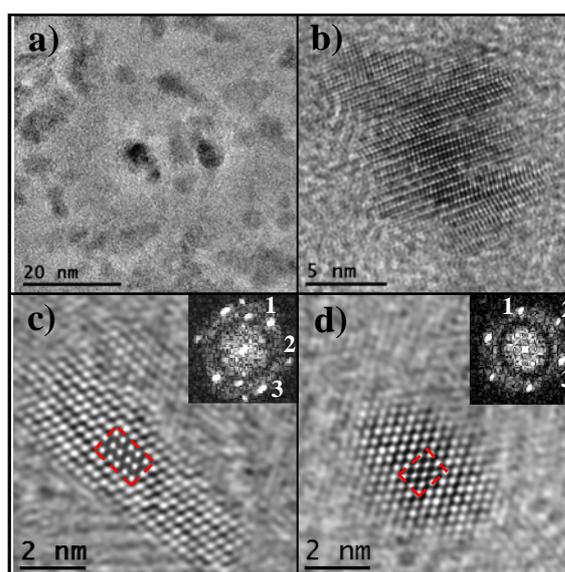


Figura 21. a) TEM imagem dos nanocristais de ZrO_2 (obtidos por meio de tratamento hidrotérmico a $110^\circ C$ por 24 h da solução aquosa de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ do $ZrOCl_2$). b) ocorrência coalescência orientada. c) Imagem de HRTEM dos nanocristais de ZrO_2 (fase monoclinica), detalhe FFT e simulação de imagem de HRTEM. d) imagem de HRTEM do nanocristal de ZrO_2 (fase tetragonal), detalhe FFT e simulação de imagem de HRTEM.

Na Figura 21 estão apresentadas as microscopias eletrônicas de transmissão (TEM) para as nanopartículas de óxido de zircônio. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostram que com a rota de síntese proposta foi possível obter nanopartículas cristalinas de ZrO_2 bem dispersas e com crescimento pelo mecanismo de coalescência orientada¹¹³, como pode ser observado na Figura 21a e Figura 21b. A indexação cristalográfica por meio da transformada de Fourier (FFT) da imagem e a simulação da imagem de HRTEM¹¹⁴, indicam a formação de nanopartículas estáveis com a fase monoclinica com tamanhos entre 5 e 15 nm, (Figura 21c). Estas nanopartículas são agregados de pequenos cristalitos (<5 nm).

Hu e colaboradores, também obtiveram nanopartículas de zirconia monoclinica na forma agregados formados pela coalescência orientada de pequenos cristaltos na forma de cubos (<5nm) ¹⁰⁷. Nanopartículas de zirconia tetragonal menores que 5 nm também foram identificadas, como mostrado na Figura 21d. A presença de nanopartículas isoladas de zirconia tetragonal e aglomerados de zirconia monoclinica é um indicativo de que está havendo uma transição martensítica ¹¹⁵⁻¹¹⁸, da fase tetragonal para fase monoclinica da zircônia. Esta transformação ocorre como resultado do mecanismo de crescimento por coalescência orientada.

Os espectros de infravermelhos do óxido típico do zircônio foram obtidos para todos as amostras cristalinas, confirmando que os colóides cristalinos estáveis foram obtidos com sucesso (Figura 22).

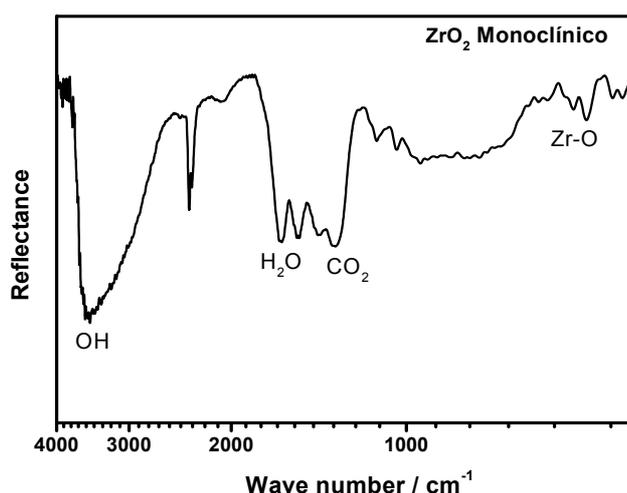


Figura 22. Espectro de Infravermelho do ZrO₂ preparado com a solução aquosa 0,25 mol.L⁻¹ de ZrOCl₂ a 110°C.

Pode-se observar na Figura 22 uma forte e ampla banda de absorção centrada em torno de 3500 cm⁻¹, três bandas de absorção em cerca de 1630, 1352, e 960 cm⁻¹, e duas bandas de absorção fracas 515 e 480 cm⁻¹. As bandas em cerca de 515 e 480cm⁻¹ correspondem a δ Zr-O modo de vibração da estrutura monoclinica. A banda de absorção situada em cerca de 3500 cm⁻¹ está associada com ao estiramento O-H da água adsorvida e do grupo hidroxila superficial, enquanto que a banda de absorção em 1630 cm⁻¹ é devida ao modo de vibração associada à água. As terminações hidratadas amorfas são altamente reativas na

formação de carbonatos sobre as superfícies por adsorção do CO_2 atmosférico, como indicado pela presença da banda de absorção em 1342 cm^{-1} ¹⁰⁸.

A espectroscopia Raman foi utilizada para investigar a microestrutura das nanopartículas de zircônia. Os resultados estão mostrados na Figura 23. Foi obtido um espectro Raman típico para a fase monoclinica do ZrO_2 , que condiz com os resultados de raios X. O espectro Raman apresentado na Figura 23 mostra bandas em $110, 181, 380, 475, 558, 690$ e 760 cm^{-1} e $181, 333, 380, 502, 536,$ e 615 cm^{-1} , que podem ser atribuídos respectivamente aos modos Raman Ag e Bg da zircônia monoclinica ¹¹¹. Por outro lado, bandas Raman em $267, 446, 649\text{ cm}^{-1}$, que são bandas representativas da zircônia tetragonal ¹¹³, não podem ser observada. Porém, a microscopia mostrou a presença de nanopartículas com a fase tetragonal, assim, como o limite de detecção da espectroscopia Raman é de aproximadamente 0,1% para mistura de fase, então como não foi observado o pico da fase tetragonal, esta fase estaria presente em quantidades inferiores a 0,1% em massa.

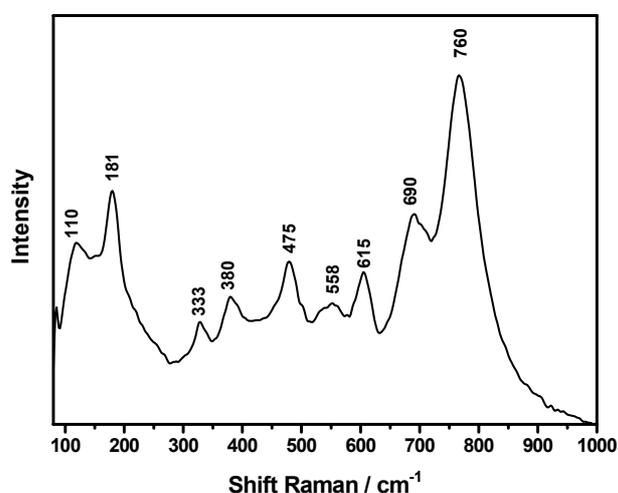


Figura 23. Espectroscopia Raman da ZrO_2 monoclinica preparada com uma solução aquosa $0,25\text{ mol.L}^{-1}$ de ZrOCl_2 a 110°C por 24h.

Tabela 5. Posições dos picos Raman, modos atribuídos a ZrO_2 monoclinica preparada com uma solução aquosa $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de $ZrOCl_2$ a 110°C por 24h.

| Posição do pico (cm^{-1}) | Atribuição de modos | |
|--------------------------------------|---------------------|---------|
| 110 | ---- | ---- |
| 181 | Ag + Bg | (Zr-Zr) |
| 333 | Bg | (Zr-Zr) |
| 380 | Bg | (O-O) |
| 475 | Ag | (O-O) |
| 558 | Ag | (O-O) |
| 615 | Bg | (O-O) |
| 690 | Ag | (O-O) |
| 760 | ---- | ---- |

Para os picos Raman observado em 115 and 760 cm^{-1} (Tabela 5), são fônons dos modos de vibração (O–O), (Zr–O) and (Zr–Zr) ¹¹⁹.

A carga superficial acumulada em partículas suspensas pode ser determinada por meio de medidas do potencial zeta das partículas em função do pH da suspensão.

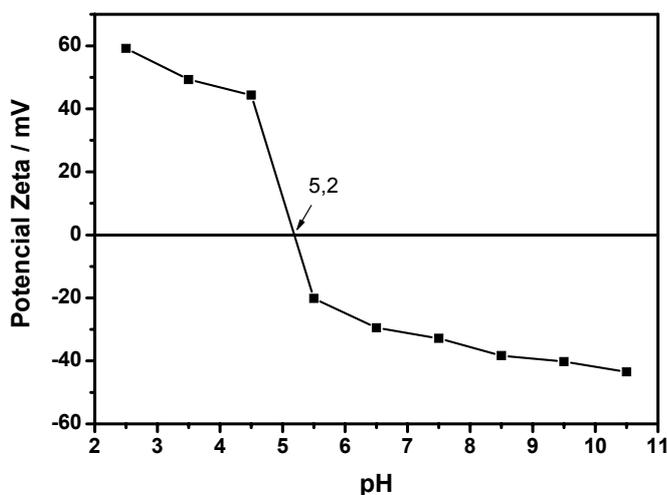


Figura 24. Potencial zeta medido para amostras de ZrO_2 com concentração inicial de Zr^{4+} de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. O valor do pH no ponto isoelétrico é 5,2.

A Figura 24 ilustra o comportamento do potencial zeta em função do pH das suspensões coloidais das nanopartículas de ZrO_2 . O alto valor de potencial zeta para a dispersão coloidal indica elevada estabilidade das nanopartículas em suspensão, pois as partículas carregadas se repelem e essa força supera a tendência natural à agregação. O valor inicial do potencial zeta para suspensão foi de $+59,2 \text{ mV}$, indicando que as nanopartículas de ZrO_2 apresentam alta carga superficial positiva.

Este valor é muito significativo para promover uma alta estabilidade contra a aglomeração e coalescência.

Foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 completo para estudar a síntese das nanopartículas de ZrO_2 , onde as variáveis estudadas foram: concentração da solução, tempo de reação e razão peróxido:zircônio, e a resposta analisada foi o tamanho do cristalito. A Tabela 6, apresenta as variáveis estudadas e seus respectivos valores para o nível alto (+) e baixo (-) e também os 8 experimentos realizados. O tamanho de cristalito foi estimado a partir dos difratogramas de raios X utilizando a equação de Scherrer, estes difratogramas são mostrados na Figura 25.

A otimização da síntese foi realizada variando a concentração da solução (0.25 e 0.5 mol.L⁻¹), o tempo de reação (de 24 h a até 48 h) e a relação entre o peróxido e os íons zircônio (7,5: 1 e 15:1). Foi utilizado para otimização um planejamento fatorial em dois níveis (Tabela 6), e o parâmetro de influência utilizado como respostas foi o tamanho de cristalito estimado por meio da equação de Scherrer a partir dos difratogramas de raios X das amostras (Figura 25).

Tabela 6. Planejamento Fatorial 2^3 otimização da síntese de ZrO_2 .

| Fatores | + | - | | | |
|---|----------------------------|--------------------------|----------|-----------------|--|
| Concentração do sal | 0.5 mol.L ⁻¹ | 0.25 mol.L ⁻¹ | | | |
| Proporção molar (H ₂ O ₂ :Zr) | 15:01 | 7,5 : 1 | | | |
| Tempo | 48 h | 24 h | | | |
| Resposta: | Tamanho de cristalito (nm) | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | Resposta | |
| A | + | - | - | 3,52 | |
| B | - | - | - | 3,65 | |
| C | + | + | - | 3,18 | |
| D | - | + | - | 3,71 | |
| E | + | - | + | 3,39 | |
| F | - | - | + | 3,99 | |
| G | + | + | + | 3,64 | |
| H | - | + | + | 3,57 | |

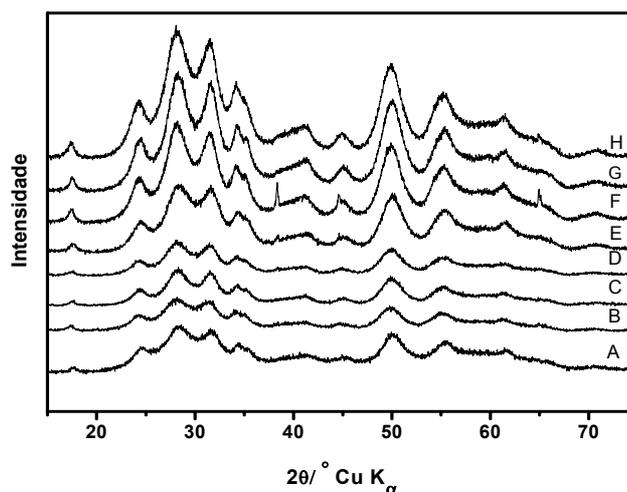


Figura 25. Difratogramas de raios X das partículas de ZrO₂ obtidas das amostras sintetizadas no planejamento fatorial, as letras correspondem as condições de síntese especificadas na tabela 1.

A partir dos dados do planejamento fatorial pode-se observar que para resposta estudada as variações nos parâmetros de síntese não resultaram em modificações significativas no tamanho de cristalito. Também não houve influência na composição da fase cristalográfica, pois para todas as amostras foi observada a presença de uma única fase, a fase monoclinica (JCPDS # 37-1484) como pode ser observado na Figura 25.

4.3. Nanocompósitos com Laponita:

Laponita é o nome comercial de uma argila sintética (hectorita) produzido e vendido pela Southern Clay Products, E.U.A.. É um material lamelar que é facilmente dispersado em meio aquoso, resultando em um gel transparente e solúvel em água (Figura 26A). Por outro lado, NBR e SBR são produzidos na forma de um látex, que é o polímero em uma dispersão aquosa coloidal de partículas esféricas com cerca de 0,5 micrometros. Quando a Laponita na forma do gel é adicionada ao látex polimérico sob homogeneização mecânica, um sistema complexo é obtido (Figura 26B). A dispersão coloidal permanece estável e a estabilidade coloidal é explicada devido às repulsões mútuas das suas duplas camadas difusas, pois em ambos os sistemas as partículas são carregadas negativamente. Valadares et al.³⁰ relataram o caráter flexível das lamelas de argila dispersa. Observaram por microscopia transmissão que as camadas de montmorillonita adsorvidas sobre a

superfície dos colóides de borracha natural. Devido a essa interação, nanocompósitos uniformes podem ser facilmente formados através da eliminação do solvente.

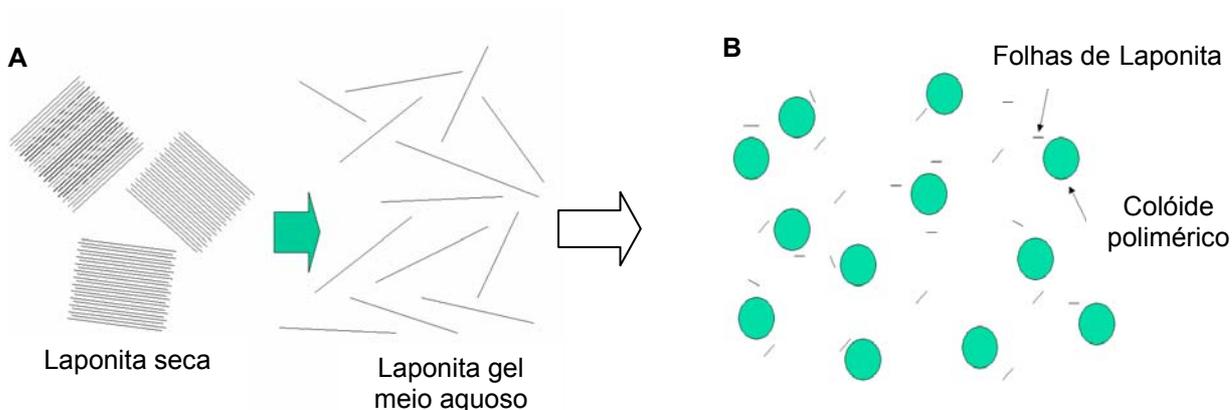


Figura 26. A) A argila Laponita é vendida como um pó seco que é facilmente dissolvido em água, resultando em um gel translúcido. B) Folhas de Laponita e as partículas coloidais do polímero formando um sistema solúvel em água.

Para a caracterização da distância interplanar basal (d_{001}) da hectorita sintética (Laponita) foi realizada a difração de raios X na região de $2\theta = 3$ a 10° . As distâncias foram calculadas pela lei de Bragg, ($\lambda=2d\text{sen}\theta$), como pode ser observado na Figura 27.

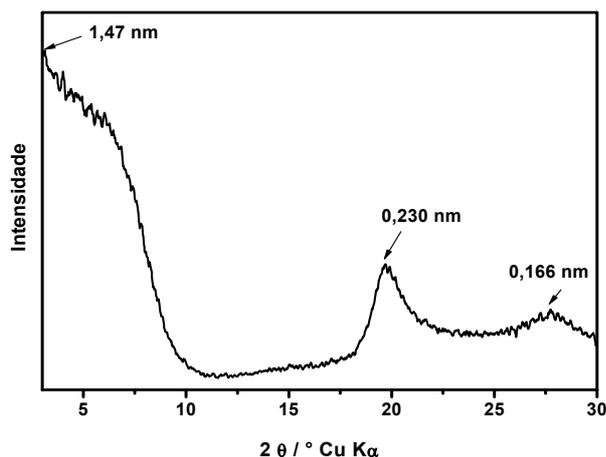


Figura 27. Difratograma de raios X para a Laponita.

Foram feitos nanocompósitos de Laponita com o SBR em diversas proporções. Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X, para

se observar o grau de dispersão da argila e também o grau de desordem da estrutura da argila no polímero (Figura 28).

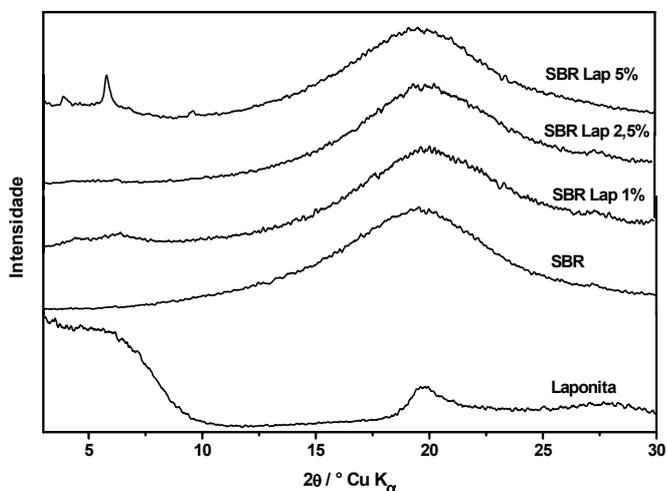


Figura 28. Difratogramas de raios X dos nanocompósitos de SBR para diferentes porcentagens de Laponita.

Como pode ser observado nos difratogramas de raios X (Figura 28), para os nanocompósitos com 1% e 2,5% de Laponita, não foi observado nenhum pico de difração diferente do polímero puro, pode-se inferir que todas as camadas lamelares da Laponita estão delaminadas (esfoliadas) e completamente dispersas na matriz polimérica. Quando se alcança a esfoliação, isto é, quando camadas individuais de silicato (1 nm de espessura) estão dispersas homogeneamente na matriz, os difratogramas de raios X não apresentam picos para valores de 2θ na faixa de ângulo (3 a 10°) devido a perda da identidade estrutural da argila¹²⁰. Já para o nanocompósito com 5% de Laponita na composição, pode-se verificar que houve apenas a intercalação, havendo uma delaminação incompleta, existindo “pacotes” de camadas intercaladas envolvidas por polímeros entre as lamelas de argila e as cadeias do polímero, que pode ser observado pelo aparecimento de um pico de difração em 2θ de $5,8^\circ$ (0,762 nm) associado a este aglomerado. A presença de uma estrutura não totalmente esfoliada, ao contrário da esperada separação das camadas devido à hidratação, pode ser relacionada ao fenômeno chamado de reverso da esfoliação¹²¹, no qual as nanopartículas retornam ao seu empilhamento próximo do original, devido a uma segregação entre as fases polimérica e inorgânica, durante o processo de formação do filme. A segregação das partículas de argila e borracha deve ser esperada termodinamicamente, contudo é limitada

cineticamente pela lenta difusão das placas de argila e das cadeias poliméricas no nanocompósito e estruturas esfoliadas e intercaladas persistem, podendo ser observadas nos nanocompósitos.

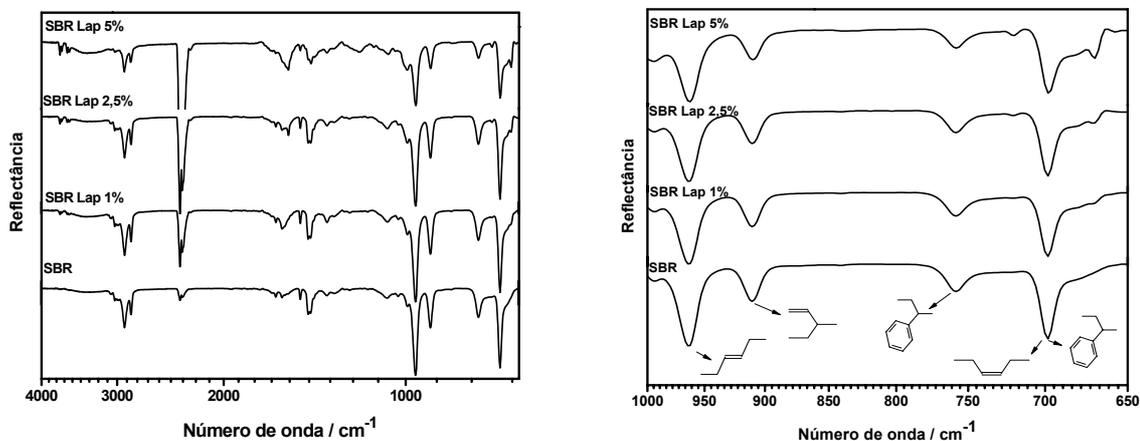


Figura 29. A) Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com diversas proporções de Laponita. B) Ampliação da região compreendida entre 900 e 650 cm^{-1} ; normalizados com relação ao pico em 698 nm .

A análise do espectro de infravermelho para SBR (Figura 29) mostra a banda relativa ao estiramento fora do plano das ligações C-H (758 cm^{-1}) do anel aromático no estireno, e as bandas características dos grupamentos 1,4-cis-butadieno (698 cm^{-1}), que coincide com o estiramento fora do plano da ligação C=C do anel (700 cm^{-1}) na mesma região, e 1,4-trans-butadieno (960 cm^{-1}) e unidades 1,2 butadieno (910 cm^{-1})¹²². Pode ser observado na Figura 29B que com o aumento da quantidade de Laponita há o aumento na intensidade da banda em 670 cm^{-1} , referente à vibração no plano da ligação dos grupos 1,4-cis-butadieno presentes no SBR, que pode ser verificado a partir da razão entre os picos em 698 e 669. Este aumento proporcional na intensidade da banda indica que, com aumento da quantidade de Laponita no nanocompósito, há uma maior interação das cadeias de Laponita com as duplas ligações do polímero, facilitando o estiramento destas ligações. Também pode ser verificado o aparecimento de uma banda referente à deformação angular de cadeia $-(\text{CH}_2)_n-$ ("rocking").

Nos nanocompósitos de NBR com 1% de Laponita pode ser verificado por meio da observação do difratogramas da Figura 30, que houve a esfoliação ordenada das cadeias lamelares da Laponita, caracterizado pelo fato de não ser observado picos de difração característicos (entre 3° e 10°). Todavia, há uma

sobreposição do pico de difração do polímero em 2θ de 17° com o pico de difração da Laponita em $27,6^\circ$, esta sobreposição é indicativa de que não houve a completa esfoliação das lamelas na matriz polimérica. Nos nanocompósitos com 2,5% de Laponita, foi observado pico de difração característico de que houve somente a intercalação das lamelas de argila pela matriz polimérica. Já nos nanocompósitos com 5% observa-se o aparecimento do início do pico de difração em 2θ de 3° , o que indica que não houve a completa intercalação da argila pelo polímero, existindo aglomerados de argila, que mantém a estrutura de empilhamento original da argila.

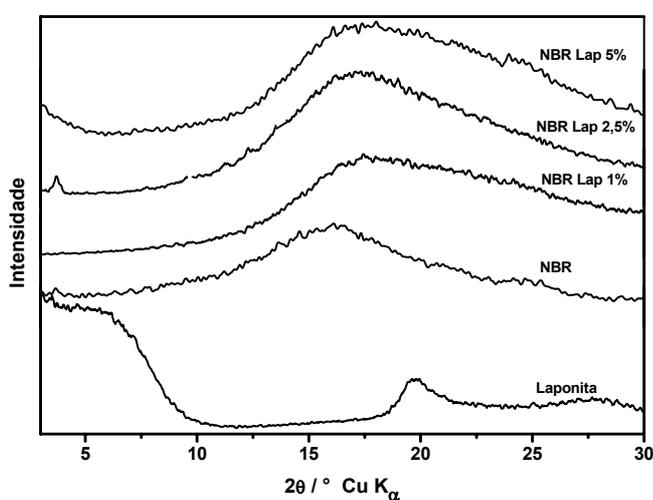


Figura 30. Difratogramas de raios X dos nanocompósitos de NBR para diferentes porcentagens de Laponita.

Na Figura 31 estão apresentados os espectros de infravermelho para os nanocompósitos com diferentes teores de Laponita. A análise do espectro para NBR mostra a banda relativa ao estiramento característica para o grupamento nitrila em 2230 cm^{-1} , as bandas características dos grupamentos 1,4-cis-butadieno (760 cm^{-1}) 1,4-trans-butadieno (960 cm^{-1}) e unidades 1,2- butadieno (910 cm^{-1}). Observa-se que com o aumento no teor de Laponita surge um ombro na banda em 960 cm^{-1} indicando que possivelmente há uma forte interação com o grupamento 1,4-trans-butadieno das moléculas de polímero com a argila.

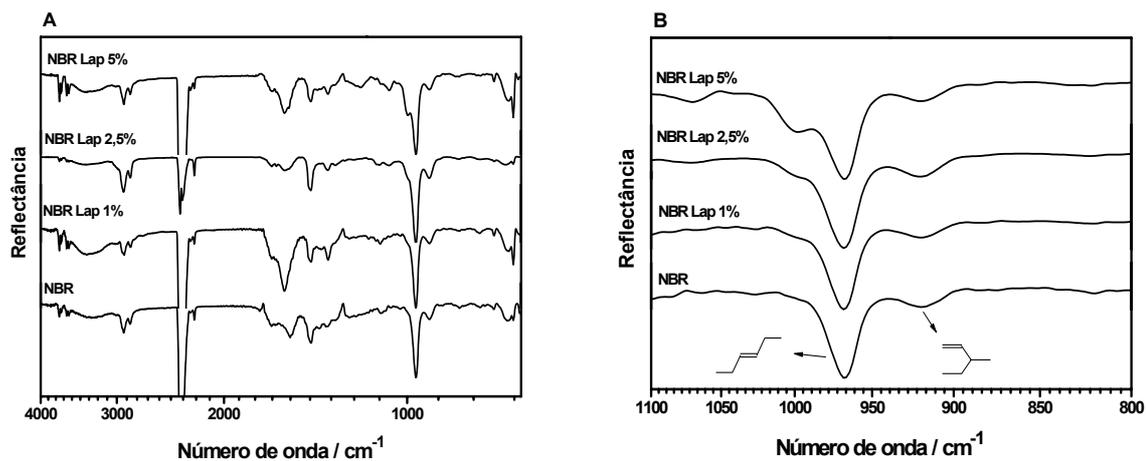


Figura 31. A) Espectros de infravermelho do NBR e do NBR com diversas proporções de Laponita. B) Ampliação da região compreendida entre 1200 e 800 cm⁻¹.

Pode-se observar nos termogramas de DSC para os nanocompósitos de NBR e SBR, contendo 1 e 5 % em massa de Laponita (Figura 32 e 33), um comportamento similar para todas as curvas, havendo apenas variações na posição do pico de transição vítrea (T_g).

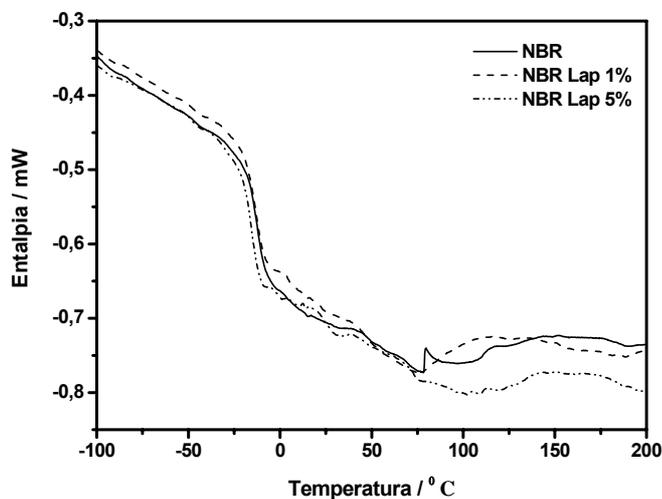


Figura 32. Curva de DSC para os nanocompósitos de Laponita e NBR.

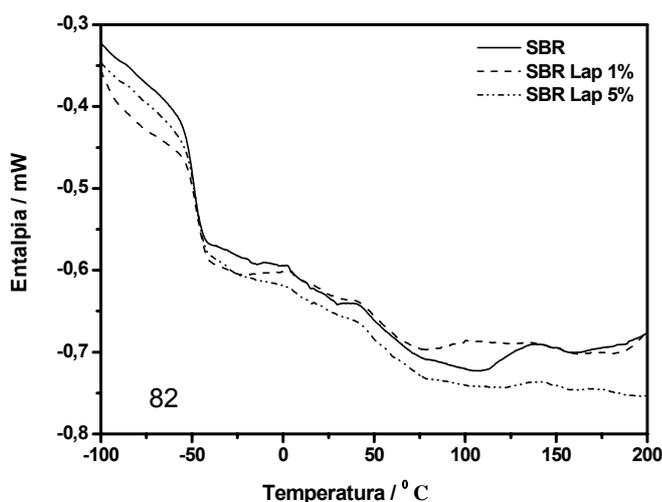


Figura 33. Curva de DSC para os nanocompósitos de Laponita e SBR.

Tabela 7. Valores de Tg (°C) determinadas para os nanocompósitos através das curvas de DSC.

| | SBR | NBR |
|-------------|--------|--------|
| Puro | -49,31 | -12,70 |
| 1% Laponita | -48,05 | -12,86 |
| 5% Laponita | -47,35 | -13,35 |

A Tabela 7 mostra os valores da transição vítrea (Tg), para os nanocompósitos de SBR-Laponita e NBR-Laponita e para os polímeros puros. Como pode ser observada a temperatura de transição vítrea (Tg) mostra uma tendência de uma leve diminuição para todos os nanocompósitos de NBR-Laponita em relação ao NBR puro, sugerindo um leve aumento na mobilidade das cadeias poliméricas (plastificação). Ou seja, há uma minimização da interação entre as cadeias poliméricas, facilitando sua mobilidade. Para os nanocompósitos de SBR-Laponita houve um leve aumento na temperatura de transição vítrea (Tg), quando comparados com o SBR puro. Este aumento pode ser atribuído à uma sutil restrição na mobilidade das cadeias poliméricas pelas camadas de argila. Um aumento na Tg dos nanocompósitos de polímero argila, também foi verificado por Alexandre e Dubois⁶. Pode-se supor que, as lamelas da argila estão interagindo com as cadeias poliméricas, deixando o polímero mais rígido, devido às interações mais intensas entre as cadeias poliméricas.

Schandler e colaboradores verificaram que ao modificarem a superfície das nanopartículas, com acoplamento agentes químicos ou mesmo com a variação do

pH, as propriedades dos nanocompósitos finais eram afetadas, incluindo a temperatura de transição vítrea. E concluíram que se uma superfície apresentar interação atrativa com os polímeros, então sua Tg irá aumentar, se não ocorrer interação a Tg não mudará, e se a interação for repulsiva, a Tg irá diminuir¹²³. Há um controle entálpico das propriedades interfaciais. Neste caso, os efeitos entrópicos desempenham um papel pequeno, e as interações energéticas controlam o comportamento nas interfaces. Propõe-se que este processo é desfavorável entropicamente e é compensado por um ganho entalpia devido à um aumento dos contatos moleculares dispersos na superfície nanopartícula¹²⁴.

4.4. Nanocompósitos com TiO₂

Nanocompósitos poliméricos podem ser preparados por vários métodos, incluindo a polimerização *in situ*, síntese das nanopartículas *in situ* e a simples mistura dos componentes. Esta última pode ser realizada por diferentes formas: fusão, mistura mecânica (extrusão) e via coloidal. Apesar de todas estas técnicas serem largamente aplicadas com sucesso para preparar nanocompósitos de várias composições, neste trabalho os nanocompósitos foram preparados pela rota coloidal. Este método oferece a vantagem de combinar a flexibilidade individual de processamento das misturas, com homogeneidade quase molecular. Por este procedimento, dispersões coloidais hidrofílicas de TiO₂ modificados com um surfactante (DBSA ou SDS), foram adicionadas às dispersões aquosas coloidais (látex) de SBR e homogeneizada à temperatura ambiente. Os nanocompósitos na forma de filmes auto-sustentados foram preparados pela evaporação do solvente. Os nanocompósitos com a presença das nanopartículas de TiO₂ apresentaram coloração amarelada que ao longo do tempo foram escurecendo a marrom.

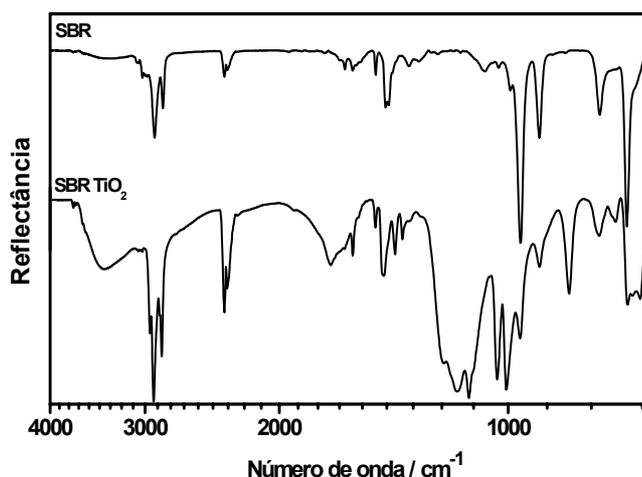


Figura 34. Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com TiO_2 (0,2%) e DBSA como surfactante.

Os nanocompósitos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (Figura 34). Pode-se observar que nos espectros de infravermelho do nanocompósito de SBR com as nanopartículas de TiO_2 , houve o surgimento de uma banda de carbonila, na região entre 1710 e 1720 cm^{-1} . Esta banda pode ser correlacionada a uma possível oxidação do polímero causada pelo efeito fotocatalítico do óxido de titânio^{126,125}. Já é bem conhecido da literatura, que o óxido de titânio apresenta propriedades fotocatalíticas gerando espécies oxidantes no meio o que leva a uma degradação do polímero¹²⁶ (Figura 35).

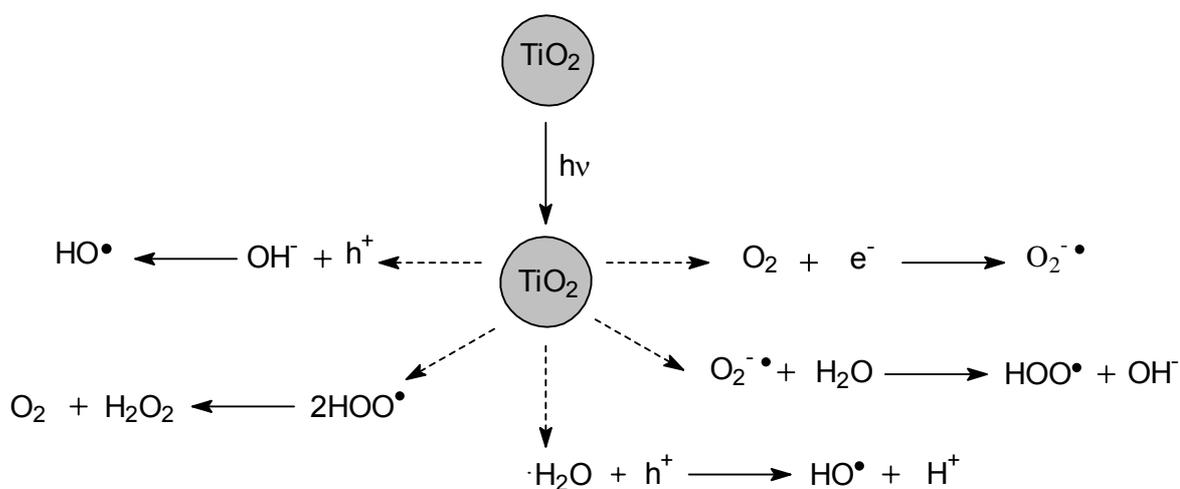


Figura 35. Esquema de geração de espécies de oxigênio ativas na superfície do TiO_2 ¹²⁶.

A degradação fotocatalítica da matriz polimérica é iniciada por espécies ativas de oxigênio formadas na superfície TiO_2 como $\text{O}_2^{\cdot-}$, HOO^{\cdot} , HO^{\cdot} . Estas espécies ativas de oxigênio atacam a da cadeia polimérica vizinha retirando os átomos de hidrogênio vizinho formando radicais carbônicos, com reações sucessivas que podem formar derivados carboxilados resultando na clivagem da cadeia ¹²⁶.

4.4.1. Estudo de Fotodegradação dos nanocompósitos

A Figura 36 mostra o espectro de infravermelho dos filmes dos nanocompósitos de SBR com 0,2% de TiO_2 e SDS. A banda entre $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ é característica do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), indicando que há a formação de compostos carbonílicos, em sua maioria de cetonas devido ao deslocamento para menores números de onda. Como pode ser observado, há um aumento na intensidade da banda com o aumento do tempo de iluminação. Entretanto, para tempos maiores que 48h, o espectro perde definição de bandas, podendo estar ocorrendo a clivagem de algumas ligações poliméricas ao serem oxidadas. Este fenômeno indica que as nanopartículas de TiO_2 promovem a oxidação fotocatalítica dos nanocompósitos de SBR, como relatado por Zan e colaboradores para nanocompósitos de TiO_2 com poliestireno ¹²⁶.

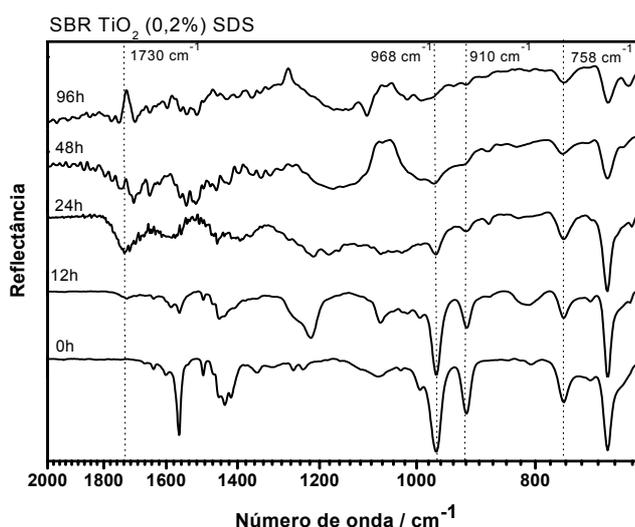


Figura 36. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO_2 (0,2%) com SDS como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos.

A Figura 37 apresenta os espectros de UV-Vis para os nanocompósitos de SBR com 0,2% de TiO_2 e SDS, para diferentes tempos de fotodegradação. Nota-se que há um aumento na porcentagem de transmitância dos filmes de SBR à medida que o tempo de iluminação aumenta, o que pode ser atribuída a oxidação das duplas ligações dos dienos do butadieno, pois elas conferem maior opacidade ao polímero e conseqüentemente, com a sua reação, o polímero torna-se mais transparente. O que pode ser verificado no espectro de infravermelho na Figura 36, que mostra que as bandas em 968 cm^{-1} e 910 cm^{-1} , características da vibração das ligações dieno, diminuem a medida que o tempo de iluminação aumenta. A maior opacidade do nanocompósito quando comparado ao polímero é atribuída a sua maior espessura, sendo 0,5 mm para o nanocompósito e 0,35 para o polímero. Deve-se ressaltar que a espessura do nanocompósito não variou entre as medidas.

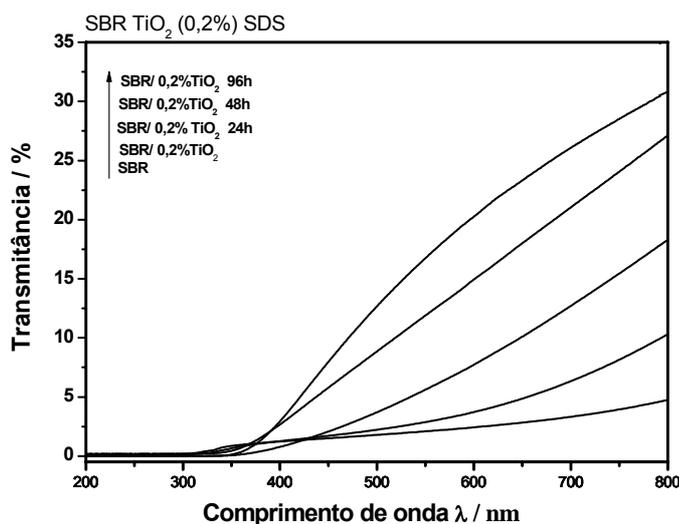


Figura 37. Espectros UV-VIS para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,2% de TiO_2 e SDS como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação.

Na Figura 38 estão mostrados os espectros de infravermelho dos nanocompósitos de SBR com 0,02% TiO_2 e SDS por diferentes tempos de fotodegradação. Também pode ser observado para estes nanocompósitos a presença da banda de carbonila em 1740 cm^{-1} . Todavia, observa-se um aumento na intensidade da banda mais lento, sendo este aumento verificado até 96h. Ao contrário do nanocompósito com teor de titânio maior na sua composição, que apresentou modificação de intensidade da banda de carbonila somente até 48h de iluminação.

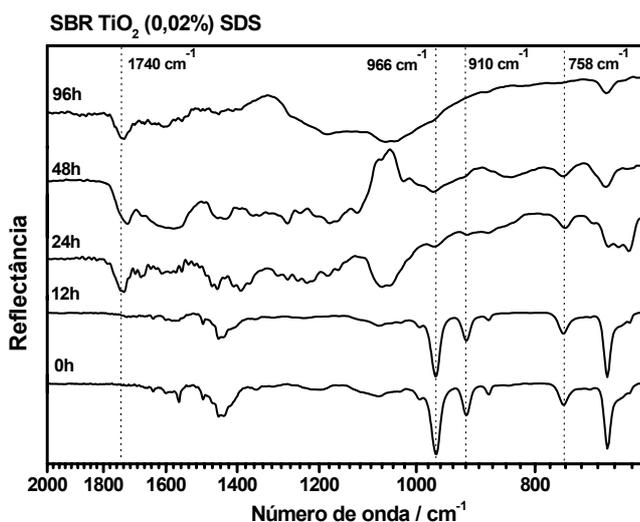


Figura 38. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO₂ (0,02%) com SDS como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos.

Os espectros de UV-VIS para os nanocompósitos acompanhando a reação de fotodegradação estão apresentados na Figura 39. Observa-se que a transmitância aumentou significativamente com o aumento no tempo de iluminação, assim como o observado para os nanocompósitos com a concentração maior das nanopartículas. O aumento da transparência pode ser atribuído a oxidação das duplas ligações dos dienos do butadieno, também observada pela medidas de infravermelho (Figura 38).

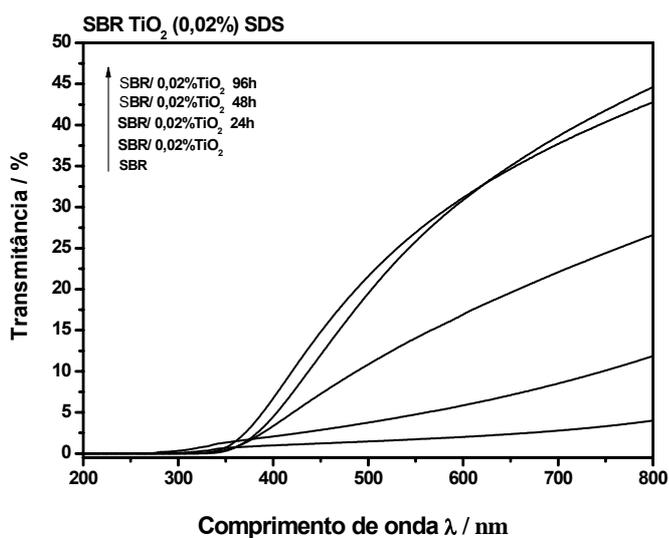


Figura 39. Espectros UV-VIS para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,02% de TiO₂ e SDS como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação.

Na Figura 40 podem ser observados os espectros de infravermelho dos nanocompósitos de SBR com 0,2% de nanopartículas de TiO_2 e DBSA como surfactante. Verifica-se que há um aumento na intensidade da banda de carbonila com o aumento do tempo de iluminação, com 12 horas de iluminação já é possível observar a banda característica em 1710 cm^{-1} , indicando que inicialmente já são formados ácidos carboxílicos. Entretanto, após 24 horas de iluminação foi observado o deslocamento da banda de carbonila de 1710 cm^{-1} para cerca de 1740 cm^{-1} , indicando a formação de compostos cetônicos instáveis, pois após 48h de iluminação a intensidade permanece constante e a banda desloca-se novamente para cerca de 1710 cm^{-1} . Pode-se observar também que as bandas em 960 cm^{-1} , referente à vibração da ligação 1,4-trans-butadieno, e 910 cm^{-1} referente ao grupamento 1,2-butadieno, diminuem à medida que o tempo de fotodegradação aumenta, sugerindo que as duplas ligações do butadieno estão sendo oxidadas pelas espécies oxidantes geradas pelas nanopartículas de TiO_2 , como sugerido por Jubete e colaboradores para o SBR carboxilado contendo como aditivos pigmento de óxido de titânio ou talco ¹²⁷.

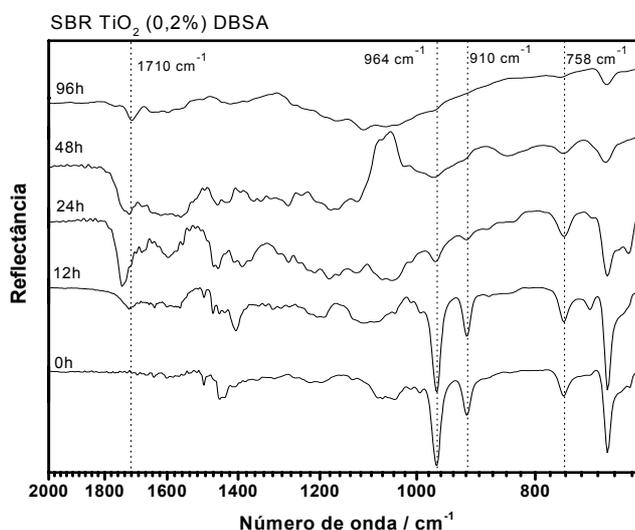


Figura 40. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO_2 (0,2%) com DBSA como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos.

Vários grupos de pesquisa vêm estudando desde a década de 80 a degradação fotooxidativa causada pela exposição ao ultravioleta dos polímeros contendo polibutadieno, como o BR, SBR^{128,129}, NBR¹³⁰ e ABS^{131,132} e sugeriram que a degradação do butadieno é controlada pela reatividade dos isômeros 1,2-

butadieno, cis e trans-1,4-butadieno. Os três isômeros do butadieno são degradados por mecanismos semelhantes, no entanto, o 1,2-butadieno apresenta maior facilidade para formar radicais, devido ao hidrogênio lábil localizado em um carbono terciário, hidrogênio alílico (Figura 41). A iniciação da reação envolve a absorção do hidrogênio para produzir um radical alquila, que se combina com o oxigênio para produzir um radical peróxido de alquila, que a seguir abstrai um hidrogênio da cadeia para produzir um hidroperóxido de alquila. A subsequente degradação é propagada pela decomposição dos hidroperóxidos. Eles verificaram que conseqüentemente a concentração das duplas ligações diminuía com o tempo. E propuseram mecanismos para formação dos produtos majoritários mais comuns formados para a cadeia de butadieno do polímero. Este mecanismo pode ser utilizado para explicar a fotodegradação dos nanocompósitos de SBR com TiO₂.

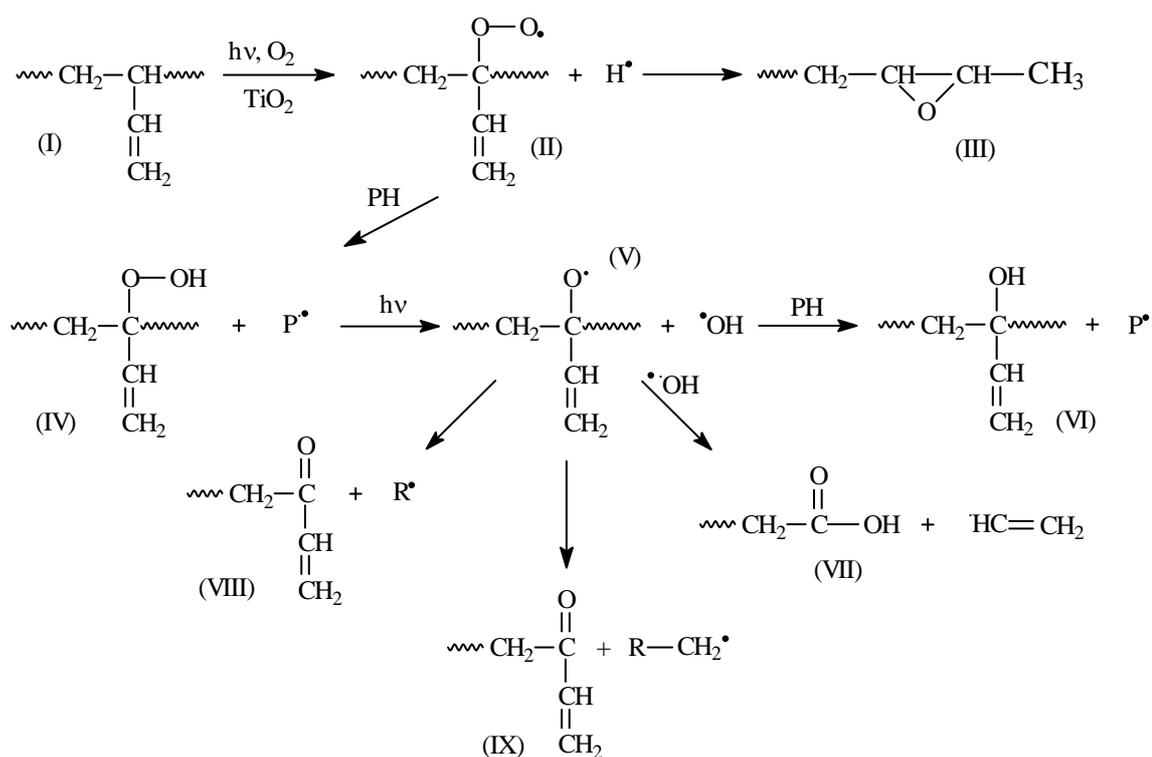


Figura 41. Reações de fotodegradação para cadeia butadiênica.

No SBR inicialmente as unidades de estireno não desempenham um papel significativo na reação foto-oxidação, pois não há nenhuma mudança no anel fenílico até 48h irradiação, como pode ser observado pelo acompanhamento da banda característica do anel aromático em 758 cm⁻¹ (Figura 40). Por outro lado, a sensibilidade do SBR para "amarelamento" é baixa. Sabe-se que para

homopolímeros de estireno, existe de fato um aumento da absorção UV no intervalo de 350-400nm devido à formação de subprodutos com carbonila α,β -insaturados como a benzalacetofenona que absorvem neste intervalo de comprimento de onda ¹²⁸. A formação de carbonilas α,β -insaturadas na cadeia estirênica está mostrado na Figura 42.

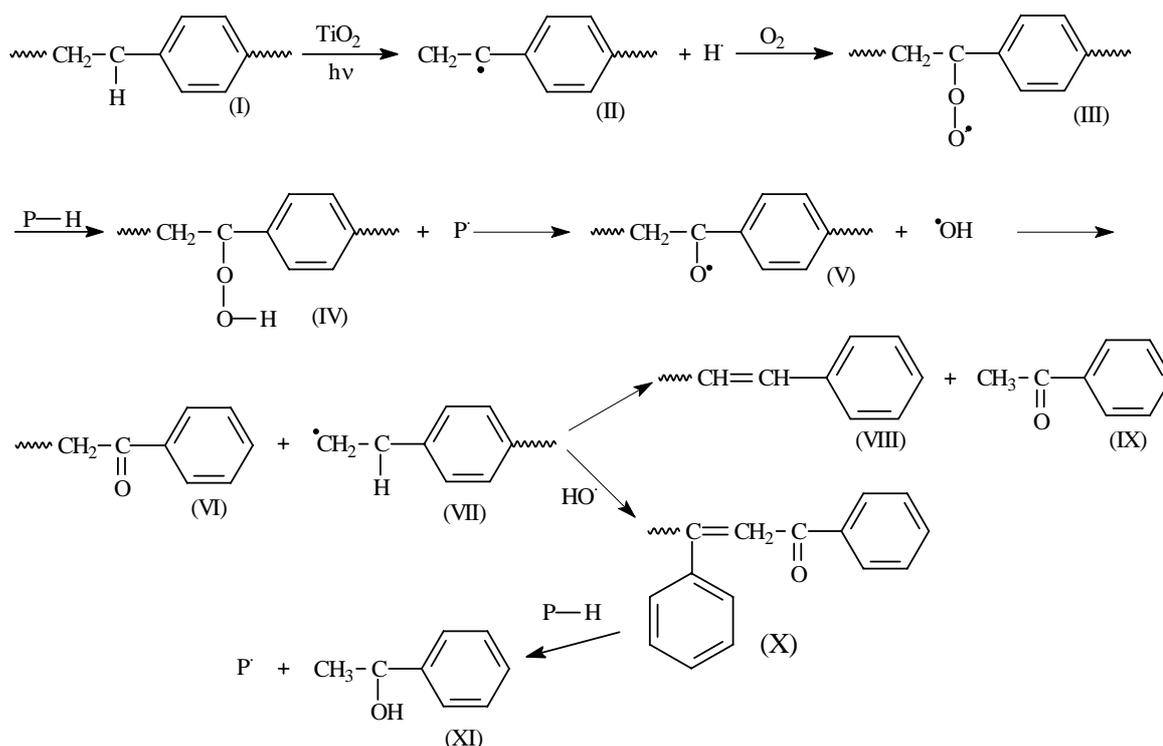


Figura 42. Reação de formação de carbonilas α,β -insaturadas na cadeia estirênica.

Após 96 horas de irradiação, observa-se a diminuição na intensidade da banda do anel aromático em 758 cm^{-1} (Figura 40), indicando que após este período inicia-se a oxidação das duplas ligações do anel aromático. As observações experimentais sugerem que alguns anéis benzênicos foram clivados. Como proposto por Zan e colaboradores para os nanocompósitos de poliestireno com TiO_2 ^{126,133}. Segundo estes autores os anéis benzênicos são oxidados a aldeídos como mostrado na Figura 43. Os aldeídos podem ser ainda oxidados fotocataliticamente a CO_2 e H_2O , com a ajuda de espécies oxigênio ativo produzidas na superfície das nanopartículas de titânio.

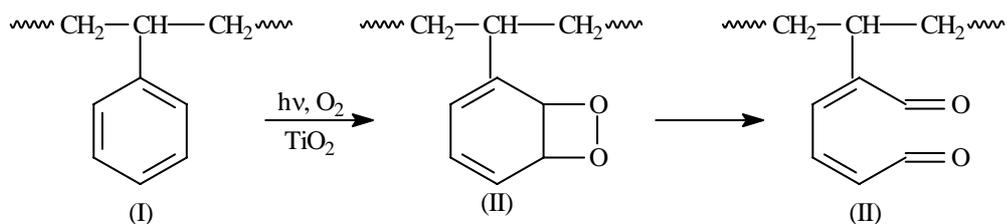


Figura 43. Reações de clivagem do anel benzênico na cadeia estirênica.

Na Figura 44 são mostrados os espectros de UV-Vis para os nanocompósitos de SBR com 0,2% de TiO_2 e DBSA, em função do tempo de fotodegradação. A transmitância aumenta significativamente à medida que o tempo de iluminação aumenta. Assim como para os nanocompósitos que utilizaram o SDS como surfactante, também para os nanocompósitos com DBSA, o aumento da transparência pode ser atribuído a oxidação das duplas ligações dos dienos do butadieno, pois elas conferem maior opacidade ao polímero e, conseqüentemente, com a sua reação o polímero torna-se mais transparente.

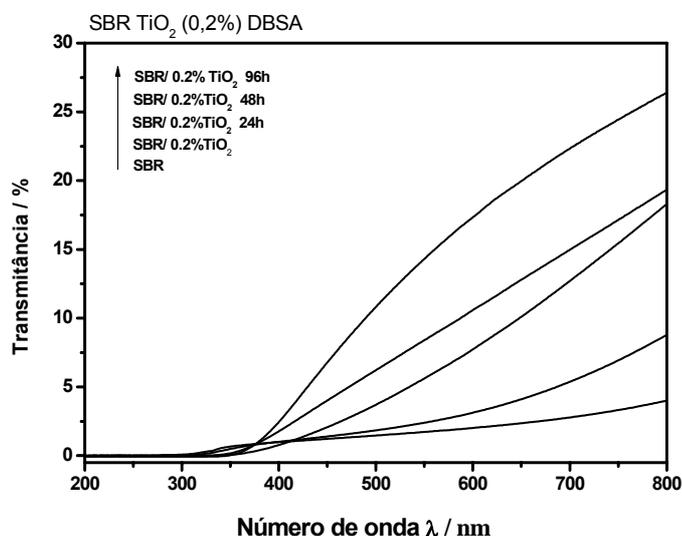


Figura 44. Espectros UV-VIS para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,2% de TiO_2 e DBSA como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação.

Nos nanocompósitos de SBR com 0,02% TiO_2 e DBSA como pode ser observado na Figura 45, há um aumento na intensidade na banda de carbonila (1720 cm^{-1}) com o aumento do tempo de iluminação. Entretanto, a intensidade permanece constante após 48h de iluminação. Os nanocompósitos com o teor de

TiO₂ dez vezes menor apresentaram, neste caso usando DBSA como surfactante, o mesmo aumento de intensidade na banda de carbonila, ao contrário do verificado para o SDS, indicando que possivelmente o DBSA favorece a fotodegradação. Já para os espectros UV-Vis houve uma maior transparência para os nanocompósitos com 0,02% de TiO₂ e DBSA como pode ser verificado na Figura 46.

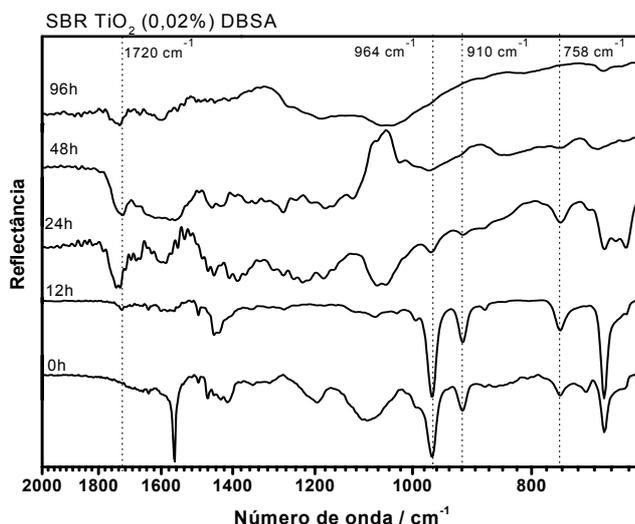


Figura 45. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO₂ (0,02%) com DBSA como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos.

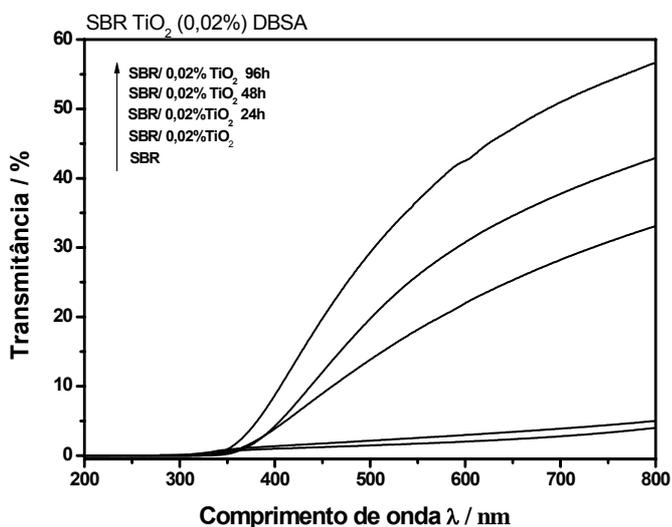


Figura 46. Espectros UV-VIS para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,02% de TiO₂ e DBSA como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação.

A Figura 47 mostra os espectros de infravermelho para os nanocompósitos do SBR com 0,2% de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método PCT utilizando DBSA como surfactante. A partir dos espectros de infravermelho pode-se observar que há um período maior de iluminação necessário para o início do aparecimento da banda de carbonila (1715 cm^{-1}), quando comparado aos nanocompósitos com as nanopartículas sintetizadas pela metodologia O'Brien⁷². Após 24 horas de iluminação nota-se a banda de carbonila em 1715 cm^{-1} , evidenciando a formação de carbonilas de ácido carboxílico. Observa-se também o pico em 1639 cm^{-1} indicando que também são formadas carbonilas α,β -insaturadas, que corrobora ao fato do amarelamento dos nanocompósitos. Já para os espectros UV-Vis houve um aumento na transparência com o aumento no tempo de iluminação (Figura 48), como verificado para os demais nanocompósitos.

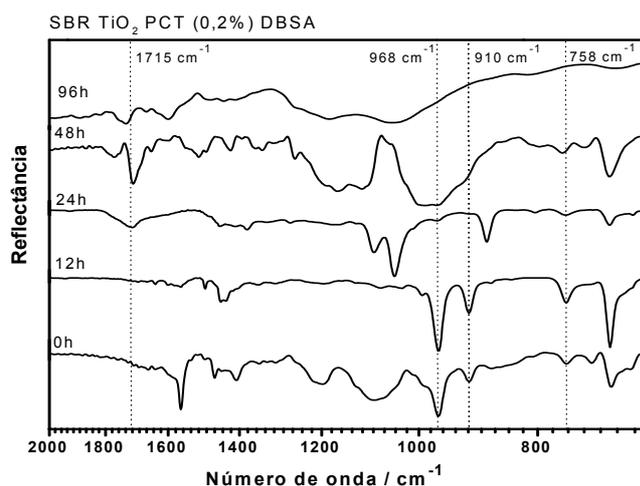


Figura 47. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO_2 (0,2%) sintetizado pelo método PCT com DBSA como surfactante, iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos.

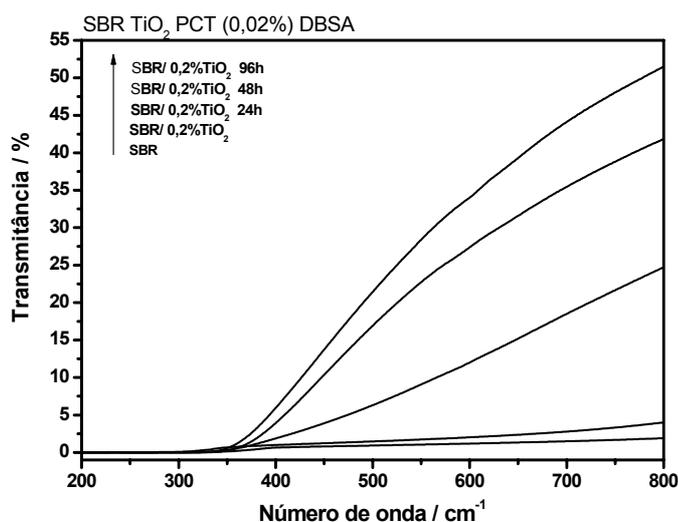


Figura 48. Espectros UV-VIS para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,2% de TiO₂ sintetizados pelo método PCT e DBSA como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação.

Na Figura 49 são apresentados os espectros de infravermelho para os nanocompósitos do SBR com 0,02% de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas pelo método PCT. Somente a partir de 24 horas de fotodegradação que a banda de carbonila é observada, e o deslocamento para 1730 cm⁻¹ indica a formação preferencial de cetonas, quando comparados ao nanocompósito com dez vezes mais nanopartículas, em que se observa a formação preferencial de ácidos carboxílicos. Também há formação de carbonilas αβ-insaturadas e o amarelamento do polímero.

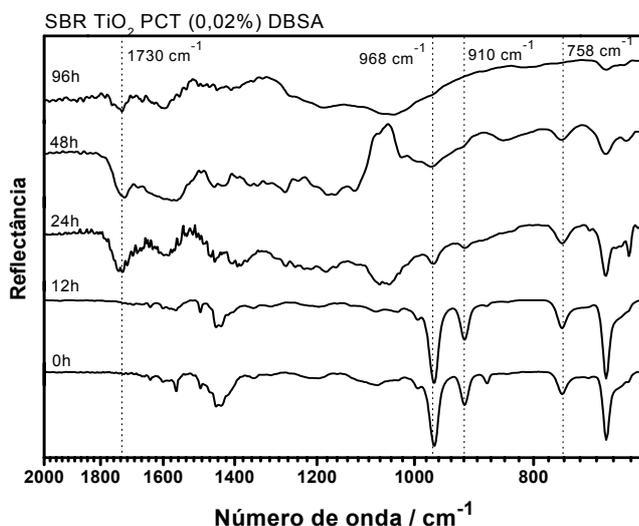


Figura 49. FTIR dos nanocompósitos de SBR e TiO₂ (0,02%) sintetizado pelo método do PCT com DBSA como surfactante, iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos.

Na Figura 50 estão apresentados os espectros UV-VIS para os nanocompósitos com 0,02% de TiO_2 . Houve um aumento na transparência com o aumento no tempo de fotodegradação, como verificado para os demais nanocompósitos. Indicando que com a redução das duplas ligações aumenta a transparência do polímero.

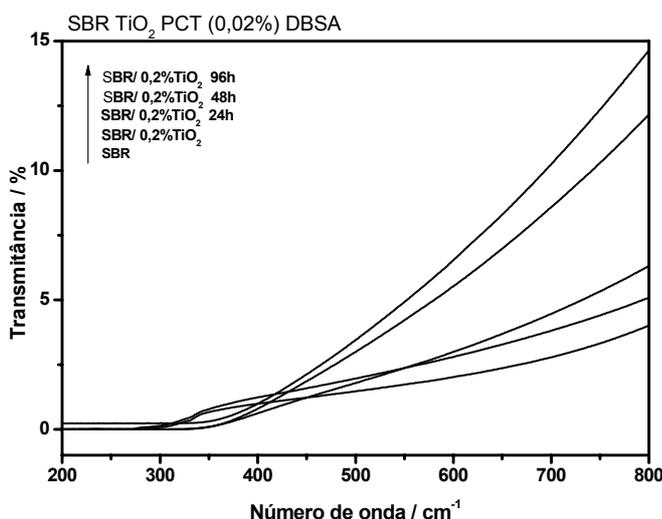


Figura 50. Espectros UV-Vis para o SBR puro e para os nanocompósito de SBR com 0,02% de TiO_2 sintetizados pelo método PCT e DBSA como surfactante, antes da iluminação e acompanhando a fotodegradação.

A Figura 51 mostra a microscopia ótica dos filmes após 150 h de fotodegradação. Em todos os filmes observa-se que houve um amarelamento em toda extensão do filme polimérico, devido a formação de carbonilas α,β -insaturadas, que apresentam coloração amareladas. Em toda extensão dos filmes do nanocompósitos nota-se a presença de rachaduras, evidenciando a diminuição na elasticidade e flexibilidade do nanocompósito. Além disso, há presença de manchas marrons e negras em pontos localizados dos filmes, indicando que a fotodegradação concentra-se em algumas regiões em maior velocidade, possivelmente relacionadas a presença de impurezas nestes pontos.

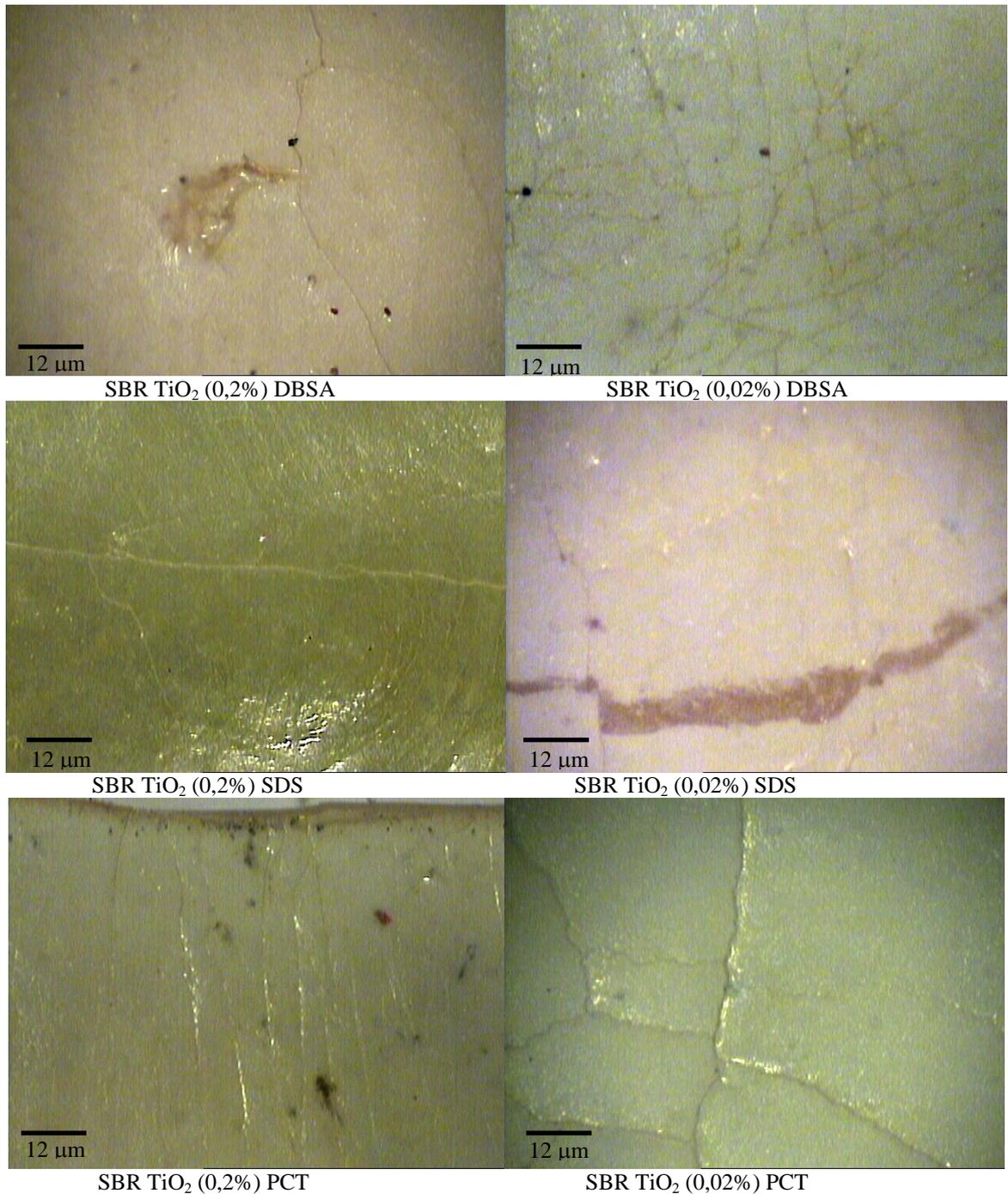


Figura 51. Microscopia ótica dos filmes após 150 horas de fotodegradação.

O acompanhamento da taxa de fotooxidação foi realizado por meio da razão entre as absorções das bandas de carbonila em 1715 cm^{-1} e a banda relativa a vibração do anel aromático em 1492 cm^{-1} , como utilizado por Jubete e colaboradores em seus trabalhos¹²⁷:

$$CI = \frac{Abs_{1715}}{Abs_{1492}} - \frac{Abs^*_{1715}}{Abs^*_{1492}} \quad (3)$$

Onde: CI = índice de carbonila

Abs^*_{1715} e Abs^*_{1492} = absorvância inicial

Abs_{1715} e Abs_{1492} = absorvância após fotodegradação

Na Figura 52 estão apresentados os valores para as taxas de fotooxidação em função do tempo de fotodegradação.

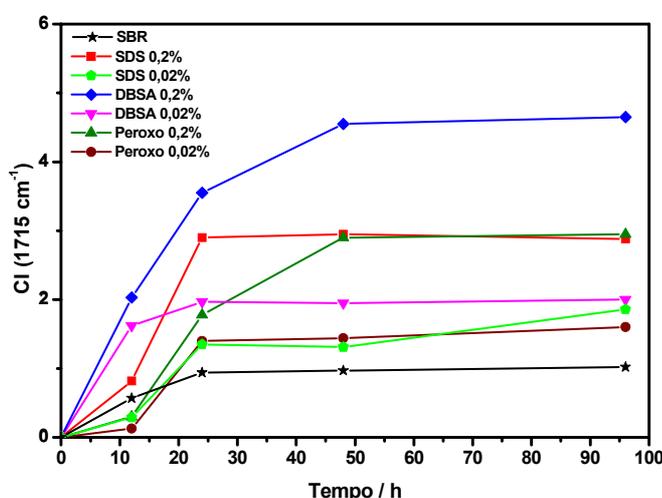


Figura 52. Índice de carbonila (CI) para diferentes tempos de fotodegradação.

Observa-se que a velocidade de degradação dos nanocompósitos é muito maior que a observada para o polímero puro, sendo até 4 vezes maior o índice de carbonila no nanocompósito observado para o período de degradação de até 96h. Após 48 horas de fotodegradação, o índice de carbonila permanece constante. Isto se deve ao fato de que, inicialmente, forma-se compostos carbonilados instáveis que a medida que a fotodegradação prossegue, vão se transformando em compostos mais estáveis e a intensidade da banda de carbonila deixa de aumentar, ocorrendo apenas um deslocamento no máximo da banda.

Observa-se que com o aumento no tempo de fotodegradação o polímero torna-se mais rígido devido ao aumento na T_g (Tabela 8), ocasionado por reações de intercruzamento de cadeias poliméricas (cross-linking, ou ligação cruzada), ou seja, ocorre uma reticulação polimérica, o que pode ser verificado por meio do

cálculo da Tg dos nanocompósitos nas medidas de DSC, mostrados na Figura 54. A reticulação é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida e menos solúvel em solventes orgânicos. Estas reações ocorrem especialmente em cadeias que contenham carbonilas α,β -insaturadas no SBR como esquematizado na Figura 53.

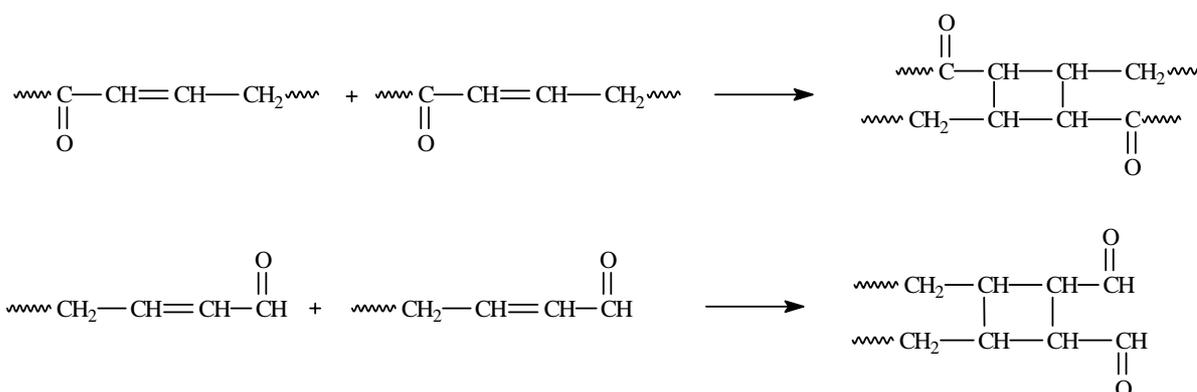


Figura 53. Reações de reticulação entre as cadeias poliméricas com carbonilas α,β -insaturadas.

Tabela 8. Temperatura de transição vítrea (Tg) para os diferentes nanocompósitos.

| Amostra | Tg (°C) |
|---------------------------------|---------|
| SBR | - 49,3 |
| SBR TiO ₂ 0,2% SDS | - 8,0 |
| SBR TiO ₂ 0,02% SDS | - 35,3 |
| SBR TiO ₂ 0,2% DBSA | + 6,5 |
| SBR TiO ₂ 0,02% DBSA | -19,4 |
| SBR TiO ₂ 0,2% PCT | -31,3 |
| SBR TiO ₂ 0,02% PCT | -34,6 |

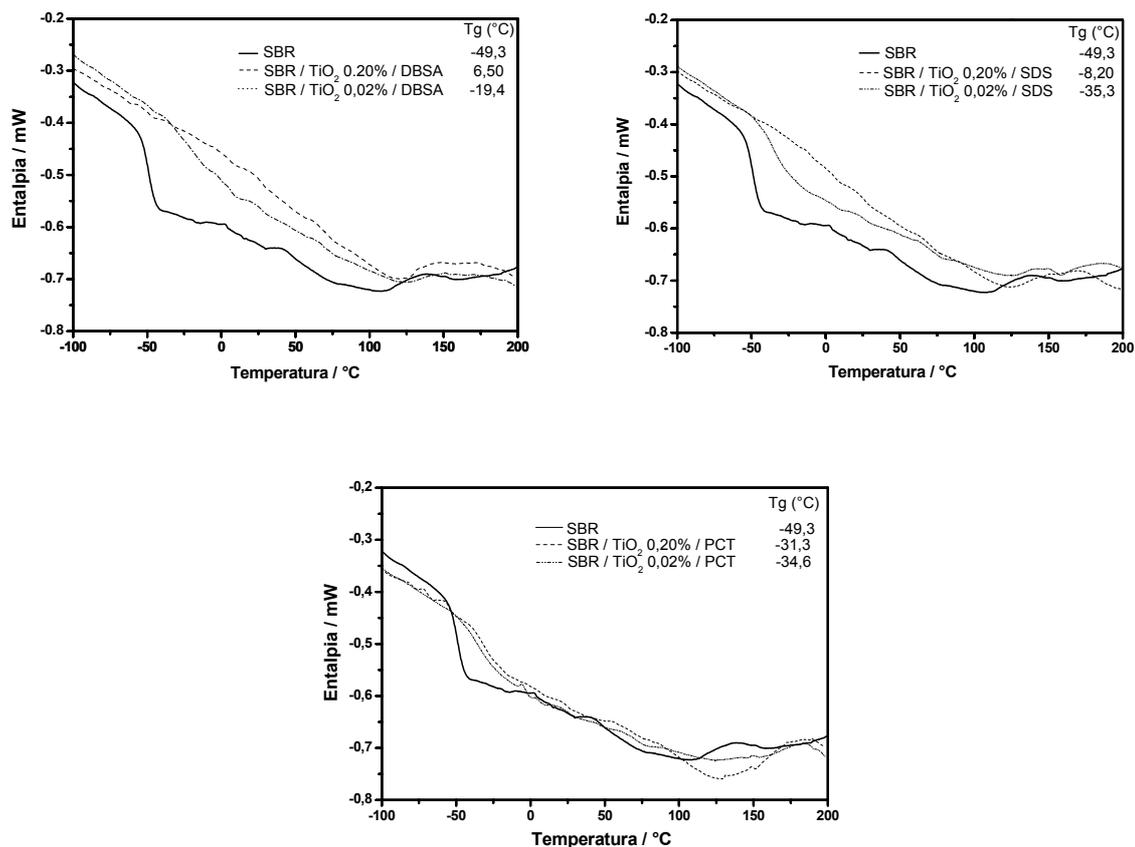


Figura 54. DSC dos nanocompósitos de SBR e TiO₂ após 300h de fotodegradação.

Os nanocompósitos também foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ¹³C) no estado sólido. SBR puro, nanocompósito de SBR/TiO₂ e o nanocompósito de SBR/TiO₂ fotodegradado foram analisados por RMN ¹³C no estado sólido, utilizando a técnica de rotação segundo o ângulo mágico (MAS). Os espectros obtidos são mostrados na Figura 55.

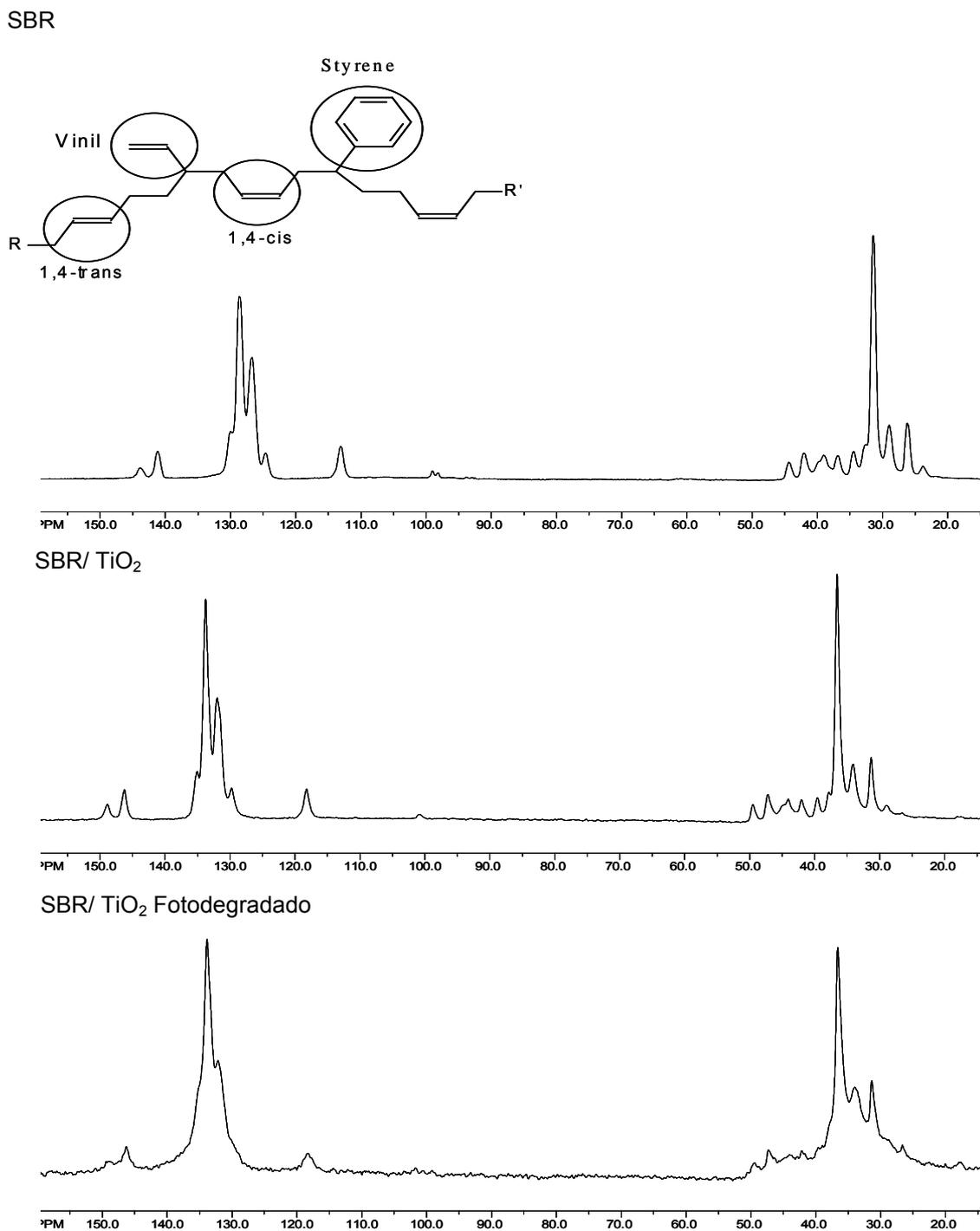


Figura 55. Espectro RMN ¹³C no estado sólido utilizando a técnica MAS: a) SBR; b) nanocompósito SBR/TiO₂ 0.2% and c) nanocompósito SBR/TiO₂ 0.2% fotodegradado.

Os deslocamentos químicos foram atribuídos com base nos dados anteriores da literatura¹³⁴⁻¹³⁷ e estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Deslocamento químicos para os espectros RMN ^{13}C (δ =ppm) do SBR e dos nanocompósitos de SBR/TiO₂.

| Estrutura | SBR | δ /ppm | SBR /TiO ₂ | δ /ppm |
|---|-----|---------------|-----------------------|---------------|
| C ₁ aromático | | 143.8 | | 148.9 |
| CH=CH Vinil | | 141.2 | | 146.3 |
| C ₂ e C ₄ aromático | | 130.0 | | 135.1 |
| C ₃ e C ₃ (S) e CH=CH 1,4 (T) | | 128.6 | | 133.8 |
| CH=CH 1,4 (C) | | 126.7 | | 132.1 |
| C ₄ aromático | | 124.8 | | 129.8 |
| =CH ₂ Vinil | | 113.1 | | 118.2 |
| CH ₂ estireno | | 44.3 | | 49.5 |
| CH ₂ estireno | | 41.9 | | 47.2 |
| C _α estireno | | 39.0 | | 44.1 |
| CH ₂ 1,2 vinil | | 36.8 | | 42.1 |
| CH ₂ 1,4 trans | | 34.5 | | 39.6 |
| CH ₂ 1,4 cis | | 32.8 | | 37.8 |
| CH ₂ 1,2 vinil | | 31.4 | | 36.5 |
| CH ₂ 1,4 cis | | 28.9 | | 34.0 |
| CH ₂ 1,2 trans | | 26.2 | | 31.3 |
| CH ₂ 1,2 cis | | 23.8 | | 28.1 |

Picos com deslocamentos químicos em 99,0 e 98,2 aparecem devido a impurezas presentes no látex.

Os nanocompósitos de SBR/TiO₂ apresentaram variações nos deslocamentos químicos de 5 ppm, quando comparados com o polímero puro. Esta variação no deslocamento ocorre possivelmente devido à uma forte interação entre as cadeias poliméricas e as nanopartículas de TiO₂. Observando o espectro de RMN do nanocompósito após a fotodegradação (Figura 55), verifica-se que há um alargamento nos picos do espectro, e não se observa os picos característicos das cadeias de butadieno, indicando que a amostra foi degradada, concordando com os dados da literatura, de que a degradação em polímeros que contenham cadeias de butadieno na sua composição, a fotodegradação é inicialmente controlada pela reatividade dos isômeros 1,2-butadieno e *cis* e *trans*-1,4-butadieno¹²⁷⁻¹³². O alargamento dos picos do espectro é um indicativo de que o material apresenta menor mobilidade molecular das cadeias do polímero após a fotodegradação. Isto se deve principalmente ao fato de que, a largura dos picos de ressonância está relacionada ao movimento segmentar polímero, se a molécula tem liberdade para girar em qualquer direção, a largura das linhas do espectro é estreita, se o movimento da molécula torna-se então restrito, a largura da linha aumenta, e isso indica que o material está se tornando mais rígido. O aumento da rigidez em termos de processos de degradação desta borracha, seria coerente com a formação de ligações cruzadas, reticulação, que restringem o movimento das moléculas¹³⁸,

conseqüentemente, o material torna-se mais rígida e menos solúvel em solventes orgânicos, conforme observado também pelo aumento na Tg obtidas pelas medidas de DSC.

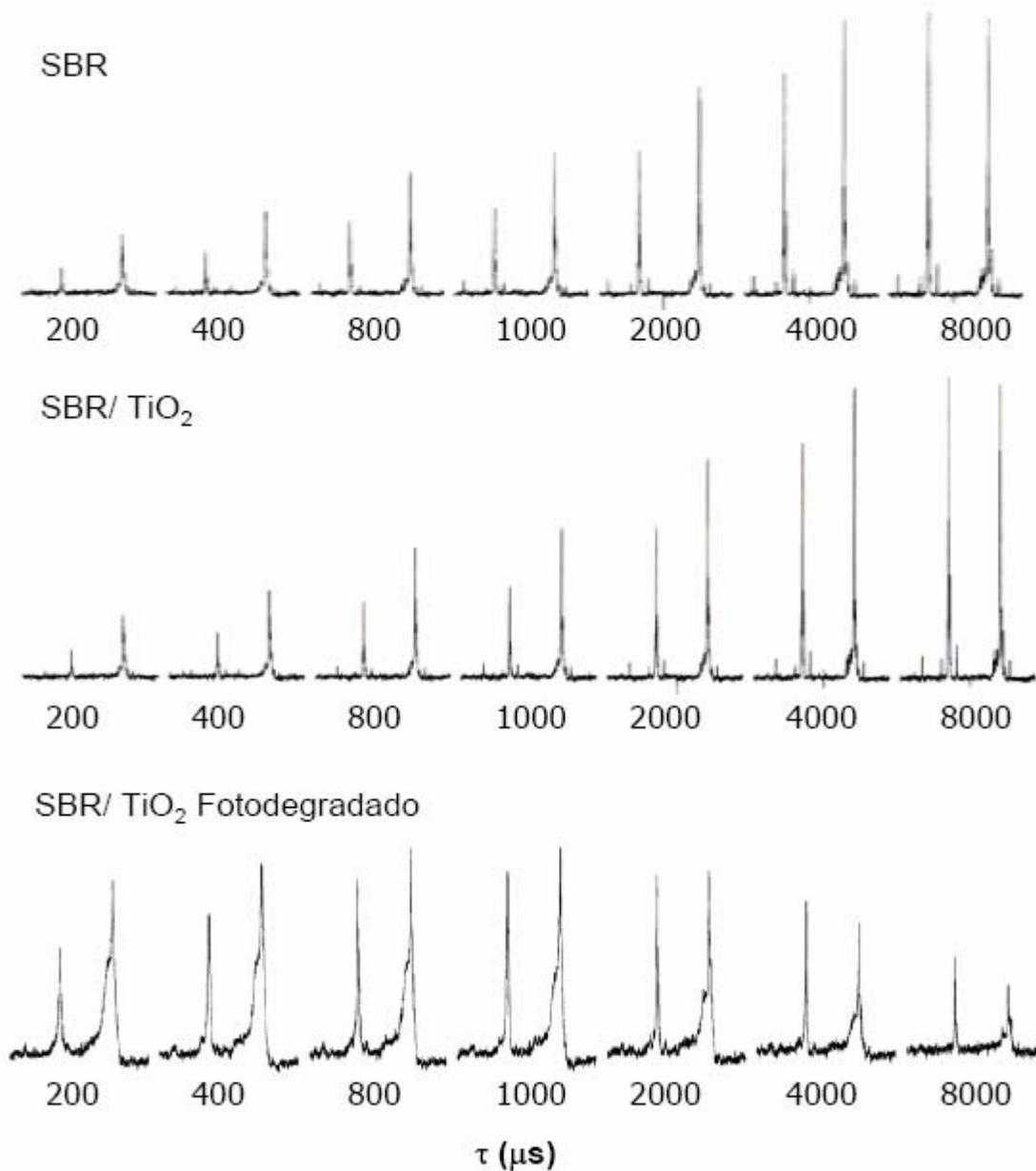


Figura 56. Espectro de RMN ^{13}C CP/MAS com variação do tempo de contato (VTC): a) SBR, b) nanocompósito de SBR/TiO₂ e c) nanocompósito de SBR/TiO₂ fotodegradado.

Na Figura 56 estão apresentados os espectros RMN ^{13}C , para medidas realizadas utilizando a técnica de polarização cruzada e rotação da amostra segundo ângulo mágico (CP/MAS), com a variação no tempo de contato de polarização (VTC). Podem ser observados dois domínios de diferentes mobilidades moleculares. O perfil de distribuição do sinal mostra que a amostra tem um domínio

largo e flexível para o SBR e para o nanocompósito de SBR/TiO₂. De acordo com Coelho e colaboradores, a intensidade do sinal de RMN durante os experimentos de polarização cruzada depende da razão de transferência de polarização do núcleo de ¹H para o núcleo vizinho de ¹³C, e a partir destes experimentos é possível determinar o parâmetro do tempo de relaxação spin-rede do ¹H no eixo rotatório, T_{1ρH}. Em um polímero flexível atático e amorfo, como o polibutadieno, o movimento molecular reduz as interações e os momentos dipolares e, conseqüentemente o processo de polarização cruzada é mais lento ¹³⁹. Assim, Figura 56a e Figura 56b mostram que os picos melhor definidos estão localizados em tempos de contato longos, que está de acordo com materiais elastoméricos. Para os nanocompósitos SBR/TiO₂ fotodegradados (Figura 56c) pode-se observar a partir do perfil de decaimento VTC, que são constituídos de domínios rígidos, pois a melhor resolução e intensidade dos picos ocorre em tempos de contatos mais curtos. A maior rigidez do polímero após a fotodegradação é devido à reações de reticulação das cadeias poliméricas, conforme o que foi discutido anteriormente. Os valores de T_{1ρH} para os carbonos foram calculados por meio de um programa e estão listados na Tabela 10.

Tabela 10. Tempo de relaxação spin-rede do 1H no eixo rotatório (T_{1ρH}), para o SBR, o nanocompósito SBR/TiO₂ e o nanocompósito SBR/TiO₂ fotodegradado.

| δ (ppm) | SBR | SBR/TiO ₂ | SBR/TiO ₂ |
|---------|-----------------------|-----------------------|--|
| | T _{1ρH} (ms) | T _{1ρH} (ms) | Fotodegradado T _{1ρH} (ms) |
| 38 | 13.5 | - | - |
| 36 | 10.3 | - | 2.2 |
| 31 | 25,7 | - | - |
| 29 | 432 | 393 | - |
| 133 | - | - | 7,3 |

A não-uniformidade nos valores T_{1ρH} (Tabela 10) demonstra que o sistema é heterogêneo e que há mudanças estruturais no polímero. O T_{1ρH} avalia as alterações na microestrutura e da mobilidade molecular em blendas poliméricas. Este parâmetro permite também verificar a homogeneidade nos sistemas de polímero, uma vez que é sensível à proximidade espacial das cadeias. De modo geral, para uma mistura compatível, apenas um valor desse parâmetro é encontrado. A observação de mais de um valor para este parâmetro é uma indicação de que, pelo menos, dois domínios com mobilidades distintas podem ser encontrados ¹⁴⁰. O que foi observado para as amostras analisadas, pois se sabe que o SBR é um

copolímero constituído de um elastômero o polibutadieno e um termoplástico o poliestireno, assim existe diferentes domínios na estrutura polimérica, o que faz com que sejam observados valores distintos de tempos de relaxação.

4.5. Nanocompósitos com ZrO_2

A síntese do nanocompósito pela simples mistura da dispersão coloidal das nanopartículas de zircônia ao látex polimérico não teve sucesso devido ao baixo pH (em torno de 1,5) das dispersões. Nesta condição o látex coagulou impossibilitando a homogeneização da suspensão. Fez-se então necessário a utilização de um surfactante para promover a mistura, e como as nanopartículas apresentavam elevada carga superficial positiva, utilizou-se os surfactantes aniônicos. As nanopartículas de ZrO_2 foram dispersas em água com a adição de ácido Dodecil benzeno sulfônico com surfactante. Foram feitas dispersões de 1% de ZrO_2 e DBSA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para garantir que o todo surfactante esteja na forma de micelas, pois este valor está acima de sua concentração micelar crítica (CMC) que é $8,4 \text{ mmol.L}^{-1}$. As suspensões foram adicionadas aos látices sob agitação e homogeneizados por 1 hora. Após esse tempo foram secos em placa de Petri e destacados na forma de filmes auto-sustentados do nanocompósito.

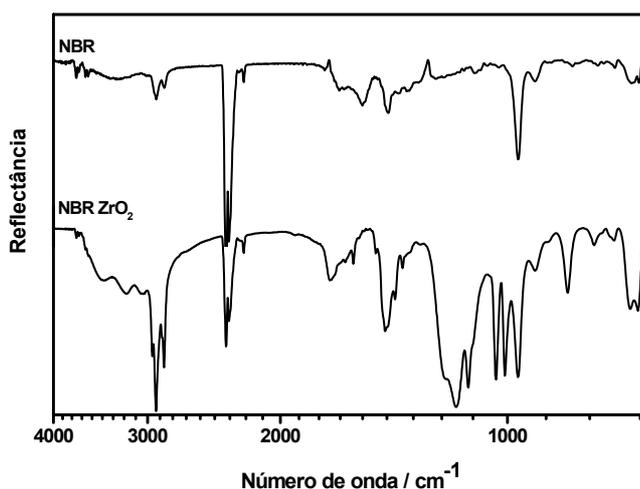


Figura 57. Espectros de infravermelho do NBR e do NBR com ZrO_2 (1%) e DBSA como surfactante.

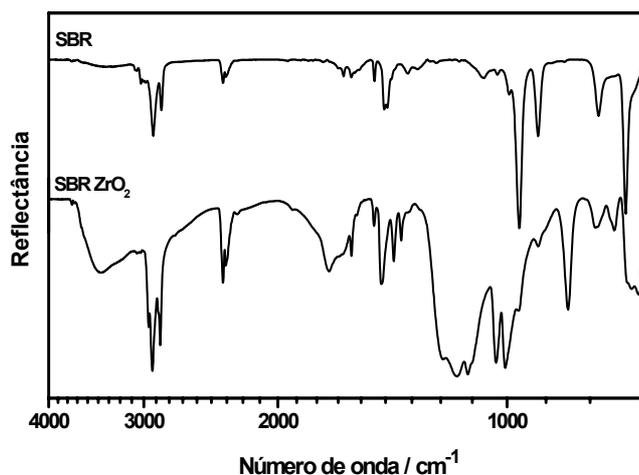


Figura 58. Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com ZrO₂ (1%) e DBSA como surfactante.

Pode ser observado nos espectros de infravermelho tanto nos nanocompósitos de SBR com ZrO₂ (Figura 57), quanto nos nanocompósitos de NBR com ZrO₂ (Figura 58), ocorreu o aparecimento da banda de carbonila em cerca de 1720 cm⁻¹, indicando que também a inserção de ZrO₂ ao polímero também está ocasionando uma degradação. Sabe-se que assim com o óxido de titânio, também, o óxido de zircônio é um fotocatalisador capaz de gerar espécies ativas de oxigênio capazes de degradarem o polímero.

4.5.1. Estudo de Fotodegradação dos nanocompósitos com ZrO₂

Na Figura 59 podem ser observados os espectros de infra vermelho para os nanocompósitos de SBR com 1% de nanopartículas de ZrO₂ e DBSA, em diferentes tempos de fotodegradação. Assim como para os nanocompósitos de SBR com nanopartículas de TiO₂, nos nanocompósitos de SBR e ZrO₂ há um aumento na intensidade na banda de carbonila (1710 cm⁻¹) com o aumento do tempo de exposição ao UV. Com 24 horas de iluminação já é possível observar a banda característica em 1710 cm⁻¹, indicando que estão sendo formados ácidos carboxílicos. Entretanto, após 24 horas de iluminação observa-se o deslocamento da banda para cerca de 1670 cm⁻¹, o que ocasiona a formação de um ombro na banda, indicando a formação de cetonas α,β -insaturadas. Pode-se observar, também, que as intensidades das bandas em 960cm⁻¹ referente à vibração da ligação 1,4-trans-

butadieno e 910 cm^{-1} referente ao grupamento 1,2- butadieno, diminuem à medida que o tempo de fotodegradação aumenta, sugerindo que as duplas ligações do butadieno estão sendo oxidadas pelas espécies oxidantes geradas pelas nanopartículas de ZrO_2 . A banda em 758 cm^{-1} , referente ao estiramento do anel aromático permanece constante até 72 horas e, somente para tempos de fotodegradação maiores é que se observa a diminuição na sua intensidade relativa.

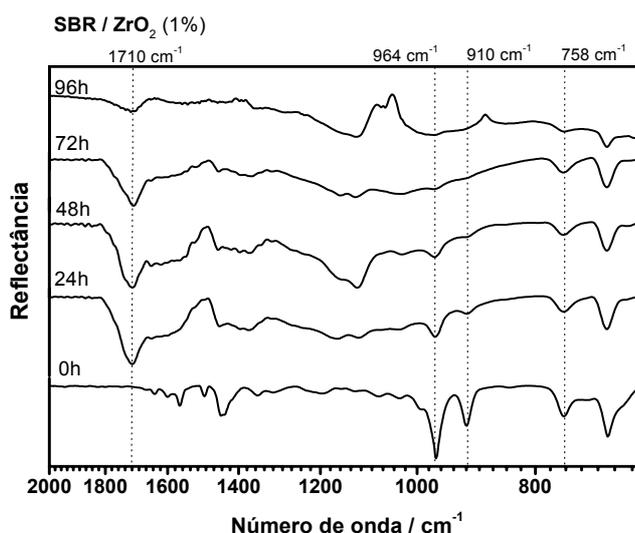


Figura 59. FTIR dos nanocompósitos de SBR e ZrO_2 (1%) com DBSA como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos.

O acompanhamento da taxa de fotooxidação foi realizado utilizando a equação 3, que foi utilizada também para os nanocompósitos de SBR e TiO_2 . Na Figura 60 estão apresentados os valores para as taxas de fotooxidação em função do tempo de fotodegradação. Nota-se que os nanocompósitos de SBR e ZrO_2 apresentam maior velocidade de fotodegradação que o polímero puro, cerca do dobro da velocidade. Contudo, sendo somente a metade da velocidade de degradação dos nanocompósitos de SBR e TiO_2 .

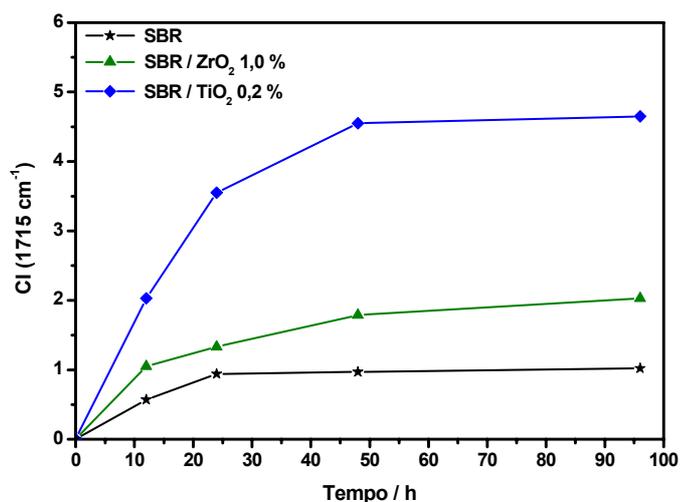


Figura 60. Índice de carbonila (CI) para diferentes tempos de fotodegradação.

Observa-se que com o aumento no tempo de fotodegradação o polímero torna-se mais rígido devido ao aumento na T_g , originada por reações de reticulação das cadeias poliméricas, o que pode ser verificado por meio do cálculo da T_g dos nanocompósitos nas medidas de DSC (Figura 61).

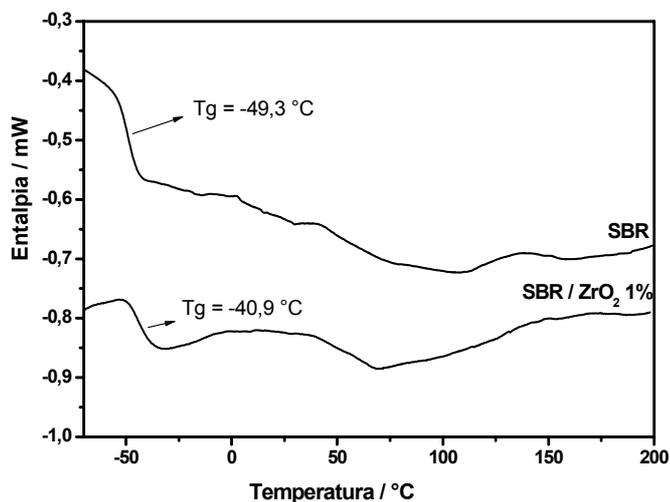


Figura 61. DSC dos nanocompósitos de SBR e ZrO₂ após 300h de fotodegradação.

Os nanocompósitos de NBR com ZrO_2 apresentam mecanismo de fotodegradação semelhante ao dos nanocompósitos de SBR, assim como dos demais polímeros contendo polibutadieno em sua composição. Assim o mecanismo de degradação do NBR é controlado pela reatividade dos isômeros da cadeia butadiênica. Todavia, pode-se observar que para o NBR a banda de carbonila apresenta seu máximo de absorção em 1670 cm^{-1} , isto se deve ao fato de existir uma forte interação intra-molecular entre grupos acrilonitrila com os grupos carbonilas, deslocando a banda para esta região. Além disso, ainda ocorre a formação de carbonilas α,β -insaturadas que possuem seu máximo de absorção nesta região¹³⁰.

Adam e colaboradores^{129,130} fizeram um estudo comparativo da fotodegradação do NBR e do SBR e semelhanças no mecanismo de fotodegradação dos dois polímeros. Observaram que inicialmente são formados hidroperóxidos principalmente na posição alílica das unidades butadieno. Os hidroperóxidos insaturados em seguida, são decompostos em álcoois e cetonas α,β -insaturadas. Estas últimas absorvem nos comprimentos de onda de 350 nm e são foto-oxidadas em ácidos saturados. E observaram que a taxa de desaparecimento da dupla ligação e a taxa de formação de foto-produtos passa a ser zero após 10 h de irradiação. Apenas duas diferenças foram notadas entre a foto-oxidação do BR, SBR e NBR. A primeira diferença é que a presença de acrilonitrila favorece a formação de ligação de hidrogênio entre hidroperóxidos e álcoois. A segunda diferença reside na baixa permeabilidade ao oxigênio do NBR comparada com o BR e o SBR, fazendo com que a fotodegradação ocorra superficialmente o que faz com que a intensidade da banda de carbonila permaneça constante após algumas horas de fotodegradação. No caso dos nanocompósitos de NBR/ ZrO_2 , pode-se observar (Figura 62) que, após 72 horas de fotodegradação, a intensidade da banda de carbonila permanece constante.

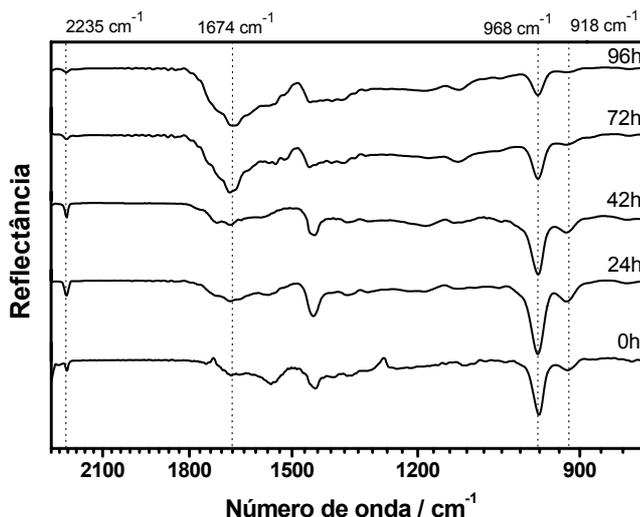


Figura 62. FTIR dos nanocompósitos de NBR e ZrO₂ (1%) com DBSA como surfactante iluminados com uma lâmpada de mercúrio de 400W por diferentes períodos.

O acompanhamento da taxa de fotooxidação foi realizado por meio da razão relativa entre as absorções das bandas de carbonila em 1674 cm⁻¹ e a banda relativa a vibração do grupo acrilonitrila em 2235 cm⁻¹:

$$CI = \frac{Abs_{1674}}{Abs_{2235}} - \frac{Abs^*_{1674}}{Abs^*_{2235}} \quad (4)$$

Onde: CI = índice de carbonila

Abs^*_{1674} e Abs^*_{2235} = absorbância inicial

Abs_{1674} e Abs_{2235} = absorbância após fotodegradação

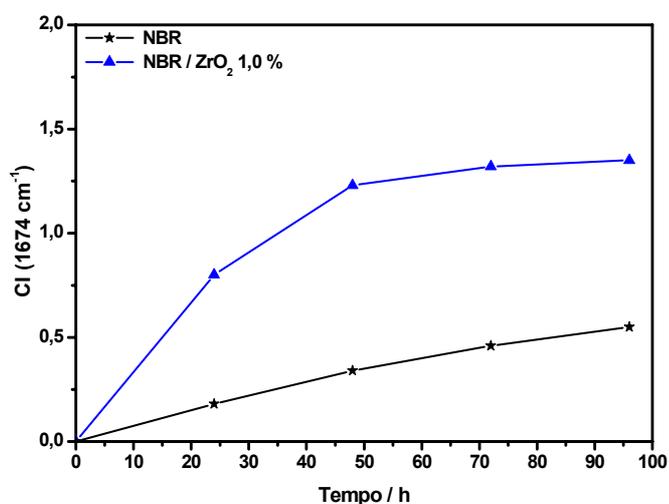


Figura 63. Índice de carbonila (CI) para diferentes tempos de fotodegradação.

Na Figura 63 estão apresentados os valores para as taxas de fotooxidação em função do tempo de fotodegradação. Nos nanocompósitos de NBR e ZrO_2 há o aumento na velocidade de fotodegradação quando comparado ao polímero puro, como verificado para os demais nanocompósitos. Entretanto, a velocidade de fotodegradação é menor e, alcança valores constantes em cerca de 48 horas, devido possivelmente a menor permeabilidade ao oxigênio do NBR. E ao fato de estarem sendo formados compostos instáveis que se decompõe com o passar do tempo.

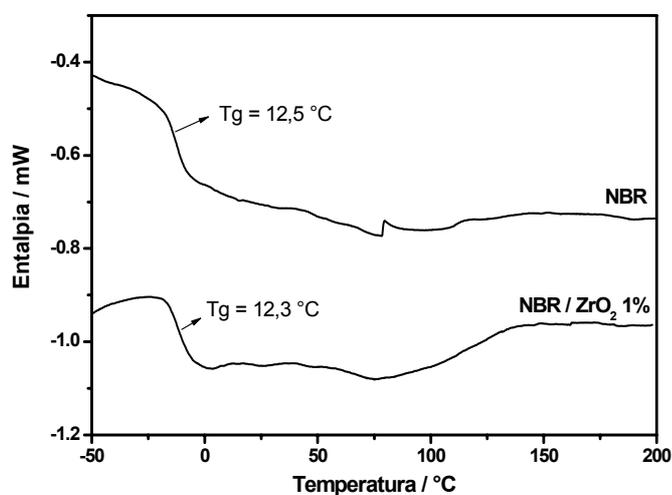


Figura 64. DSC dos nanocompósitos de NBR e ZrO_2 após 300h de fotodegradação.

Foram realizadas medidas de DSC no nanocompósito após a fotodegradação para verificação de modificações na temperatura de transição vítrea do polímero ocasionada por reações de reticulação das cadeias poliméricas (Figura 64). Pode-se observar por meio dos valores da Tg do NBR puro e do nanocompósito NBR- ZrO_2 fotodegradado que não há modificações na Tg com o aumento no tempo de fotodegradação, o que pode ser observado nas medidas de DSC (Figura 64). Com o aumento do tempo de fotodegradação não há variação na rigidez do polímero, ou seja, não está ocorrendo reações de reticulação das cadeias poliméricas. Isto se deve ao fato de que, no NBR as reações de fotodegradação ocorrem superficialmente, devido à baixa permeabilidade ao oxigênio, assim não há formação de ligações cruzadas entre as cadeias no interior da massa polimérica.

5. CONCLUSÕES

Nanopartículas esféricas e desaglomeradas de TiO_2 foram sintetizadas empregando um rota solvotermal, usando difeniléter como solvente e mantendo-se o sistema reacional à 120°C por 12 h. Quando a relação molar entre o ácido oléico e titânio foi mantida em 3:1, foram obtidas nanopartículas com fase anatase e tamanho médio de 6 nm. Diferentes relações molares nas mesmas condições de síntese levaram ao aparecimento da fase secundária, rutilo. Quando foi empregada a oleilamina em substituição ao ácido oléico, foram obtidas nanopartículas de fase anatase com tamanho médio de 4 nm, também desaglomeradas e com formato esférico. Observou-se por FTIR que tanto o ácido oléico quanto a oleilamina permaneceram adsorvidos à superfície da nanopartícula de óxido de titânio, mesmo após diversas etapas de lavagem com hexano.

Nanopartículas cristalinas de ZrO_2 monoclinicas foram sintetizadas em temperaturas acima de 110°C por 24h empregando uma rota hidrotermal em pH ácido. Baseado nas imagens de transmissão eletrônica de alta resolução e nos dados de difração de raios X e de espectroscopia Raman, foi proposto que as nanopartículas, primeiro cristalizaram-se na fase tetragonal e, após um processo de crescimento por coalescência orientada, exibem uma transição de fase martensítica, estabilizando a fase monoclinica pura nos aglomerados.

Foram preparados nanocompósitos de matrizes poliméricas de SBR e de NBR com composições de 1%, 2,5% e 5% em massa de Laponita, a partir da mistura de dispersões coloidais dos polímeros comerciais e Laponita esfoliada em água, seguido da formação de filmes pela secagem à 50°C das misturas em estufa com circulação de ar. Foi observado que nos nanocompósitos de SBR e de NBR com até 2,5%, a argila manteve a estrutura delaminada, enquanto que nos nanocompósitos com 5%, foi observada uma estrutura intercalada. Nanocompósitos de SBR e Laponita apresentaram aumento na T_g com o aumento do teor de argila. Os nanocompósitos de NBR e Laponita apresentaram diminuição na T_g com aumento do teor de Laponita.

Foram sintetizados nanocompósitos de SBR com 0,2% e 0,02% de TiO_2 em massa. Foi observado que os nanocompósitos foram fotocataliticamente oxidados, tanto aqueles com nanopartículas de TiO_2 com fase anatase, quanto aqueles com nanopartículas com a predominância da fase rutilo. Observou-se que, com o aumento do tempo de fotodegradação, ocorre um aumento na intensidade da banda

da carbonila nos espectros de FTIR e uma queda na intensidade das bandas referentes a duplas ligações. A degradação das duplas ligações da cadeia butadiênica foi confirmada pelas medidas de RMN de ^{13}C no estado sólido. Também foi observado um aumento na rigidez do polímero por meio da variação da T_g , ocasionada pela reticulação das cadeias poliméricas, chegando a variar em algumas amostras cerca de 50°C .

Os nanocompósitos de SBR/ZrO_2 e NBR/ZrO_2 apresentaram uma fotodegradação mais lenta que os nanocompósitos com TiO_2 , sendo observado nos espectros de FTIR a mesma sequência de reações, indicando que o mecanismo de fotodegradação é determinado pela base polimérica dos nanocompósitos e que a velocidade da fotodegradação depende da composição das nanopartículas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ José, N. M.; Prado, L. A. S. A; "Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações", *Quim. Nova*, **2005**, 28, 2, 281.
- ² Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A.; "Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides", *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
- ³ Nam, P. H.; Maiti, P.; Okamoto, M.; Usuki, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A.; "A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites", *Polymer*, **2001**, 42, 9633.
- ⁴ Roy, R.; Komarneni, S.; Roy, D. M.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1984**, 32, 347.
- ⁵ Wang, K. H; Choi, M. H.; Koo, M. C.; Choi, Y. S.; Chung, I. J.; "Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites". *Polymer*, **2001**, 42, 9819.
- ⁶ Alexandre, M.; Dubois, P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials" *Mat.Sci.Eng.* **2000**, 1,28.
- ⁷ Winey, K. I.; Vaia, R. A.; "Polymer Nanocomposite", *MRS Bulletin*, **2007**, 32, 314.
- ⁸ Oberdisse, J.; "Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices", *Mater. Sci.* **2005**, 1.
- ⁹ Esteves, A. C. C; Timmons, A B; Trindade, T; "Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos", *Quim. Nova*, **2004**, 27, 5, 798.
- ¹⁰ Krishnamoorti, R.; Vaia, R.A. "Polymer nanocomposites. Synthesis, Characterization, and Modeling", *ACS Symposium*, **2001**, 804.
- ¹¹ Wiebeck, H.; Harada, J. "*Plásticos de engenharia*" Artiber editora, São Paulo, **2005**.
- ¹² Usuki, A. et al. "Composite material containing a layered silicate" US Patent 4.,**1989**, 889.885.
- ¹³ Baur, J.; Silverman, E.; "Challenges and Opportunities in Multifunctional Nanocomposite Structures for Aerospace Applications"; *MRS Bulletin*, **2007**, 32, 328.
- ¹⁴ Gao, F.; "Clay/Polymer composites: the story"; *Mater. Today*, **2004**, 7, 50.
- ¹⁵ Chen, B.; Liu, J.; Chen, H.; Wu J.; "Synthesis of disordered and highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites using organoclay with catalytic function via acetone-clay slurry method" *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4864.
- ¹⁶ Ishida, H. "General approach to nanocomposite preparation" *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1260
- ¹⁷ Wang,Z.; Pinnavaia, T.J.; "Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane" *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3768.
- ¹⁸ Lan,T. "On the nature of polyamide-clay hybrid composite" *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 573.
- ¹⁹ Liang,Y. et al. "Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites", *Polym. Testing*, **2005**, 24, 12.
- ²⁰ Beyer, G. "Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers" *Plastics Additives Compd*, **2002**, 22.
- ²¹ Oliveira, M. M., Zanchet, D., Ugarte D., Zarbin, A. J. G., "Synthesis and characterization of silver nanoparticle/polyaniline nanocomposites", *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **2004**, 128, 126.
- ²² Althues, H. "Synthesis and characterization of transparent luminescent ZnS:Mn/PMMA nanocomposites" *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1068.

- ²³ Schnitzler, D. C.; Zarbin, A. J. G.; "Organic/Inorganic Hybrid Materials Formed From TiO₂ Nanoparticles and Polyaniline"; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2004**, 15, 3, 378.
- ²⁴ Ronga, M. Z.; Zhanga, M. Q.; Zhenga, Y. X.; Zenga, H. M.; Friedrich, K.; "Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism", *Polymer*, **2001**, 42, 3301.
- ²⁵ Di Maggio, R.; Fambri, L.; Mustarelli, P.; Campostrini, R.; "Physico-chemical characterization of hybrid polymers obtained by 2-hydroxyethyl(methacrylate) and alkoxides of zirconium", *Polymer* **2003**, 44, 7311.
- ²⁶ Novakovaa, A.A.; Lanchinskayaa, V.Y.; Volkova, A.V.; Gendlerb, T.S.; Kiselevaa, T.Y.; Moskvinaa, M.A.; Zezina, S.B.; "Magnetic properties of polymer nanocomposites containing iron oxide nanoparticles", *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **2003**, 258–259, 354.
- ²⁷ Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P.; "Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells", *Science*, **2002**, 295, 2425.
- ²⁸ Jeona, H.S.; Rameshwarama, J.K.; Kimb, G.; Weinkauffa, D.H.; Characterization of polyisoprene-clay nanocomposites prepared by solution blending, *Polymer*, **2003**, 44, 5749.
- ²⁹ Hwanga, W. G.; Weia, K. H.; Wub, C. M.; "Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites"; *Polymer*, **2004**, 45, 5729.
- ³⁰ Valadares, L.F.; Leite, C.A.P.; Galembeck, F.; "Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion" *Polymer*, **2006**, 47, 672.
- ³¹ Okada, A. et al. "Composite material and process for manufacturing same" US Patent 4.739.007, 1988.
- ³² Lebaron, P.C. "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *App. Clay Sci.*, **1999**, 15, 11.
- ³³ Ray, S.S.; Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing" *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1539.
- ³⁴ Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R.; "Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement", *Thermochimica Acta*, **2007**, 453, 75.
- ³⁵ Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R.; "Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes" *Thermochimica Acta*, **2007**, 454, 1.
- ³⁶ Camargo, E.R.; Kakihana, M., "Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder" *Chem. Mater.*; **2001**, 13, 1181.
- ³⁷ Rao, C.N.R.; Gopalakrishnan, J.; "New directions in solid state chemistry", Cambridge University Press, 2^oed, Cambridge, 1986.
- ³⁸ Kakihana, M.; "Sol-Gel preparation of high temperature superconducting oxides" *J. Sol-Gel Sci. Tech*, **1996**, 5, 6.
- ³⁹ Lakeman, C.D.R.; Paine, D.A.; "Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics" *Mater. Chem. Phys.*, **1994**, 38, 305.
- ⁴⁰ Yoshimura, M.; Kakihana, M.; "Synthesis and Characteristics of Complex Multi-component Oxides Prepared by Polymer Complex Method", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1999**, 72, 1427.
- ⁴¹ Caruso, F.; Caruso, R. A.; Mohwald, H.; "Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating", *Science*, **1998**, 282, 1111.

- ⁴² Wilkes, G.L.; Wen, J. "Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach" *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1667.
- ⁴³ Lee, J.; Hong C. K.; Choe, S.; Shim, S. E.; "Synthesis of polystyrene/silica composite particles by soap-free emulsion polymerization using positively charged colloidal silica", *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 310, 112.
- ⁴⁴ Chen, Y.; Iroh, J.O.X.; "Synthesis and characterization of polyimide/silica hybrid composites", *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1218.
- ⁴⁵ Bourgeat-Lami, E.; Lang, J.; "Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media" *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 210, 281.
- ⁴⁶ Huang, Y.; Yang, K.; Dong, J. Y.; "An *in situ* matrix functionalization approach to structure stability enhancement in polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization", *Polymer*, **2007**, 48, 4005.
- ⁴⁷ Meneghetti, P.; Qutubuddin, S. "Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanocomposites via emulsion polymerization using zwitterionic surfactant" *Langmuir* **2004**, 20, 3424.
- ⁴⁸ Meneghetti, P. Qutubuddin, S.; "Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites", *Thermochimica Acta*, **2006**, 442, 74.
- ⁴⁹ Hernandez, M.; Sixou, B.; Duchet, Sautereau, J.H.; "The effect of dispersion state on PMMA-epoxy-clay ternary blends: *In situ* study and final morphologies", *Polymer*, **2007**, 48, 4075.
- ⁵⁰ Hatzor, A.; Weiss, P. S.; "Molecular Rulers for Scaling Down Nanostructures", *Science*, **2001**, 1019, 291.
- ⁵¹ Zanchet, D.; Moreno, M. S.; Ugarte, D.; "Anomalous packing in thin nanoparticle supercrystals", *Physical Review Letters*, **1999**, 82, 26, 5277.
- ⁵² Rongchao J.; Cao, Y. C.; Hao, E.; Me´traux, G. S.; Schatz, G.C.; Mirkin, C. A.; "Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation"; *Nature*, **2003**, 425, 2, 487
- ⁵³ Brust, M.; Kiely, C. J.; "Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review"; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**, 202, 2, 175.
- ⁵⁴ Zanchet, D.; Hall, B. D.; Ugarte, D.; "Structure population in thiol-passivated gold nanoparticles" *Journal of Physics Chemistry B*, **2000**, 104, 47, 11013.
- ⁵⁵ Yin, Y.; Alivisatos, A. P.; "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface" *Nature*, **2005**, 437, 664.
- ⁵⁶ Murray, C. B.; Sun, S.; Gaschler, W.; Doyle, H.; Betley, T. A.; Kagan, C. R.; "Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices", *IBM J. RES. & DEV.*, **2001**, 45, 1, 47.
- ⁵⁷ Toneguzzo, G. V. P.; Acher, A. P. O.; Fie´vet-Vincent, F.; Fie´vet, F.; "Heterogeneous Nucleation And Growth Of Metal Nanoparticles In Polyols", *Scripta mater.*, **2001**, 44, 2263.
- ⁵⁸ Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P.; "Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions", *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5343.
- ⁵⁹ Gao, Y.; Masuda, Y.; Ohta, H.; Koumoto, K.; "Room-Temperature Preparation of ZrO₂ Precursor Thin Film in an Aqueous Peroxozirconium-Complex Solution", *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2615.
- ⁶⁰ Schaffazick, S. R.; Guterres, S. S.; Freitas, L. L.; Pohlmann, A. R.; "Caracterização e Estabilidade Físico-Química de Sistemas Poliméricos Nanoparticulados para Administração de Fármacos", *Quim. Nova*, **2003**, 26, 5, 726.

- ⁶¹ Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L.; "Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties, and perspectives", *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3843.
- ⁶² Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G.; "Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **2000**, 30, 545.
- ⁶³ Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P.; "Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12700.
- ⁶⁴ Sun, S. & Murray, C. B. "Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices", *J. Appl. Phys.*, **1999**, 85, 4325.
- ⁶⁵ Brust, M.; Kiely, C. J.; "Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: A short topical review", *Colloids Surf. A*, **2002**, 202, 175.
- ⁶⁶ Brust M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J.; Whyman, R.; "Synthesis of thiol-derivated gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994**, 801.
- ⁶⁷ Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, Q.; Li, Y.; "A general strategy for nanocrystal synthesis", *Nature*, **2005**, 437, 121.
- ⁶⁸ Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.; Noh, H.; Kim, J.; Park, J.; Hwang, N.; Hyeon, T.; "Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals", *Nature*, **2004**, 3, 891.
- ⁶⁹ Chen, D. H.; Wu, S. H.; "Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions", *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 5, 1354.
- ⁷⁰ Chen, X.; Mao, S. S.; "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chem. Rev.*; **2007**, 107, 2891.
- ⁷¹ Ribeiro, C.; Vila, C.; Stroppa, D. B.; Mastelaro, V. R.; Bettini, J.; Longo, E.; Leite, E. R.; "Anisotropic Growth of Oxide Nanocrystals: Insights into the Rutile TiO₂ Phase", *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 5871.
- ⁷² O'Brien, S.; Brus, L.; Murray, C. B.; "Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: toward a generalized strategy of oxide nanoparticles synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12085.
- ⁷³ Mizuno, M.; Sasaki, Y.; Lee, S.; Katakura H.; "High yield sol-gel synthesis of well-dispersed, colorless ZrO₂ nanocrystals", *Langmuir*, **2006**, 22, 7137.
- ⁷⁴ Hou, Y.; Kondoh, H.; Ohta, T.; Gao, S.; "Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles", *Applied Surface Science*, **2005**, 241, 218.
- ⁷⁵ Viau, G.; Toneyuzzo, P.; Pierrard, A.; Archer, O.; Fievet-Vincent, F.; Fievet, F.; "Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols", *Scripta Materialia*, **2001**, 44, 2263.
- ⁷⁶ Kurihara, L. K.; Chow, G. M.; Schoen, P. E.; "Nanocrystalline metallic powders, and films produced by the polyol method", *Nanostructure Materials*, **1995**, 5, 6, 607.
- ⁷⁷ Park, B. K.; Jeong, S.; Kim, D.; Moon, J.; Lim, S.; Kim, J. S.; "Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method", *J. of Col. and Inter. Science*, **2007**, 311, 417.
- ⁷⁸ Silvert, P. V.; Elhsissen, K. T.; "Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process", *Solid State Ionics*, **1995**, 82, 2-3, 53.
- ⁷⁹ Shen, G.; Chen, D.; Tang, K.; Qian, Y.; "Characterization of ZnSe spheres via a rapid polyol process", *Journal of Crystal Growth*, **2003**, 257, 276.
- ⁸⁰ Eiden-Assmann, S.; Maret, G.; "CeF₃ nanoparticles: synthesis and characterization", *Materials Research Bulletin*, **2004**, 39, 21.

-
- ⁸¹ Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folbes, L.; Moser, A., "Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices", *Science*, **2000**, 287, 1989.
- ⁸² Harpeness, R., Gedanken, A., "Microwave synthesis of core-shell gold/palladium bimetallic nanoparticles", *Langmuir*, **2004**, 20, 8, 3431.
- ⁸³ Garcia-Gutierrez, D. I.; Gutierrez-Wing, C. E.; Giovanetti, L.; Ramallo-López, J. M.; Requejo, F. G.; Jose-Yacaman, M.; "Temperature Effect on the Synthesis of Au-Pt Bimetallic Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 3813.
- ⁸⁴ Sun, Y.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y.; "Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence", *Nano Letters*, **2003**, 3, 7, 955.
- ⁸⁵ Sun, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Herricks, T.; Xia, Y.; "Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone)", *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 11, 4736.
- ⁸⁶ Ng, S.H.; dos Santos, D.I.; Chew, S.Y.; Wexler, D.; Wang, J.; Dou, S.X.; Liu, H.K.; "Polyol-mediated synthesis of ultrafine tin oxide nanoparticles for reversible Li-ion storage", *Electrochemistry Communications*, **2007**, 9, 915.
- ⁸⁷ Feldmann, C., "Polyol Mediated Synthesis Of Oxide Particle Suspensions And Their Application", *Scripta Materialia*, **2001**, 44, 2193.
- ⁸⁸ Viau, G.; Fievet-Vincent, F.; Fievet, F.; Toneguzzo, P.; Ravel, F.; Acher, O.; "Size dependence of microwave permeability of spherical ferromagnetic particles", *J. Appl. Phys.*, **1997**, 81, 6, 2749.
- ⁸⁹ Jungk H.; Feldmann, C.; "Polyol mediated synthesis of sub-micrometer i₂O₃ particles", *J. of Materials Science*, **2001**, 36, 297.
- ⁹⁰ Wu, S.-H.; Chen, D.-H.; "Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol", *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 259, 282.
- ⁹¹ Tsuji, M.; Nishizawa, Y.; Matsumoto, K.; Kubokawa, M.; Miyamae, N.; Tsuji, T.; "Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method", *Materials Letters*, **2006**, 60, 834.
- ⁹² Sun, Y., Xia, Y., "Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles", *Science*, **2002**, 298, 2176.
- ⁹³ Zhang, X.; Yin, H.; Cheng, X.; Jiang, Z.; Zhao, X.; Wang, A.; "Modifying effects of polyethylene glycols and sodium odecyl sulfate on synthesis of Ni nanocrystals in 1,2-propanediol", *Applied Surface Science*, **2006**, 252, 8067.
- ⁹⁴ Eastoe, J.; Hollamby, M. J.; Hudson, L.; "Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles", *Advances in Colloid and Interface Science*, **2006**, 128, 5.
- ⁹⁵ Oskam, G.; Hu, Z.; Penn, R. L.; Pesika, N.; Searson, P. C.; "Coarsening of metal oxide nanoparticles", *Physical Review E*, **2002**, 66, 011403.
- ⁹⁶ LaMer, V. K.; Dinegar, R. H.; Theory, "Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols", *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4847.
- ⁹⁷ Tartaj, P., Morales, M. P., Verdaguer, S. V., Carreño, T. G., Serna, C. J., "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2003**, 36, R182.
- ⁹⁸ BCC – Business Communications Company <http://www.bccresearch.com/nan/>; acesso em 15/10/2008

- ⁹⁹ Callister, W. D.; "Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução", LTC editora, quinta edição, **2002**.
- ¹⁰⁰ Valadares, L. F.; "Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas, **2005**.
- ¹⁰¹ Rocha, T. C. J.; Soares, B. G.; Coutinho, F. M. B.; "Principais Copolímeros Elastoméricos à Base de Butadieno Utilizados na Indústria Automobilística" *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2007**, 17, 4, 299.
- ¹⁰² Velani, V.; "Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica do TiO₂ puro e dopado com Ce e Nb.", Tese Doutorado, Físico-química, UFSCAR, **2006**.
- ¹⁰³ Kolen'koa, Y.V.; Maximova, V.D.; Burukhinb, A.A.; Muhanovb, V.A.; Churagulovb, B.R.; "Synthesis of ZrO₂ and TiO₂ nanocrystalline powders by hydrothermal process", *Mater. Sci. and Engineering C* **2003**, 23, 1033.
- ¹⁰⁴ Di Maggio, R.; Fambria, L.; Mustarelli, P.; Campostrina, R.; "Physico-chemical characterization of hybrid polymers obtained by 2-hydroxyethyl(methacrylate) and alkoxides of zirconium", *Polymer*, **2003**, 44, 7311.
- ¹⁰⁵ Zhao, S.; Ma, F.; Song, Z.; Xu, K.; "Thickness-dependent structural and optical properties of sputter deposited ZrO₂ films" *Optical Materials*, **2008**, 30, 910.
- ¹⁰⁶ Kosmambetova, G. R.; Strizhak, P. E.; Moroz, É. M.; Konstantinova, T. E.; Gural'skii, A. V.; Kol'ko, V. P.; Gritsenko, V. I.; Danilenko, I. A.; Gorban', O. A.; "Influence of the conditions of manufacture of nanometric zirconium dioxide, stabilized with yttrium oxide, on its catalytic properties in the oxidation of CO", *Theor. Exp. Chem.*, **2007**, 43, 2, 102.
- ¹⁰⁷ Hu, M. Z.-C.; Harris, M. T.; Byers, C. H.; "Nucleation and Growth for Synthesis of Nanometric Zirconia Particles by Forced Hydrolysis", *J. of Colloid and Interface Science*, **1998**, 198, 87.
- ¹⁰⁸ Wang, H.; Li, G.; Xue, Y.; Li, L.; "Hydrated surface structure and its impacts on the stabilization of t-ZrO₂", *J. of Solid State Chemistry*, **2007**, 180, 2790.
- ¹⁰⁹ Rashad, M.M.; Baioumy, H.M.; "Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes", *J. of materials processing technology*, **2008**, 195, 178.
- ¹¹⁰ Guo, G. Y.; Chen, Y. L.; "A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia", *J. of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 1675.
- ¹¹¹ Valmalette, J. C.; Isa, M.; "Size Effects on the Stabilization of Ultrafine Zirconia Nanoparticles", *Chem. Mater.* **2002**, 14, 5098.
- ¹¹² Yashima, M.; Tsunekawa, S.; "Structures and the oxygen deficiency of tetragonal and monoclinic zirconium oxide nanoparticles", *Acta Cryst.*, **2006**, B62, 161.
- ¹¹³ Purohit, R.D.; Saha, S. A.; Tyagi, K.; "Combustion synthesis of nanocrystalline ZrO₂ powder: XRD, Raman spectroscopy and TEM studies", *Mat. Science and Engineering B*, **2006**, 130, 57.
- ¹¹⁴ Stadelmann, P.A.; "EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science", *Ultramicroscopy*, **1987**, 21, 2, 131.
- ¹¹⁵ Kelly, P. M.; Francis Rose, L. R.; "The martensitic transformation in ceramics - its role transformation toughening", *Prog. In Mat. Sci.*, **2002**, 47, 463.
- ¹¹⁶ Deville, S.; Guénin, G.; Chevalier, J.; "Martensitic transformation in zirconia Part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief", *Acta Materialia*, **2004**, 52, 5697.

- ¹¹⁷ Deville, S.; Guénin, G.; Chevalier, J.; "Martensitic transformation in zirconia Part II. Martensite growth, *Acta Materialia*, **2004**, 52, 5709.
- ¹¹⁸ Shen, P.; Lee, W. H.; "(111)-Specific Coalescence Twinning and Martensitic Transformation of Tetragonal ZrO₂ Condensates", *Nano Letters*, **2001**, 1, 707.
- ¹¹⁹ Kumari, L.; Li, W.; Wang D.; "Monoclinic zirconium oxide nanostructures synthesized by a hydrothermal route", *Nanotechnology*, **2008**, 19, 195602
- ¹²⁰ Coelho, A. C. V.; Santos, P.S.; Santos, H. S.; "Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão", *Quim. Nova*, **2007**, 30, 5, 1282.
- ¹²¹ Ellis, T. S.; "Reverse exfoliation in a polymer nanocomposite by blending with a miscible polymer", *Polymer*, **2003**, 44, 6443.
- ¹²² Silverstien, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; "Spectrometric Identification of Organic Compounds", *John Wiley and Sons*, **1974**, Cap 3,73.
- ¹²³ Schandler, L. S.; Kumar, S. K.; Benicewicz, B. C.; Lewis, S. L.; Harton, S. E.; "Designed Interfaces in Polymer Nanocomposites: A fundamental Viewpoint", *MRS Bulletin*, **2007**, 32, 335.
- ¹²⁴ Mackay, M. E.; Tuteja, A.; Duxbury, P. M.; Hawker, C. J.; Van Horn, B.; Guan, Z.; Chen, G.; Krishnan, R. S.; "General Strategies for Nanoparticle Dispersion", *Science*, **2006**, 311, 1740;
- ¹²⁵ Yu, U. J.; Zhao, X.; Zhao, Q.; "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films*, **2000**, 379, 714.
- ¹²⁶ Zan, L.; Tian, L.; Liu, Z.; Peng, Z.; "A new polystyrene–TiO₂ nanocomposite film and its photocatalytic degradation", *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 264, 237.
- ¹²⁷ Jubete, E.; Liauw, C. M.; Jacobson, K.; Allen, N. S.; "Degradation of carboxylated styrene butadiene rubber based water born paints. Part 1: Effect of talc filler and titania pigment on UV stability", *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, 92, 1611.
- ¹²⁸ Bousquet, J. A.; Fouassier, J. P.; "Photo-Oxidation Of A Random Styrene-Butadiene Copolymer: Role Of Hydroperoxides And Behaviour Of Butenyl Segments", *Eur. Polym. J.*, **1987**, 23, 5, 367.
- ¹²⁹ Adam, C.; Lacoste, J.; Lemaire, J.; "Photo-oxidation of Elastomeric Materials: Part 2 Photo-oxidation of Styrene-Butadiene Copolymer" *Polym. Degrad. Stab.*, **1989**, 26,269.
- ¹³⁰ Adam, C.; Lacoste, J.; Lemaire, J.; "Photo-oxidation of Elastomeric Materials: Part 3 Photooxidation of Acrylonitrile-Butadiene Copolymer", *Polym. Degrad. Stab.*, **1990**, 27,85.
- ¹³¹ Piton, M.; Rivaton A.; "Photo-oxidation of ABS at long wavelengths ($\lambda > 300$ nm)", *Polym. Degrad. Stab.*, **1997**, 55, 147.
- ¹³² Adeniyi, J. B.; Kolawole, E. G.; "Thermal and photo-degradation of unstabilized ABS", *Eur. Polym.J.*, **1984**, 20, 43.
- ¹³³ Zan, L.; Wang, S.; Fa, W.; Hu, Y.; Tian, L.; Deng K.; "Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with modified nano-TiO₂ catalyst", *Polymer*, **2006**, 47, 8155.
- ¹³⁴ R. F. Nogueira, M. I. B. Tavares, Carbon-13 NMR study of poly(alpha-methylstyrene). *Polymer Testing*, **2001**, 20, 379.
- ¹³⁵ H. Sato, K. Takebayashi, Y. Tanaka Analysis of ¹³C NMR of Polybutadiene by Means of Low Molecular Weight Model Compounds. *Macromolecules*, **1987**, 20, 2418.
- ¹³⁶ Sakdapipanich, J.; Kowitteerawut, T.; Seiichi, K.; Tanaka, Y.; *Polymer Bulletin*, **2001**, 46, 479.
- ¹³⁷ Cho G.; Natansohn, A.; *Can. J. Chem.*, **1994**, 72, 2255.

¹³⁸ A.E. Somers, T.J. Bastow, M.I. Burgar, M. Forsyth, A.J. Hill, Quantifying rubber degradation using NMR. *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, 70, 31.

¹³⁹ M.R.G. Coelho, R.A.S. San Gil, M.I.B. Tavares, Carbon-13 High-Resolution Solid State NMR Study of Polybutadiene. *Polym. Test.*, **1996**, 15, 485.

¹⁴⁰ E. P. Silva, M. I. B. Tavares, Solid state NMR study of poly(methyl methacrylate)/polyvinylpyrrolidone blends. *Polym. Bull.*, **1998**, 41, 307.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)