



**Gustavo Schinazi**

**Compósitos de polietileno de alta densidade  
reforçados por nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida  
Co-orientador: Prof. Bojan Marinkovic

Rio de Janeiro  
Abril de 2016



**GUSTAVO SCHINAZI**

**Compósitos de polietileno de alta  
densidade reforçados por nanopartículas  
de In<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub>**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. José Roberto Moraes d'Almeida**

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

**Prof. Bojan Marinkovic**

Co-Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

**Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

**Dra. Anja Dosen**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da  
PUC- Rio

Rio de Janeiro, 14 de abril de 2016.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

## **Gustavo Schinazi**

Graduou-se em Engenharia de Produção com complementação em Matemática pela PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2009.

### Ficha Catalográfica

Schinazi, Gustavo

Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados por nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  / Gustavo Schinazi ; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida ; co-orientador: Bojan Marinkovic. – 2016. 94 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016. Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Nanocompósitos. 4. Polietileno de alta densidade. 5. Tungstato de índio. 6. Coeficiente de expansão térmica negativo ou próximo de zero. 7. Propriedades à tração. I. d'Almeida, José Roberto Moraes. II. Marinkovic, Bojan. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

À minha Mãe Sônia,  
À minha Vó Geny,  
e em memória do meu Vô Samuel Goldbach.

## Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. José Roberto Moraes d'Almeida, pela sua orientação, paciência, ensinamentos e apoio.

Ao meu co-orientador, Bojan Marinkovic, pelos ensinamentos, explicações profundas, paciência, incentivo e dedicação.

À Patricia Pontón pelos conselhos, por se empenhar em me passar seus conhecimentos e sua experiência, por estar sempre disposta a me ajudar, pelos ensinamentos, pelos *brainstorms* e discussões produtivas e por todo o apoio.

À Doutora Anja Dosen pela grande ajuda na interpretação dos resultados de DRX e pela paciência com a qual me ensinou detalhadamente a utilizar o programa Topas para realizar as interpretações.

À Prof<sup>a</sup>. Sônia Letichevsky e ao Pedro Macena pelas inúmeras análises de DRX.

Aos Profs. Sidnei Paciornik e Roberto Ribeiro de Avillez pelas conversas, conselhos, ensinamentos e apoio.

Ao Geovane Almeida pela ajuda na fabricação dos corpos de prova e na realização dos ensaios de tração.

À Gabriela Faro pela ajuda nos ensaios de dilatométrica.

À Juliana Viol, Patricia, Gabi, Luciana, Margarita, Rafaela e Max por compartilhar o dia-a-dia e os momentos nos laboratórios, tornando-os mais leves e agradáveis.

À minha namorada Vivi pelo apoio, pela paciência e pela compreensão durante todo o tempo dedicado à realização deste trabalho, e por ter compartilhado comigo diariamente todas as etapas do meu Mestrado.

Aos meus grandes Amigos pelo apoio, incentivo e paciência, renovando as minhas energias a cada encontro e a cada conversa.

Ao Dr. Robert pelo apoio, pelos conselhos e por me ajudar a superar os desafios.

Aos meus irmãos, Alexandre e Daniel, por estarem sempre ao meu lado durante toda a vida. Pertos ou longes fisicamente, estamos sempre juntos, e seu apoio e as nossas conversas foram e são muito importantes.

À minha Mãe, Sônia, por tudo! Por ter me colocado nesse mundo e ter me ensinado a viver com ética, pelo seu amor incondicional, pelos seus ensinamentos, pelo seu exemplo de ética e honestidade e por sempre acreditar em mim.

Ao Vovô Zaide e à Vovó Geny pelos seus ensinamentos de vida e amor incondicional.

Vó, obrigado pelo amor incondicional, pelo carinho diário, por sempre estar de braços abertos, pelos abraços, pelos conselhos, pelos incentivos e por tudo!

Vô, obrigado pelas sementes que você plantou nesse mundo. Obrigado pelos ensinamentos de vida, pelo amor, pelo carinho, por ter sempre dado tanto valor à minha educação e pelo exemplo de pessoa que você sempre foi.

Ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

E obrigado D-us!

## Resumo

Schinazi, Gustavo; d'Almeida, José Roberto Moraes; Marinkovic, Bojan. **Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados por nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$** . Rio de Janeiro, 2016. 94p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é um dos materiais mais conhecidos e é utilizado em diversos campos de aplicação. Apesar de suas inúmeras qualidades, como baixa densidade, alta ductilidade e alta resistência específica, esse material possui algumas desvantagens que limitam a sua aplicabilidade, tais como baixa rigidez, baixa estabilidade térmica e alta expansividade térmica. Por outro lado, existe uma classe seleta de materiais que possuem coeficiente de expansão térmica (CET) negativo ou próximo de zero. Pertencem a esse grupo, por exemplo, as cerâmicas da família  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ , como o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (tungstato de índio). Tendo isso em vista, a proposta deste trabalho foi estudar diferentes métodos de mistura física entre esses dois materiais para fabricar e caracterizar compósitos de PEAD reforçados por nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  com CET reduzido e propriedades mecânicas aumentadas em relação ao polímero. Primeiramente, sintetizaram-se nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  pelo método de coprecipitação. Suas temperaturas de cristalização ( $\approx 530^\circ\text{C}$ ) e de transformação de fase monoclinica/ortorrômbica ( $259^\circ\text{C}$ ) foram determinadas por análise térmica simultânea, e seus parâmetros de rede à temperatura ambiente foram determinados por DRX. Além disso, calcularam-se os CET's intrínsecos do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  para ambas as suas fases por DRX *in situ* com temperatura variável. Foi encontrado, pela primeira vez, um CET intrínseco negativo para sua fase ortorrômbica, de  $\alpha_1 = -1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Em seguida, fabricaram-se compósitos a partir de pellets de PEAD e das nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  por microextrusão e microinjeção precedidas por uma etapa de pré-mistura. Dois parâmetros do processo de fabricação foram variados: a fração de carga no compósito (0,5; 2; 4 e 10%p) e o método de pré-mistura (sem pré-mistura; por vibração dentro de um moinho *sem* as bolas de moagem; e em uma autoclave

giratória a 190°C e pressão ambiente). Finalmente, os compósitos foram caracterizados por ensaios de tração, dilatométrica e análise termogravimétrica. Todos os compósitos apresentaram incremento no módulo de elasticidade e no limite de escoamento, obtendo-se aumentos de até 45% e 17%, respectivamente, em relação ao PEAD puro. Os materiais preparados no moinho com 10%p de reforço apresentaram os melhores resultados. De forma geral, os compósitos submetidos a algum tipo de pré-mistura tiveram melhores propriedades mecânicas do que os que não foram pré-misturados. Por outro lado, os compósitos não apresentaram uma grande redução no CET em relação ao PEAD. O melhor resultado encontrado foi uma redução de 6% para os materiais sem pré-mistura com 4%p de reforço. A temperatura de degradação dos compósitos sem pré-mistura também não apresentou melhora significativa. O maior incremento foi de 1,5% em relação ao PEAD puro, encontrado para os materiais com 0,5%p de carga. Finalmente, amostras de PEAD puro submetidas aos diferentes métodos de pré-mistura foram analisadas por DSC. Constatou-se que a temperatura de fusão não é alterada, mas a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade aumentam com a pré-mistura por vibração (8%) e ainda mais com a pré-mistura na autoclave (15%) em relação ao PEAD puro como recebido.

## **Palavras-chave**

Nanocompósitos; polietileno de alta densidade; tungstato de índio; coeficiente de expansão térmica negativo ou próximo de zero; propriedades à tração.

## Abstract

Schinazi, Gustavo; d'Almeida, José Roberto Moraes (Advisor); Marinkovic, Bojan (Co-Advisor). **High-density polyethylene composites reinforced with  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  nanoparticles**. Rio de Janeiro, 2016. 94p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

High-density polyethylene (HDPE) is one of the most widely used materials. Despite its numerous qualities, such as low density, high ductility, and high specific strength, HDPE presents certain disadvantages that limit its applicability, like low stiffness, low thermal stability, and high thermal expansion. In contrast, there is a select group of materials that display negative or near-zero coefficient of thermal expansion (CTE). Ceramics belonging to the  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  family, which includes  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (indium tungstate), are examples of such materials. Therefore, this dissertation proposes to examine different methods of physical mixture in order to produce and characterize HDPE composites reinforced with  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  nanoparticles with reduced CTE and better mechanical properties than the neat polymer. Firstly,  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  nanoparticles were synthesized by coprecipitation. Simultaneous thermal analysis proved their crystallization temperature and monoclinic/orthorhombic phase transition temperature to be approximately 530°C and 259°C, respectively. The lattice parameters at room temperature were determined by XRD, and the intrinsic CTE's for both phases were calculated by variable-temperature *in situ* XRD. For the first time, a negative intrinsic CTE was found for the orthorhombic phase ( $\alpha_1 = -1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Secondly, composites were produced from HDPE pellets and the  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  nanoparticles by microextrusion and microinjection preceded by a pre-mixing step. Two fabrication parameters were analyzed: the filler content (0.5, 2, 4, and 10wt% were used) and the pre-mixing method (no pre-mixture, by vibration within a mill *without* balls, and in a rotating autoclave at 190°C and ambient pressure). Finally, the composites were characterized by tensile tests, dilatometry, and thermogravimetric analysis. All of the composites presented higher Young's modulus and yield stress than neat HDPE,

with increases of up to 45% and 17%, respectively. The best results were displayed by the materials that were pre-mixed in the mill with 10wt% filler fraction. In general, both pre-mixing methods improved the composites' mechanical properties. On the other hand, the polymer's CTE was not significantly reduced, being decreased by 6% in the best case. The degradation temperature showed almost no improvement, with a 1.5% increase for the composites with 0.5% filler content. Lastly, neat HDPE samples exposed to the different pre-mixing methods were analyzed by differential scanning calorimetry and compared with the as-received pellets. Results showed that the melting temperature was not affected by the mixing techniques, but both the enthalpy of fusion and the degree of crystallinity were increased by 8% and 15% for the samples pre-mixed by vibration in the mill and by rotation in the autoclave, respectively.

## **Keywords**

Nanocomposites; high-density polyethylene; indium tungstate; negative or near-zero coefficient of thermal expansion; tensile properties.

# Sumário

1	Introdução	18
2	Revisão Bibliográfica	20
2.1.	Polímeros	20
2.1.1.	Polietileno	20
2.1.2.	Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	21
2.2.	Nanocompósitos de Matriz Polimérica	22
2.2.1.	Importância da Homogeneidade e da Distribuição de Carga	23
2.2.2.	Solucionando Problemas de Aglomeração	24
2.2.2.1.	Métodos Químicos	24
2.2.2.2.	Métodos de Mistura Física	25
2.3.	Materiais com Coeficiente de Expansão Térmica (CET) negativo ou próximo de zero	25
2.3.1.	Coeficiente de Expansão Térmica (CET)	25
2.3.2.	Expansão Térmica Negativa (NTE)	27
2.3.3.	Classes de Materiais com NTE ou NZTE	29
2.3.3.1.	Família $A_2M_3O_{12}$	30
2.3.3.2.	$In_2W_3O_{12}$	33
2.4.	Síntese de Nanomateriais	36
2.4.1.	Síntese por <i>Soft-Chemistry</i>	37
2.4.1.1.	Método de Coprecipitação	37
2.4.1.2.	Exemplos de Utilização do Método de Coprecipitação	38
3	Materiais e Métodos	40
3.1.	Síntese de Nanopartículas de $In_2W_3O_{12}$	40
3.2.	Caracterização do Precursor e das Nanopartículas de $In_2W_3O_{12}$	42
3.2.1.	Caracterização do Precursor por Análise Térmica Simultânea (STA)	42
3.2.2.	Caracterização das Nanopartículas	43
3.2.2.1.	Difração de Raios-X (DRX)	43

3.2.2.1.1. DRX à temperatura ambiente	43
3.2.2.1.2. DRX <i>in situ</i> com temperatura variável	43
3.2.2.2. Análise Térmica Simultânea (STA)	44
3.3. Fabricação de Compósitos de PEAD/ $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	44
3.3.1. Preparação e pesagem das amostras	45
3.3.2. Etapa de Pré-mistura	47
3.3.2.1. Pré-mistura por Vibração (Séries V)	47
3.3.2.2. Pré-mistura na Autoclave (Séries A)	48
3.3.3. Microextrusão e Microinjeção	50
3.4. Caracterização do PEAD e dos Compósitos de PEAD/ $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	52
3.4.1. Ensaio de Tração	52
3.4.2. Dilatometria	52
3.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	54
3.4.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	55
4 Resultados e Discussão	56
4.1. Caracterização do Precursor e das Nanopartículas de $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	56
4.1.1. Caracterização do Precursor por Análise Térmica Simultânea (STA)	56
4.1.2. Caracterização das Nanopartículas	58
4.1.2.1. Difração de Raios-X	58
4.1.2.1.1. DRX à temperatura ambiente	58
4.1.2.1.2. DRX <i>in situ</i> com temperatura variável	60
4.1.2.2. Análise Térmica Simultânea (STA)	61
4.2. Caracterização do PEAD e dos Compósitos de PEAD/ $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	63
4.2.1. Ensaio de Tração	63
4.2.1.1. Limite de Escoamento ( $\sigma_y$ )	69
4.2.1.2. Módulo de Elasticidade (E)	70
4.2.1.3. Deformação no Escoamento ( $\epsilon_y$ )	72
4.2.1.4. Conclusões quanto às propriedades mecânicas	73
4.2.2. Dilatometria	74
4.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	77
4.2.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	83

5 Conclusões	88
6 Sugestões para Trabalhos Futuros	90
7 Referências Bibliográficas	91

## Lista de figuras

Figura 2.1 – (a) Molécula de etileno; (b) Unidade estrutural repetida do polietileno.....	21
Figura 2.2 – Gráfico típico de energia potencial em função da distância interatômica.....	27
Figura 2.3 – Ilustração de vibrações atômicas longitudinais e transversais. ....	28
Figura 2.4 – Exemplos do modelo de RUM.....	29
Figura 2.5 – Temperatura de transição entre as fases monoclinica e ortorrômbica em função da eletronegatividade do cátion $A^{3+}$ para materiais da família $A_2M_3O_{12}$ ( $A = Sc, Al, In, Cr$ e $Fe$ ). ....	32
Figura 2.6 – (a) Distorção no poliedro $AO_6$ em função do raio iônico do cátion $A^{3+}$ ; e (b) CET em função da distorção no poliedro $AO_6$ , para diversos materiais da família $A_2M_3O_{12}$ e para o $ZrMgMo_3O_{12}$ . ....	33
Figura 2.7 – Reação de coprecipitação utilizada por Koseva <i>et al.</i> .....	38
Figura 4.1 – Curvas de TGA (azul) e DSC (vermelho) das amostras (a) S2-pré e (b) S3-pré, obtidas por Análise Térmica Simultânea (STA). ....	56
Figura 4.2 – Difratoograma da amostra S1C1, mostrando as curvas experimental (azul sólida) e calculada (laranja tracejada) e a diferença entre elas (cinza sólida). ....	58
Figura 4.3 – Gráfico do logaritmo neperiano do volume de célula unitária em função da temperatura para a amostra S5 C900, obtido por DRX <i>in situ</i> com temperatura variável. ....	61
Figura 4.4 – Curva de DSC da amostra S5 C900: (a) curva completa; (b) ampliação da região que contém os picos de transição de fase. ....	62
Figura 4.5 – Gráfico em barras tridimensional da propriedade mecânica (a) Limite de Escoamento; (b) Módulo de Elasticidade; e (c) Deformação no Escoamento em função da fração mássica de carga no compósito e do método de pré-mistura. ....	67

Figura 4.6 – Gráfico da propriedade mecânica (a) Limite de Escoamento; (b) Módulo de Elasticidade; e (c) Deformação no Escoamento em função da fração mássica de carga.....	68
Figura 4.7 – Gráfico do logaritmo neperiano do comprimento relativo (em relação ao comprimento inicial) da amostra S1 – Dil 1 em função da Temperatura. ....	76
Figura 4.8 – Curvas de TGA e DTGA obtidas por análise termogravimétrica da amostra S4 – TGA 2.....	78
Figura 4.9 – Curvas de TGA (vermelho) referentes às amostras: (a) S0.5 – TGA1; (b) S2 – TGA2; (c) S4 – TGA1; e (d) S10 – TGA2. ....	82
Figura 4.10 – Curva de DSC das amostras (a) S0-pré (pellet de PEAD puro como recebido); (b) V0-pré; e (c) A0-pré.....	84
Figura 4.11 – Curvas de DSC das amostras (a) S0-pré (pellet de PEAD puro como recebido); (b) V0-pré; e (c) A0-pré justapostas para facilitar a comparação. ....	85

## Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades selecionadas do polietileno de alta densidade (PEAD).....	22
Tabela 2.2 – Valores reportados de CET para a fase monoclinica do $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . .....	35
Tabela 2.3 – Valores reportados de CET para a fase ortorrômbica do $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . ....	35
Tabela 2.4 – Temperaturas de transição de fase reportadas para o $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . .....	35
Tabela 2.5 – Temperaturas de cristalização reportadas para o $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .....	36
Tabela 3.1 – Descrição e nomenclatura das séries de compósitos e de PEAD puro fabricadas. ....	45
Tabela 3.2 – Nomenclatura das amostras de PEAD Puro que foram submetidas à etapa de pré-mistura mas não à etapa de microextrusão e microinjeção. ....	45
Tabela 3.3 – Pesos nominais de PEAD e de Carga ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ) utilizados por amostra para cada série (em gramas).....	47
Tabela 4.1 – Parâmetros de rede (a, b, c e $\beta$ ) e volume da célula unitária (V) das amostras de $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ sintetizadas neste trabalho (S1C1 a S5C1) e valores publicados em outros trabalhos, e tamanho médio de cristalito (TMC) das amostras fabricadas neste trabalho.....	59
Tabela 4.2 – Média e desvio padrão das propriedades mecânicas de cada série: Limite de Escoamento ( $\sigma_y$ ), Módulo de Elasticidade (E) e Deformação no Escoamento ( $\epsilon_y$ ). ....	64
Tabela 4.3 – Variação percentual das propriedades mecânicas de cada série em relação às da Série S0 (PEAD Puro sem pré-mistura).....	65
Tabela 4.4 – Coeficientes de expansão térmica (CET's) dos compósitos e do PEAD Puro, obtidos a partir do segundo ciclo de aquecimento da análise por dilatométrica, entre 33,5 e 99°C.....	75

Tabela 4.5 – Variação percentual dos coeficientes de expansão térmica (CET's) dos compósitos em relação ao da Série S0 (PEAD Puro sem pré-mistura).....	75
Tabela 4.6 – Temperaturas de <i>onset</i> e de degradação máxima das Séries S0, S0.5, S2, S4 e S10; e variação percentual dessas em relação às da Série S0.....	79
Tabela 4.7 – Desvios padrão associados às medidas de temperaturas de <i>onset</i> e de degradação máxima das Séries S0, S0.5, S2, S4 e S10.....	79
Tabela 4.8 – Massa percentual residual das amostras das Séries S (sem pré-mistura) ao final do ensaio de TGA, indicando a fração de reforço presente em cada amostra. O erro associado a cada medida é de $\pm 0,05\%$ p. ....	80
Tabela 4.9 – Temperatura de Fusão ( $T_f$ ), Entalpia de Fusão ( $\Delta H_f$ ), Grau de Cristalinidade ( $X_c$ ) e variação percentual em relação ao pellet de PEAD como recebido (S0-pré) das amostras de PEAD puro antes da etapa de microextrusão. ....	86

# 1 Introdução

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é um dos materiais mais conhecidos e é utilizado em diversos campos de aplicação. Algumas de suas melhores qualidades são sua baixa densidade, facilidade de processamento, versatilidade, inércia química, baixo custo, alta ductilidade e alta resistência específica. No entanto, o PEAD possui algumas desvantagens que limitam a sua aplicabilidade, tais como baixa resistência mecânica, baixa rigidez, baixa resistência térmica e alta expansividade térmica. Esta última propriedade restringe o seu uso em aplicações que requeiram alta estabilidade dimensional, como, por exemplo, em construções e em revestimentos.

As propriedades do PEAD podem ser melhoradas através da incorporação de cargas, formando-se compósitos de matriz polimérica. Quando a fração de carga é pequena, as qualidades inerentes ao polímero são normalmente preservadas [1], levando a compósitos poliméricos que unem as melhores características do polímero com as da carga. Dependendo do reforço aplicado, diferentes propriedades são melhoradas. Desta forma, a utilização de uma carga que contenha coeficiente de expansão térmica (CET) baixo pode reduzir a expansividade térmica do polímero, aumentando sua gama de aplicações. Além disso, suas propriedades mecânicas podem ser melhoradas através da adição de partículas mais resistentes.

Existe uma classe seleta de materiais que possui CET negativo ou próximo a zero. Pertencem a esse grupo, por exemplo, alguns materiais cerâmicos que são óxidos metálicos, como os da família  $A_2M_3O_{12}$ . Portanto, a introdução de um desses materiais a uma matriz de PEAD tem o potencial de reduzir significativamente o CET do polímero e, ao mesmo tempo, incrementar as suas propriedades mecânicas e a sua resistência térmica.

As melhorias nessas propriedades são ainda mais prováveis quando o reforço adicionado é um nanomaterial (i.e. possui pelo menos uma das suas dimensões na faixa de 1-100nm), devido à alta superfície específica de materiais nessa escala [2]. Nanocompósitos normalmente têm fração de carga menor do que 5%p para evitar

a aglomeração das nanopartículas em grupos maiores. Além disso, é preciso haver uma afinidade química entre a matriz e o reforço e uma dispersão homogênea do reforço na matriz.

Desta forma, pode-se concluir que a fabricação de um compósito de matriz de PEAD reforçado por nanopartículas de um material cerâmico da família  $A_2M_3O_{12}$ , como o tungstato de índio ( $In_2W_3O_{12}$ ), tem o potencial de reduzir o CET e aumentar as propriedades mecânicas e térmicas do polímero. Para isso ocorrer, a fração de carga utilizada precisa ser relativamente baixa, o compósito precisa apresentar alta homogeneidade e é necessário que haja uma boa dispersão da carga na matriz.

## 2 Revisão Bibliográfica

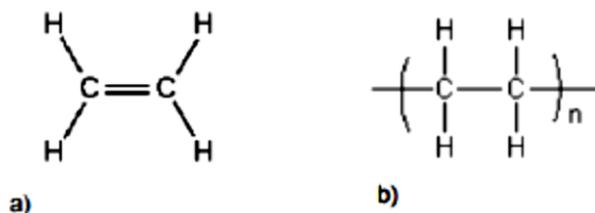
### 2.1. Polímeros

Os polímeros são a classe de materiais que inclui os plásticos e as borrachas. Algumas das suas características principais são sua baixa densidade, alta resistência específica e alta ductilidade. Eles também possuem as vantagens de serem, em geral, fáceis de processar, versáteis, quimicamente inertes e baratos. No entanto, algumas desvantagens limitam a sua aplicação. Por exemplo, os polímeros normalmente possuem baixa resistência e rigidez quando comparados aos metais e às cerâmicas, baixa resistência térmica e alta expansividade térmica [1, 3, 4].

A maioria dos polímeros se enquadra dentro da categoria de plásticos. Dentro desta, existem os polímeros termoplásticos e os termofixos. Os termoplásticos são formados por cadeias lineares ou ramificadas formadas por ligações covalentes que são interligadas através de ligações secundárias. Eles amolecem ou liquefazem quando são aquecidos e endurecem quando são resfriados, mas frequentemente permanecem relativamente macios até temperaturas abaixo da ambiente. Os termofixos, por outro lado, são comparativamente mais duros e resistentes, formados por uma estrutura em rede (com ligações covalentes entre as cadeias) e não amolecem quando aquecidos. Um dos polímeros termoplásticos mais comuns é o polietileno.

#### 2.1.1. Polietileno

O polietileno é considerado o plástico mais comercializado do mundo [4]. Ele é formado a partir do monômero etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), tendo fórmula molecular  $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ . A Figura 2.1 mostra a fórmula química do etileno e da unidade estrutural repetida do polietileno. Este material é semicristalino, e sua temperatura de fusão é tipicamente acima de  $100^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.1** – (a) Molécula de etileno; (b) Unidade estrutural repetida do polietileno [4].

O polietileno é normalmente classificado pela sua densidade e pela quantidade de ramificações. Alguns dos tipos são o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de média densidade (PEMD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (*linear low-density polyethylene*, LLDPE) e polietileno com ligações cruzadas (*cross-linked polyethylene*, XLPE). O PEAD possui densidade maior do que  $0,941 \text{ g/cm}^3$  e poucas ramificações; o PEMD possui densidade entre  $0,926$  e  $0,941 \text{ g/cm}^3$ ; e o PEBD possui densidade entre  $0,910$  e  $0,925 \text{ g/cm}^3$  e um alto grau de ramificações. A quantidade de ramificações é possivelmente a característica mais importante determinando as diferenças de propriedades entre os tipos de polímeros, como será visto a seguir.

### 2.1.2. Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

Como mencionado acima, o PEAD tem poucas ramificações (i.e. cadeias mais lineares). Sendo mais lineares, as cadeias conseguem se “encaixar” umas nas outras e, portanto, se aproximar mais, formando uma estrutura mais compacta (portanto, mais densa) e regular. A proximidade entre as cadeias faz com que as ligações secundárias entre elas sejam mais fortes. Esse fato, juntamente com o maior empacotamento e a maior regularidade, torna esses polímeros mais cristalinos, podendo alcançar até 95% de cristalinidade [5]. Além disso, por serem mais fortes do que nos outros tipos de polietileno, as ligações secundárias são mais difíceis de serem quebradas. Portanto, o polietileno de alta densidade tem maiores resistência a temperatura (estabilidade térmica), resistência mecânica e dureza do que os outros tipos de polietileno.

O PEAD é o quarto polímero mais vendido no mundo [5]. Algumas das suas aplicações são em embalagens de alimentos e de outros produtos, baldes,

tubulações, brinquedos e geomembranas. Algumas das propriedades do PEAD estão listadas na Tabela 2.1.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Densidade	0,94 – 0,97 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de amolecimento	-90°C
Temperatura de fusão	130 – 140°C
Temperatura de decomposição	450 – 500°C
Cristalinidade	Até 95%

**Tabela 2.1** – Propriedades selecionadas do polietileno de alta densidade (PEAD) [3, 5].

## 2.2. Nanocompósitos de Matriz Polimérica

Um compósito é um material formado por pelo menos dois materiais com diferentes propriedades físicas e químicas que mantêm as suas propriedades individuais quando são misturados. O objetivo de um compósito é sempre ser um material com propriedades melhores do que cada um dos componentes individualmente. As duas fases que compõem um compósito são denominadas *matriz* e *reforço*. A matriz é também chamada de *fase contínua*, já que é a “base” do compósito, podendo ser polimérica, cerâmica ou metálica. Os compósitos poliméricos possuem a vantagem de poderem ser processados a temperaturas menores, devido à relativamente baixa temperatura de fusão e fácil conformidade dos polímeros, e de apresentarem baixa densidade e alta resistência específica [6]. Já o reforço, ou carga, também é chamado de *fase descontínua*, e se refere ao material que é adicionado à matriz para melhorar as suas propriedades. O reforço, que pode ser orgânico ou inorgânico, normalmente tem formato de camadas, fibras ou partículas.

O termo *nanocompósito* é utilizado quando o reforço apresenta pelo menos uma dimensão nanométrica (<100nm). Uma nanocarga pode ter uma (nanocamadas e nanoestruturas lamelares), duas (nanotubos e nanofibras) ou três (nanopartículas) dimensões na escala nanométrica.

Os nanocompósitos podem apresentar propriedades muito superiores ao compósitos convencionais [2]. Por esse motivo, os nanocompósitos poliméricos reforçados por nanopartículas vêm sendo muito estudados e [7] podem ser aplicados em diversos setores comerciais [7]. O principal motivo pelo grande incremento nas propriedades da matriz causado pela adição de nanocargas é o fato de terem área superficial muito mais alta do que cargas com dimensões micrométricas, o que eleva a interface entre a matriz e o reforço e melhora a sua interação. Desta forma, são esperadas grandes melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e/ou químicas do polímero pela adição de nanocargas.

No entanto, para que os nanocompósitos apresentem suas inúmeras vantagens potenciais, alguns parâmetros precisam ser levados em consideração, como, por exemplo: o tamanho e o formato das partículas; a qualidade da interface entre a matriz e o reforço, determinados principalmente pela área superficial deste, a afinidade química entre eles e a molhabilidade do reforço na matriz; a dispersão e distribuição homogênea da carga na matriz; e a quantidade de reforço, que normalmente não deve passar de 5%p [8].

### **2.2.1. Importância da Homogeneidade e da Distribuição de Carga**

Um dos maiores desafios enfrentados por pesquisadores nesta área tem sido conseguir uma boa dispersão do reforço na matriz e uma alta homogeneidade do compósito. Isso se deve ao fato de que a alta área superficial específica das nanocargas pode causar problemas de aglomeração entre elas. O desafio aumenta quando se trata de cargas inorgânicas dentro de uma matriz polimérica, que é orgânica. Como aquelas têm natureza hidrofílica e esta, hidrofóbica, a interação química entre as duas fases se dificulta, levando a um aumento na tendência de aglomeração das partículas. A fração de carga não pode ser muito alta exatamente para evitar que as partículas se encontrem.

A formação de aglomerados é problemática por dois motivos. Primeiramente, onde ela ocorre, as nanopartículas não são mais encontradas isoladamente dentro da fase contínua; em vez disso, encontram-se partículas secundárias maiores (aglomerados) com todas as dimensões na escala micrométrica, levando à perda das

vantagens inerentes às nanocargas. Em segundo lugar, como muitas partículas ficam concentradas na mesma região, estas não se distribuem de forma homogênea dentro da matriz, levando a partes do compósito reforçadas e outras partes sem quase nenhum reforço. Os problemas de aglomeração podem ser solucionados através de um tratamento das nanopartículas ou da matriz prévio à formação do compósito, que pode ser feito por meio de uma modificação química das partículas ou da matriz ou de uma pré-mistura física entre as duas fases.

## **2.2.2. Solucionando Problemas de Aglomeração**

### **2.2.2.1. Métodos Químicos**

A funcionalização química da carga ou da matriz tem o objetivo de aumentar a compatibilidade entre as duas fases, levando a uma melhor molhabilidade das partículas e, assim, aumentando a qualidade da interface [5]. O princípio de funcionamento deste processo é baseado na adição de um componente com características polares e apolares, chamado de *agente de acoplamento*. Quando este é adicionado às nanocargas, por exemplo, sua parte polar forma ligações fortes com elas, mas os grupos funcionais polares na sua outra extremidade têm maior afinidade com as moléculas poliméricas. Assim, as cargas hidrofílicas se tornam mais hidrofóbicas, melhorando a sua interação com a matriz polimérica quando as fases forem misturadas. O mesmo princípio ocorre de forma inversa quando a funcionalização prévia é feita no polímero. Desta forma, o agente de acoplamento serve como uma ponte entre as duas fases. Dois exemplos de materiais utilizados para modificar quimicamente uma das fases são os agentes silano, aplicados aos nanotubos de titanatos (TTNT's) quando estes são empregados como reforço [9, 10, 11] e o polietileno grafitizado com anidrido maleico (PE-g-MA), aplicado às matrizes de polietileno [4, 12].

### **2.2.2.2. Métodos de Mistura Física**

O polímero e o reforço podem ser pré-misturados antes de serem de fato fundidos para a fabricação do compósito. Em geral, o objetivo dessa pré-mistura é promover um contato mais íntimo entre as duas fases em um ambiente de energia mais elevada, que pode levar até a uma fusão incipiente. Uma energia mais elevada pode causar os átomos das superfícies dos materiais a se difundirem para dentro da outra fase, criando ligações físicas que podem ser mantidas até o momento da extrusão. Quando esse processo ocorre em um ambiente que está promovendo uma mistura entre as fases – que pode ser por vibração ou rotação, por exemplo – as ligações físicas entre os dois diferentes tipos de materiais pode ocorrer de forma aleatória e, portanto, homogênea. Desta forma, quando o material for fundido para a formação do compósito, espera-se que a carga já esteja bem distribuída dentro do meio polimérico e que já haja uma interação mais forte entre as duas fases do que haveria sem a aplicação da pré-mistura.

### **2.3. Materiais com Coeficiente de Expansão Térmica (CET) negativo ou próximo de zero**

#### **2.3.1. Coeficiente de Expansão Térmica (CET)**

A grande maioria dos materiais sólidos expande quando é aquecida e contrai quando é resfriada [3]. Cada material apresenta uma relação específica entre a sua temperatura e a sua deformação térmica. Essa relação é representada por uma grandeza chamada coeficiente de expansão térmica (CET), que é a medida da deformação que o material sofre devido ao acréscimo de uma unidade de temperatura. De forma matemática, o CET é definido da seguinte forma:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT} \quad (2.1)$$

onde:

$\alpha_v$  = CET do material;

V = Volume do material;

$\frac{dV}{dT}$  = Variação infinitesimal do volume em função da variação na temperatura.

Desta forma,  $\alpha_v$  é positivo para os materiais que expandem quando são aquecidos, e vice-versa. A unidade de medida dessa grandeza é o inverso da temperatura ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$  ou  $\text{K}^{-1}$ ). Quando o CET é medido em apenas uma direção, adota-se o símbolo  $\alpha_l$ , e o volume (V) é substituído pelo comprimento (L) na eq. (2.1). O índice subscrito é muitas vezes suprimido.

O CET de um material normalmente aumenta com a temperatura [3]. Porém, essa variação é frequentemente desconsiderada. Desta forma, o volume de um material pode ser definido em função da sua temperatura através da resolução da eq. (2.1). Esta relação, apresentada na eq. (2.2), é exponencial:

$$V(T) = V_o \cdot e^{\alpha(T - T_o)} \quad (2.2)$$

onde:

V(T) = Volume do material à temperatura T;

T = Temperatura;

$\alpha$  = CET do material;

$V_o, T_o$  = Volume e temperatura iniciais, respectivamente.

Dividindo-se por  $V_o$  e se tomando o logaritmo neperiano de ambos os lados da equação, obtém-se uma relação linear cujo coeficiente linear é o próprio coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ):

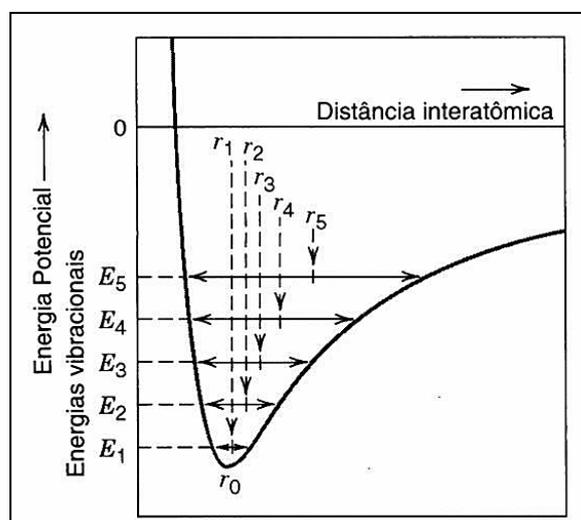
$$\ln\left(\frac{V}{V_o}\right) = \alpha(T - T_o) \quad (2.3)$$

De maneira geral, os polímeros possuem CET's maiores do que os metais e maiores ainda do que as cerâmicas [3]. Isso pode limitar o uso de polímeros em várias aplicações que requeiram estabilidade térmica. A expansividade térmica de um polímero pode ser diminuída através da inserção de reforços que possuem baixos coeficientes de expansão térmica.

### 2.3.2. Expansão Térmica Negativa (NTE)

Embora a grande maioria dos materiais expande quando é aquecida, existe uma classe seleta de materiais que contrai ou que quase não muda de dimensões, tendo CET negativo ou próximo a zero, respectivamente. Eles são chamados de materiais com expansão térmica negativa (*negative thermal expansion, NTE*) ou com expansão térmica próxima a zero (*near-zero thermal expansion, NZTE*). A área de pesquisa de materiais com NTE cresceu muito nas últimas duas décadas [13].

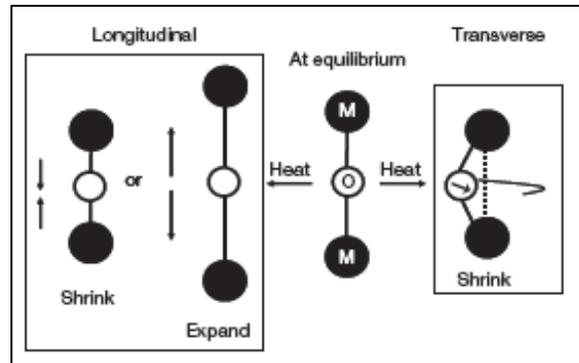
A expansão térmica positiva da maioria dos materiais se deve à assimetria do poço de potencial da curva de energia potencial das ligações interatômicas em função da distância interatômica, mostrado na Figura 2.2. Observa-se que quando a energia do material é aumentada ( $E_1 \rightarrow E_5$ ), os átomos vibram mais (maior energia cinética), e o raio médio entre eles aumenta ( $r_0 \rightarrow r_5$ ), levando a um aumento nas dimensões do material.



**Figura 2.2** – Gráfico típico de energia potencial em função da distância interatômica.

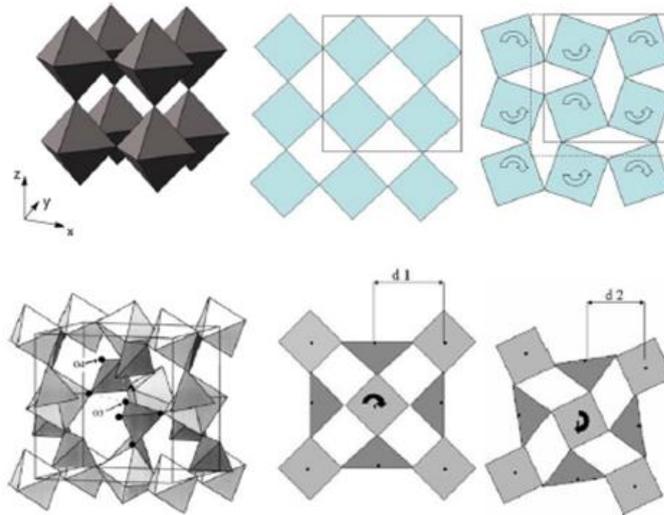
Nos materiais com NTE ou NZTE, no entanto, existe um outro mecanismo que compete com o alongamento das ligações interatômicas individuais. Além das vibrações longitudinais entre os átomos, ocorrem também vibrações transversais

quando se trata de ligações entre três átomos, como ligações metal-oxigênio-metal (M-O-M). Devido às vibrações transversais, os átomos de metal podem se aproximar, apesar das ligações individuais se alongarem. A Figura 2.3 mostra esse mecanismo.



**Figura 2.3** – Ilustração de vibrações atômicas longitudinais e transversais: sob calor, ocorrem vibrações longitudinais (esquerda), que aumentam a distância média entre os átomos das extremidades devido à assimetria do poço de energia potencial; por outro lado, também ocorrem vibrações transversais (direita), que encurtam essa distância média [14].

Quando se trata de um sólido tridimensional que contém poliedros rígidos interconectados por átomos de oxigênio, essas vibrações transversais levam a um movimento de rotação (*rocking*) entre os poliedros. Esse mecanismo levou à consideração de um modelo, chamado modelo de “modo de unidades rígidas” (*rigid-unit mode*, RUM), que considera que os poliedros sejam unidades rígidas (i.e. que não se distorcem) que apresentam essa rotação (*rocking*) entre si [14]. Esse mecanismo muitas vezes causa a NTE. A Figura 2.4 demonstra esse mecanismo para (a) uma estrutura octaédrica e para (b) uma estrutura que contém tetraedros e octaedros. É possível observar que as distâncias médias entre os poliedros diminuem, levando a uma expansão térmica negativa (NTE) [15].



**Figura 2.4** – Exemplos do modelo de RUM: (a) estrutura octaédrica da perovskita e representação 2D do mecanismo de rotação entre os octaedros; (b) estrutura do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , que contém tetraedros e octaedros, e o mecanismo de rotação entre os poliedros [15].

Em algumas classes de cerâmicas, como  $\text{AM}_2\text{O}_7$  e  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ , os poliedros precisam se distorcer levemente para suportarem essa rotação. Nesse caso, os poliedros são chamados de *quasi-RUM's*. Portanto, se os poliedros não forem flexíveis, a rotação não pode ocorrer. Em outras palavras, quanto mais flexíveis forem os poliedros, mais eles conseguem apresentar o movimento de rotação (*rocking*) entre si. Continuando o raciocínio, quanto mais os poliedros se rotacionarem entre si, mais curtas se tornam as distâncias médias entre eles quando expostos a fontes de calor, levando a maiores comportamentos de NTE. Assim, chega-se à conclusão que, para os materiais que apresentam *quasi-RUM's*, quanto mais flexíveis forem os poliedros, menores tendem a ser os CET's [15].

### 2.3.3. Classes de Materiais com NTE ou NZTE

Muitos dos materiais que apresentam NTE ou NZTE são óxidos cerâmicos. Dentro desta classe, as famílias mais comuns são:  $\text{AM}_2\text{O}_8$ , como o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ;  $\text{AM}_2\text{O}_7$ , como o  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ ; e  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ , como o  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . A família  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  será discutida a seguir.

### 2.3.3.1. Família $A_2M_3O_{12}$

A família  $A_2M_3O_{12}$  apresenta uma grande versatilidade em relação à sua composição química. O cátion M pode ser  $Mo^{6+}$  ou  $W^{6+}$ , e A pode ser um de muitos cátions trivalentes com uma enorme gama de raios iônicos, incluindo Al, Ga, Sc, In, Y e membros do grupo dos lantanídeos, como Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu [13, 16, 17]. Além dessa vasta opção de cátions, os compostos podem ser soluções sólidas contendo mais de um cátion trivalente, tendo a fórmula  $A^{3+}_{2-x}B^{3+}_xM_3O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ).

Dependendo do cátion empregado, o CET do material pode variar entre fortemente negativo (como  $Y_2Mo_3O_{12}$ , com  $\alpha_1 = -9,3 \times 10^{-6} K^{-1}$  [13]) e pouco positivo (como  $Al_2W_3O_{12}$ , com  $\alpha_1 = +2,2 \times 10^{-6} K^{-1}$  [18]). Através das soluções sólidas, pode-se atingir CET's ainda mais negativos [13], ou então obter valores próximos a zero, que podem ter aplicações muito importantes em casos que requeiram altíssima estabilidade dimensional ou alta resistência contra choque térmico.

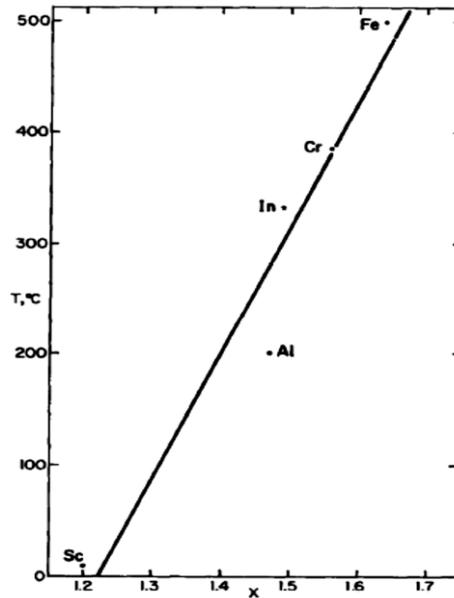
Os materiais da família  $A_2M_3O_{12}$  possuem, em geral, estrutura monoclinica (grupo espacial  $P2_1/a$ ) a temperaturas mais baixas e estrutura ortorrômbica (grupo espacial  $Pnca$ ) a temperaturas mais altas. Muitos dos compostos assumem o polimorfo monoclinico apenas a temperaturas abaixo da ambiente ou nem a apresentam a nenhuma temperatura. Em ambos os casos, a estrutura é composta por octaedros de  $AO_6$  que compartilham vértices com tetraedros de  $MO_4$ . A estrutura ortorrômbica muitas vezes apresenta CET negativo, mas a monoclinica quase sempre possui CET positivo [13, 14, 15].

A transição entre as fases monoclinica e ortorrômbica ocorre devido a fatores termodinâmicos. Em resumo, a adoção da estrutura monoclinica reduz a entalpia do sistema mas também diminui a sua entropia, como será explicado mais adiante. Em contrapartida, a ocorrência da estrutura ortorrômbica aumenta a entalpia e a entropia do sistema. Como a entalpia (H) predomina na determinação da energia livre de Gibbs (G) em temperaturas mais baixas e a entropia (S), em temperaturas mais altas ( $G = H - TS$ ), a energia livre de Gibbs é minimizada, em geral, por uma redução na entalpia em temperaturas baixas e por um aumento na entropia em temperaturas

mais altas. Portanto, a fase monoclinica prevalece em temperaturas reduzidas, e a ortorrômbica, em temperaturas mais elevadas.

Como a estrutura monoclinica é mais densa, a sua adoção leva a uma maior compactação do sistema, acarretando na redução da célula unitária. Consequentemente, átomos de oxigênio de cantos opostos da célula se aproximam, e forma-se uma ligação secundária entre eles. A criação dessa ligação é o que causa a redução na entalpia, ora mencionada. Por outro lado, esses fatores restringem a movimentação dos átomos de oxigênio, limitando o número de modos de vibração que os grupos atômicos podem adotar. Essa rigidez impede o aumento da entropia térmica e, como explicado na Seção 2.3.2, também dificulta a ocorrência das vibrações transversais e, conseqüentemente, a redução do CET. Dessa forma, a adoção da estrutura ortorrômbica (que é menos densa) a temperaturas mais elevadas leva ao afastamento dos átomos, à quebra da ligação O-O e a uma maior liberdade de movimentação e de vibração, levando a uma maior entropia térmica e permitindo um menor CET.

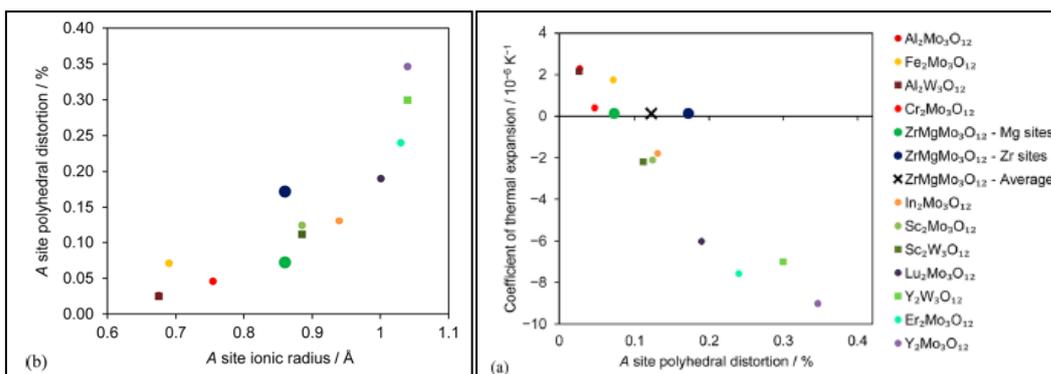
A temperatura de transição de fase entre os dois polimorfos depende essencialmente da eletronegatividade do cátion  $A^{3+}$ . Quando este é mais eletronegativo, ele tende a “puxar” os elétrons doados para os ânions  $O^{2-}$ , reduzindo a carga parcial destes. Desta forma, as forças de repulsão entre os átomos de oxigênio é diminuída, facilitando a sua aproximação e a formação da ligação secundária entre eles [13]. Assim, a estrutura monoclinica é favorecida. Logo, de forma geral, quanto mais eletronegativo for o cátion  $A^{3+}$ , maior será a tendência de o composto adotar a estrutura monoclinica a uma dada temperatura e, portanto, mais elevada será a temperatura de transição de fase. Essa relação está mostrada para alguns molibdatos da família  $A_2Mo_3O_{12}$  ( $A = Sc, Al, In, Cr$  e  $Fe$ ) na Figura 2.5. Os molibdatos também normalmente apresentam temperaturas de transformação de fase mais altas do que os tungstatos que contêm o mesmo cátion [13].



**Figura 2.5** – Temperatura de transição entre as fases monoclinica e ortorrômbica em função da eletronegatividade do cátion  $A^{3+}$  para materiais da família  $A_2M_3O_{12}$  ( $A = Sc, Al, In, Cr$  e  $Fe$ ) [19].

Outra relação importante entre as propriedades atômicas do cátion  $A^{3+}$  e as propriedades térmicas do material diz respeito ao tamanho do cátion. Quanto maior for o cátion  $A^{3+}$ , mais “macio” e flexível se torna o poliedro, melhorando a sua capacidade de se destorcer. E, como explicado anteriormente, poliedros mais flexíveis se distorcem com mais facilidade, favorecendo o movimento de rotação entre eles. Isso diminui a distância média entre eles e, portanto, leva a CET's mais negativos. Portanto, em geral, quanto maior for o tamanho do cátion  $A^{3+}$ , mais negativo será o CET [13, 15].

A Figura 2.6 comprova as relações descritas no último parágrafo através da apresentação de dados experimentais obtidos para diversos materiais da família  $A_2M_3O_{12}$ . No gráfico da esquerda, que mostra a distorção do poliedro em função do raio iônico do cátion  $A^{3+}$ , vê-se claramente que a distorção aumenta com o aumento do tamanho do cátion. Já o gráfico da direita mostra que o coeficiente de expansão térmica (eixo vertical) tende a decrescer linearmente com o aumento da distorção do poliedro (eixo horizontal). Pode-se observar, ainda, que, para os cátions cujos tungstato e molibdato estão apresentados nos gráficos ( $Al_2M_3O_{12}$ ,  $Sc_2M_3O_{12}$  e  $Y_2M_3O_{12}$  ( $M=W, Mo$ )), os dois compostos do mesmo cátion possuem distorção e CET muito parecidos (quase idênticos para  $Al$  e  $Sc$ ).



**Figura 2.6** – (a) Distorção no poliedro  $\text{AO}_6$  em função do raio iônico do cátion  $\text{A}^{3+}$ ; e (b) CET em função da distorção no poliedro  $\text{AO}_6$ , para diversos materiais da família  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  e para o  $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$  [20].

### 2.3.3.2. $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

Neste trabalho, será estudado o tungstato de índio,  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . Embora haja uma série de publicações sobre esse material, há muito poucos relatos sobre o seu CET. Já se realizaram pesquisas sobre o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  em si e também de soluções sólidas entre ele e o  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e entre ele e o  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . Algumas das publicações estão listadas a seguir:

- O primeiro relato sobre esse material foi realizado por Sleight & Brixner, em 1973 [19], que determinaram a sua temperatura de transição de fase.
- Em 1997, Evans *et al* [17] apresentaram uma medida do CET extrínseco do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e de algumas soluções sólidas entre ele e o  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , obtidos por dilatométrica. Eles também reportaram um CET de 0 para o composto  $\text{Al}_{1.68}\text{Sc}_{0.02}\text{In}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{12}$ , também obtido por dilatométrica.
- Dois anos depois, Mary & Sleight [21] reportaram novamente o CET do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e de soluções sólidas com o Al. Dessa vez, foi encontrado um valor próximo a 0 para o  $\text{AlInW}_3\text{O}_{12}$ .
- Na década seguinte, publicações foram feitas por Richard & Edwards [22], Sivasubramanian *et al* [23], Maczka *et al* [24], Ivanova *et al* [25] e Tvetkov *et al* [26]. Sivasubramanian *et al*

reportaram pela primeira vez um valor para o CET extrínseco da fase ortorrômbica do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , obtido por dilatométria [23]. Ivanova *et al* estudaram o índio apenas em soluções sólidas com alumínio [25]. Tvetkov *et al* estudaram detalhadamente as estruturas cristalinas de diversas composições da solução sólida  $\text{Al}_{2-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$  [26].

- Em 2012, Koseva *et al* [16] sintetizaram o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  por coprecipitação pela primeira vez. Eles também foram os primeiros a fabricar soluções sólidas de Al, In e Cr ( $\text{Al}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Cr}_y\text{W}_3\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0,02 \leq y \leq 0,1$ )).
- No mesmo ano, Baiz *et al* [27] apresentaram mais uma informação inédita, relatando o CET intrínseco do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  na fase ortorrômbica, obtido por difração de raios-X (DRX). Eles encontraram um CET positivo e anisotrópico de  $\alpha_1 = 3,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . No entanto, há indícios de que esse valor não estaria correto, que serão discutidos mais adiante nesta seção. Os autores também estudaram o coeficiente de compressibilidade,  $\beta$ , do material.
- Em 2013, Koseva *et al* [28] sintetizaram, entre outros materiais,  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{AlInW}_3\text{O}_{12}$  por coprecipitação e os sinterizaram para estudar cerâmicas de alta densidade.
- Finalmente, Liu *et al* [29] publicaram, em 2015, valores para o CET extrínseco do tungstato de índio tanto na sua fase monoclinica quanto na ortorrômbica, ambos obtidos por dilatométria, e para a temperatura de transição de fases.

As tabelas abaixo apresentam valores publicados na literatura para algumas das propriedades térmicas do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ : o CET das suas fases monoclinica (Tabela 2.2) e ortorrômbica (Tabela 2.3), a sua temperatura de transição de fase (Tabela 2.4) e a sua temperatura de cristalização (Tabela 2.5).

**Tabela 2.2** – Valores reportados de CET para a fase **monoclínica** do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

Referência	Ano da publicação	$\alpha_1$ [ $\text{K}^{-1}$ ]	Forma de medição	Obs.
[17]	1997	$+10 \times 10^{-6}$	Dilatometria	-
[21]	1999	$> 0$	Dilatometria	-
[23]	2004	$+20 \times 10^{-6}$	Dilatometria	100 – 200°C
[29]	2015	$+16,51 \times 10^{-6}$	Dilatometria	27 – 248°C

**Tabela 2.3** – Valores reportados de CET para a fase **ortorrômbica** do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

Referência	Ano da publicação	$\alpha_1$ [ $\text{K}^{-1}$ ]	Forma de medição	Obs.
[21]	1999	$< 0$	Dilatometria	-
[23]	2004	$+1,7 \times 10^{-6}$	Dilatometria	252 – 427°C (1º ciclo)
[23]	2004	$-5,4 \times 10^{-6}$	Dilatometria	250 – 355°C (2º ciclo)
[27]	2012	$+3,1 \times 10^{-6}$	DRX	-
[29]	2015	$-3,0 \times 10^{-6}$	Dilatometria	277 – 700°C

**Tabela 2.4** – Temperaturas de transição de fase reportadas para o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

Referência	Ano da publicação	Temperatura de transição [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Obs.
[19]	1973	<b>252</b>	-
[21]	1999	$\approx 250$	-
[22]	2004	<b>242 – 250</b>	-
[23]	2004	<b>250</b>	$\Delta H = 1,22 \text{ kJ/mol}$
[24]	2005	<b>252</b>	-
[16]	2012	<b>254</b>	-
[27]	2012	<b>200 – 250</b>	Observado por DRX <i>in situ</i>
[29]	2015	<b>248</b>	-

**Tabela 2.5** – Temperaturas de cristalização reportadas para o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

Referência	Ano da publicação	Temperatura de cristalização [°C]
[16]	2012	<b>538</b>
[27]	2012	<b>600 - 700</b>

O valor de CET intrínseco de  $\alpha_1 = +3,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  relatado por Baiz *et al* [27] para a fase ortorrômbica do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , que é o único resultado publicado por DRX para essa fase, entra em conflito com as tendências mostradas na Figura 2.6 e com as discussões apresentadas na Seção 2.3.2 e na Seção 2.3.3.1. De acordo com as discussões e os gráficos, o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  deveria ter CET muito parecido com o do  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , pois ambos têm o mesmo cátion  $\text{A}^{3+}$ . Pelo tamanho do  $\text{In}^{3+}$ , os dois compostos deveriam apresentar distorção no poliedro e, portanto, valores de CET parecidos com os do  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e do  $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , já que o  $\text{Sc}^{3+}$  tem raio parecido. De fato, o  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  obedece essa tendência. Além disso, como mencionado anteriormente os dois compostos de Al e os dois compostos de Sc apresentam distorção no poliedro e CET quase idênticos para o mesmo cátion, e os valores para os dois compostos de Y também são muito parecidos. Portanto, tudo indica que o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  teria CET negativo e próximo a  $-2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  na sua fase ortorrômbica, apesar dos resultados reportados por aqueles autores.

## 2.4. Síntese de Nanomateriais

Em geral, nanomateriais podem ser fabricados através de técnicas que reduzam o tamanho de partículas iniciais maiores até que elas tenham dimensões nanométricas, que são realizadas através de reações de alta energia no estado sólido (métodos *top-down*) ou de técnicas químicas, pelas quais os compostos nanométricos são construídos a partir de reagentes ao se proporcionar condições favoráveis para a interação dos elementos desejados dentro de uma solução e, conseqüentemente, a nucleação de cristalitos nanométricos dentro desta (*bottom-up*). Os métodos realizados por meios químicos são chamados de síntese por *soft-chemistry*.

## 2.4.1. Síntese por *Soft-Chemistry*

Os métodos por *soft-chemistry* têm como objetivo acelerar o transporte de massa, levando à possibilidade de se utilizar temperaturas relativamente baixas, de se fazer reações mais rápidas e de se ter um melhor controle sobre o tamanho dos cristalitos formados [14]. Algumas das técnicas existentes são o método de sol-gel, a rota hidrotérmica e o método de coprecipitação. Este será discutido a seguir.

### 2.4.1.1. Método de Coprecipitação

Esse método é um dos mais eficientes e eficazes para a preparação de nanomateriais [14]. Como diz o seu nome, esse procedimento se baseia na precipitação simultânea de cátions selecionados a partir de uma solução supersaturada, levando a precursores com muita homogeneidade. Segue uma descrição mais detalhada.

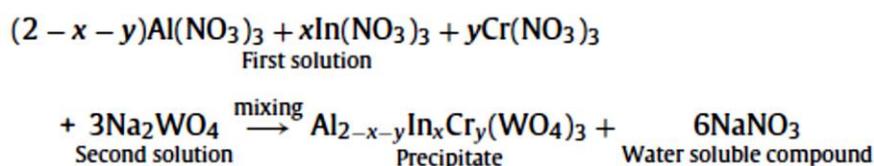
O método de coprecipitação tem como elementos iniciais diferentes reagentes (sais) que contêm os cátions ou os grupos aniônicos desejados. Por exemplo, para a formação do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (ou, de forma equivalente,  $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ ), seriam utilizados um sal que contivesse o cátion  $\text{In}^{3+}$  (como nitrato de índio) e outro que contivesse o grupo funcional tungstato,  $\text{WO}_4^{2-}$  (como tungstato de amônio ou tungstato de sódio). Esses reagentes são dissolvidos em uma solução líquida nas quantidades apropriadas para se respeitar a estequiometria do composto final. Em seguida, a temperatura ou o pH da solução é alterado (neste caso, com a adição de um ácido ou de uma base, chamado de *agente precipitante*), para induzir a supersaturação do(s) cátion(s) no líquido, levando à precipitação simultânea dos elementos. Desta forma, ocorre nucleação homogênea de fases sólidas insolúveis em toda a solução [14], permitindo que os cátions percorram distâncias muito pequenas até “alcançarem” um desses núcleos. Esse encurtamento dos caminhos difusionais leva à rápida formação de muitos núcleos com uma distribuição verdadeiramente homogênea dos cátions [14]. Além disso, o fato de terem muitos núcleos de composição praticamente idêntica em toda a solução faz com que haja um crescimento pequeno e uniforme destes, resultando em precursores com uma

distribuição homogênea de nanocristalitos tanto em relação à sua composição quanto em relação ao seu tamanho [14].

#### 2.4.1.2. Exemplos de Utilização do Método de Coprecipitação

Há alguns exemplos na literatura nos quais o método de síntese por coprecipitação foi utilizado para se obter nanomateriais cerâmicos. Um exemplo foi a fabricação de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  por Prisco *et al* [30]. Koseva *et al* [28] empregaram essa técnica para sintetizar  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e, também, as soluções sólidas  $\text{AlScW}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{AlInW}_3\text{O}_{12}$ . Também está reportada a preparação de  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  por Nikolov *et al* [31] e de  $\text{ZrW}_2\text{MoO}_8$  por Liu *et al* [32]. Outro exemplo da utilização do método de coprecipitação para sintetizar nanomateriais cerâmicos foi o trabalho desenvolvido por Koseva *et al* [16], em que os autores fabricaram diversos compostos da solução sólida  $\text{Al}_{2-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Esse último trabalho foi levado em consideração como base para a realização do procedimento de síntese do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  na presente pesquisa.

Os autores [16] utilizaram como reagentes iniciais para a preparação do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  os sais  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Cada sal foi dissolvido em 50mL de água destilada. A molaridade de cada solução não foi informada, mas a quantidade relativa de cada reagente utilizada seguiu a composição estequiométrica apropriada para a formação do produto final (no caso, foram utilizados 2 mols de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  para cada 3 mols de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  para permitir a fabricação de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ). A Figura 2.7 mostra a reação de coprecipitação utilizada pelos autores. Neste trabalho, a reação foi a mesma, mas com  $x=2$  e  $y=0$ , já que não foi utilizado Al nem Cr. Assim, a reação neste trabalho foi:  $2\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Na}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12} + 6\text{NaNO}_3$ .



**Figura 2.7** – Reação de coprecipitação utilizada por Koseva *et al* [25]. No presente trabalho,  $x=2$  e  $y=0$ .

As soluções individuais foram homogeneizadas à temperatura ambiente até atingirem uma transparência completa.

Em seguida, as duas soluções foram misturadas, sendo jogadas simultânea em um terceiro frasco. Os autores relatam que se formou imediatamente uma substância branca, que foi misturada intensamente durante 1h. Depois disso, foi adicionado ácido nítrico diluído em água, com proporção volumétrica de 1:3, para ajustar o pH da solução para 2,8. Eles informam que a faixa de pH permitida para a formação de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  monofásico é estreita, podendo o pH variar apenas entre 2,7 e 2,9. Uma vez alcançado o valor desejado, deixou-se a precipitação ocorrer durante 2h. Finalmente, o precipitado foi filtrado, secado a  $80^\circ\text{C}$ , moído manualmente em um almofariz de ágata, lavado duas vezes e secado novamente. Os precursores foram então calcinados a  $550^\circ\text{C}$  ou a  $900^\circ\text{C}$  para se obter  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  nanométrico ou com cristais grandes e bem-definidos, respectivamente.

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1. Síntese de Nanopartículas de $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

As nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  utilizadas neste trabalho foram sintetizadas através do método de coprecipitação, definido na Seção 2.4.1.1. Utilizou-se como referência o procedimento descrito por Koseva *et al* [16]. Um total de cinco sínteses foram realizadas, denominadas S1 a S5, para permitir a obtenção de todo o material requerido para a realização deste trabalho.

Os reagentes utilizados na síntese foram  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  99,9% (Sigma-Aldrich) e  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq 99\%$  (Sigma-Aldrich). O agente precipitante empregado foi  $\text{HNO}_3$  65% P.A. (PM 63,01g/mol) (Isobar). Foram preparadas as seguintes soluções:  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  dissolvido em 100mL de água destilada (0,10M),  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  dissolvido em 100mL de água destilada (0,15M) e  $\text{HNO}_3$  diluído em água destilada na proporção volumétrica de 1:3 ( $\text{HNO}_3$ :água).

Em seguida, as duas soluções dos reagentes foram misturadas e o agente precipitante foi adicionado até que fosse atingido um pH de  $2,8 \pm 0,1$ , determinado por Koseva *et al* [16] como o valor necessário para a formação do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . Esta etapa foi realizada de duas maneiras distintas, descritas abaixo.

Nas sínteses S1 e S2, as duas soluções dos reagentes foram colocadas simultaneamente em um terceiro béquer, gerando imediatamente uma substância branca e de aparência leitosa com  $\text{pH} \approx 6,5$ . A solução foi agitada magneticamente por 1,5 hora em um equipamento marca C-MAG HS 7, do fabricante IKA. Em seguida, o agente precipitante foi adicionado gota a gota até que fosse atingido o pH desejado. O volume de agente precipitante necessário foi de aproximadamente 2,35 mL.

Uma vez conhecida a quantidade requerida de  $\text{HNO}_3$ , o procedimento foi modificado nas sínteses S3 a S5. Nestas, as duas soluções dos reagentes e o agente precipitante foram misturados simultaneamente. Mais especificamente, foram colocados 2,35mL de ácido nítrico diluído em um béquer, e, em seguida, as duas

soluções dos reagentes foram adicionadas ao mesmo tempo. Formou-se imediatamente uma substância branca e leitosa (com aparência idêntica à formada nas sínteses S1 e S2) com  $\text{pH} \approx 2,90$ . Em seguida, foi acrescentada à solução uma pequena quantidade adicional de  $\text{HNO}_3$  (0,10mL em média) para que fosse atingido um  $\text{pH}$  de  $2,80 \pm 0,03$ .

Depois do ajuste do  $\text{pH}$ , as soluções foram envelhecidas por tempos diferentes. Todas foram agitadas magneticamente, e algumas foram posteriormente deixadas paradas por horas ou dias. As durações e as condições de envelhecimento não influenciaram nas fases formadas, já que os difratogramas apresentados na Seção 4.1.2.1.1 indicam a presença apenas da fase monoclinica de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . Por outro lado, o grau de aglomeração das nanopartículas sintetizadas pode ter sido influenciado pelas condições de envelhecimento; no entanto, todas as amostras (S1 a S5) foram misturadas e homogeneizadas antes de serem utilizadas na fabricação dos compósitos. Assim sendo, os resultados desta pesquisa não foram afetados por esse fator.

Em seguida, as soluções foram filtradas a vácuo. O precursor, de textura pastosa, foi então lavado exaustivamente com álcool etílico 99,5%. Na primeira etapa do processo de lavagem, realizada ainda sobre o filtro, foi depositado álcool sobre a pasta, e os dois foram misturados exaustivamente, procurando-se dividir a pasta em pedaços pequenos para separar as partículas e aumentar a superfície de precursor exposta ao líquido. Na segunda etapa da lavagem, o precursor foi misturado com mais álcool dentro de um béquer até que as partículas do precipitado visualmente não se aglomerassem. Em seguida, a mistura foi ultrassonificada por 30 minutos, filtrada a vácuo outra vez e lavada com álcool sobre o filtro novamente. O precipitado obtido foi deixado secar ao ar.

O líquido filtrado foi centrifugado em um equipamento marca NT 810, do fabricante Novatecnica, para recuperar as partículas que passaram pelo papel filtro. A água proveniente da primeira filtragem foi processada da seguinte forma: centrifugou-se a água por 4 minutos e se descartou o sobrenadante; adicionou-se álcool ao precipitado e se agitou a mistura; centrifugou-se por 4 minutos e se descartou o sobrenadante; adicionou-se álcool e se agitou a mistura; centrifugou-se por 3 minutos e se descartou o sobrenadante; recuperou-se o precipitado. O álcool proveniente das lavagens e da segunda filtragem foi centrifugado apenas uma vez durante 3 minutos. Todo o precipitado recuperado também foi deixado secar ao ar.

Em seguida, o pó precursor foi calcinado dentro de uma navícula de alumina em um forno tubular horizontal, com tubo de alumina fechado nas duas extremidades, em ambiente de ar. O processo ocorreu em duas etapas. Primeiramente, o material foi aquecido a uma taxa de 10°C/min até 440°C e mantido a essa temperatura por 3h. Depois, foi aquecido a partir desta temperatura a uma taxa de 50°C/min até 580°C e mantido por 20 minutos. O precursor foi então deixado resfriar lentamente dentro do forno. Os parâmetros utilizados foram definidos a partir dos resultados das análises termogravimétricas apresentadas na Seção 4.1.1.

Após a calcinação, uma parte do nanomaterial proveniente da síntese S5 foi calcinada novamente, dessa vez a 900°C durante 3h, dentro do mesmo equipamento. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min. O objetivo desse processo foi obter uma amostra de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  com cristais grandes e bem definidos para se permitir a realização de análises por Difração de Raios-X (DRX) *in situ* com temperatura variável e por Análise Térmica Simultânea (STA) com resultados otimizados. Essas análises estão descritas nas Seções 3.2.2.1.2 e 3.2.2.2, respectivamente.

A nomenclatura adotada para identificação das amostras foi:

- Precusores: **S1-pré, S2-pré, S3-pré, S4-pré e S5-pré**;
- Amostras de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  nanométrico (após calcinação a 580°C): **S1C1, S2C1, S3C1, S4C1 e S5C1**;
- Amostra de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  calcinada a 900°C por 3h: **S5 C900**.

### **3.2.**

#### **Caracterização do Precursor e das Nanopartículas de $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$**

##### **3.2.1.**

#### **Caracterização do Precursor por Análise Térmica Simultânea (STA)**

Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no precursor para se determinar os parâmetros que seriam utilizados na calcinação. As análises foram feitas em um analisador térmico simultâneo modelo STA-6000, do fabricante Perkin-Elmer, na faixa de temperatura de 30°C até 900°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min e sob fluxo de  $\text{N}_2$  de

50 mL/min. As amostras foram colocadas no equipamento dentro de um cadinho de alumina.

A partir das curvas de termogravimetria (TG), definiu-se a temperatura do primeiro patamar do programa de calcinação, tomando-se como base o final da perda de água e de outros compostos voláteis. Já as curvas obtidas por DSC possibilitaram a identificação da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , que permitiu a escolha da temperatura do segundo patamar da calcinação. Esta foi definida como aproximadamente  $25^\circ\text{C}$  acima do final do pico de cristalização.

### **3.2.2. Caracterização das Nanopartículas**

#### **3.2.2.1. Difração de Raios-X (DRX)**

##### **3.2.2.1.1. DRX à temperatura ambiente**

As nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  foram analisadas por DRX à temperatura ambiente em um difratômetro modelo D8 Discover, do fabricante Bruker, pelo método do pó. Foi utilizada radiação  $\text{CuK}_\alpha$  a 40kV e 40mA, e a varredura foi realizada na faixa  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $60^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) e a uma taxa de 1s por passo. Utilizou-se um porta-amostra de aço revestido com safira. Essa análise foi realizada visando-se a confirmar que foi obtida uma estrutura cristalina monofásica de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . Os difratogramas foram analisados utilizando-se o programa TOPAS 4.2.

##### **3.2.2.1.2. DRX *in situ* com temperatura variável**

A amostra S5 C900 ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  calcinado a  $900^\circ\text{C}$  por 3h) foi analisada por DRX *in situ* a diferentes temperaturas. A análise foi realizada em um difratômetro D8 Advance, do fabricante Bruker, pelo método do pó. O material foi colocado sobre um porta-amostra de MACOR. Foi utilizada radiação  $\text{CuK}_\alpha$  a 40kV e 40mA. A amostra foi analisada nas temperaturas de 25, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e  $900^\circ\text{C}$ , e a varredura a cada temperatura foi realizada na faixa  $2\theta$  de  $10^\circ$  a

80°, com um passo de 0,02° (2 $\theta$ ) e a uma taxa de 2s por passo. Teve-se em vista, a partir dessa análise, calcular o coeficiente de expansão térmica (CET) intrínseco do In<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Os difratogramas também foram analisados utilizando o programa TOPAS 4.2.

### **3.2.2.2. Análise Térmica Simultânea (STA)**

Também foi realizada STA sobre a amostra S5 C900. Foi utilizado um analisador térmico simultâneo modelo STA-6000, do fabricante Perkin-Elmer, sob as mesmas condições do que o precursor. O objetivo dessa análise foi possibilitar a identificação de eventuais transformações de fase, que seriam representadas por picos na curva de DSC. Para a determinação das temperaturas de transição de fase, foram considerados os pontos onde os picos começam a se formar; ou seja, foi considerada a menor temperatura do pico no caso do aquecimento e a maior temperatura no caso do resfriamento.

### **3.3. Fabricação de Compósitos de PEAD/In<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub>**

Os compósitos de matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados por nanopartículas de In<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> foram fabricados a partir de pellets de PEAD tipo IA59U3, Braskem, e das nanopartículas de In<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> sintetizadas neste trabalho. O processo de fabricação ocorreu em três etapas: (a) preparação e pesagem das amostras; (b) pré-mistura; e (c) microextrusão e microinjeção.

Duas condições de processamento foram variadas ao longo da pesquisa: a fração de carga no compósito e o método de pré-mistura utilizado. Quanto às porcentagens, foram usados os valores de 0,5; 2; 4 e 10%p. Além disso, foram feitos corpos de prova de PEAD puro. Com relação à pré-mistura, os métodos utilizados foram baseados em vibração com alta energia e em rotação a alta temperatura dentro de uma autoclave. Também foram processados compósitos sem nenhuma pré-mistura. A Tabela 3.1 resume as séries fabricadas e apresenta a nomenclatura que será utilizada para representá-las.

**Tabela 3.1** – Descrição e nomenclatura das séries de compósitos e de PEAD puro fabricadas.

		TIPO DE PRÉ-MISTURA		
		Sem Pré-mistura (S)	Vibração (V)	Autoclave (A)
FRAÇÃO DE CARGA (%p)	PEAD Puro	S0	---	---
	0,5	S0.5	V0.5	A0.5
	2	S2	V2	A2
	4	S4	V4	A4
	10	S10	V10	---

Além das séries descritas na Tabela 3.1, algumas amostras foram submetidas à etapa de pré-mistura, mas não à de microextrusão e microinjeção, afim de se verificar se o polietileno sofre alguma mudança estrutural ao ser submetido aos processos de pré-mistura. Esse material foi sujeito a análises adicionais, que serão descritas na Seção 3.4. A nomenclatura das referidas amostras está apresentada na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Nomenclatura das amostras de PEAD Puro que foram submetidas à etapa de pré-mistura mas não à etapa de microextrusão e microinjeção.

	TIPO DE PRÉ-MISTURA		
	Sem Pré-mistura (S)	Vibração (V)	Autoclave (A)
PEAD Puro	S0-pré (PEAD como recebido)	V0-pré	A0-pré

### 3.3.1.

#### Preparação e pesagem das amostras

Para se iniciar a preparação das amostras, o nanomaterial fabricado nas cinco sínteses (S1 a S5) foi misturado para garantir que eventuais diferenças entre as diferentes sínteses não afetassem a comparação entre as séries de compósitos. Em

seguida, procedeu-se com a pesagem das amostras, levando-se em consideração os critérios abaixo.

Primeiramente, foi determinado que a massa total de material (PEAD +  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ) que seria pesado para compor cada corpo de prova seria 1,8g (exceto em alguns casos, explicitados abaixo). Esse valor se baseou na realização prévia de experimentos nos quais diferentes pesos de PEAD puro foram submetidos à etapa de microextrusão e microinjeção e a quantidade necessária (incluindo uma margem de segurança) para a produção de corpos de prova inteiros fora avaliada.

Em segundo lugar, definiu-se que a quantidade determinada para cada corpo de prova (1,8g) seria pesada separadamente e que cada uma dessas amostras seria processada separadamente (tanto durante a pré-mistura quanto na fabricação dos compósitos). Em outras palavras, todo o processo de fabricação dos compósitos seria feito por batelada – cada uma com a quantidade apropriada para um corpo de prova – e não continuamente ou por bateladas maiores. Esse procedimento foi realizado para maximizar a homogeneidade entre os corpos de prova da mesma série em termos da fração de carga, evitando que uma grande batelada com a proporção correta (em média) gerasse amostras com a mesma média, mas com grandes disparidades (devido à falta de homogeneidade da batelada).

Em terceiro lugar, estabeleceu-se que, para cada amostra, o polietileno seria pesado primeiro (de acordo com a fração de carga apropriada), e, em seguida, a quantidade de nanopó a ser incluída seria calculada de forma a manter a proporção correta entre as duas fases. A pesagem da carga seria então realizada. É interessante mencionar que, durante a pesagem do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , este foi adicionado diretamente dentro do pote que já continha os pellets de PEAD para evitar perdas ao passar de um recipiente para o outro. Todos os potes utilizados eram de polietileno. A Tabela 3.3 lista os pesos nominais de PEAD e de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  utilizados em cada série. Os casos que apresentam uma quantidade total de material diferente de 1,8g serão explicados e justificados na Seção 3.3.2.

**Tabela 3.3** – Pesos nominais de PEAD e de Carga ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ) utilizados por amostra para cada série (em gramas).

Série	Pesos [g]			Série	Pesos [g]			Série	Pesos [g]		
	PEAD	Carga	Total		PEAD	Carga	Total		PEAD	Carga	Total
S0	1,800	0	1,8	V0	1,800	0	1,8	A0	1,800	0	1,8
S0.5	1,791	0,009	1,8	V0.5	1,791	0,009	1,8	A0.5	1,791	0,0135*	1,8045*
S2	1,764	0,036	1,8	V2	1,764	0,036	1,8	A2	1,764	0,0540*	1,8180*
S4	1,728	0,072	1,8	V4	1,728	0,072	1,8	A4	1,728	0,1260*	1,8540*
S10	1,620	0,180	1,8	V10	1,620	0,180	1,8	-	-	-	-

\* Nas séries A0.5, A2 e A4, foi utilizada uma quantidade adicional de carga para compensar perdas no processo de pré-mistura por autoclave. As massas teóricas de carga foram multiplicadas por 1,5, 1,5 e 1,75, respectivamente.

Depois de serem definidos os critérios acima e calculadas as quantidades apresentadas na Tabela 3.3, prosseguiu-se com a pesagem das amostras. Esta foi realizada em uma balança AY220, da Shimadzu, com precisão de 0,1mg. Em seguida, o material foi preparado para a pré-mistura adequada, conforme descrito na próxima seção.

### 3.3.2. Etapa de Pré-mistura

#### 3.3.2.1. Pré-mistura por Vibração (Séries V)

O primeiro método de pré-mistura utilizado baseou-se em vibração sob alta energia. Ele foi selecionado com os objetivos de fazer uma mistura mais homogênea entre PEAD e carga e de promover um contato físico entre os compostos – eventualmente uma fusão incipiente – capaz de criar uma interface melhorada.

O equipamento utilizado foi um moinho/misturador SPEX 8000, do fabricante Nova Instruments. É importante destacar que as bolas de moagem não foram utilizadas, já que o objetivo do processamento era promover uma boa mistura e uma distribuição mais homogênea entre as fases, e não a moagem do material.

Para cada amostra, o material foi mantido dentro do pote de polietileno no qual ele foi pesado, e este foi inserido dentro de um vaso de carbetto de tungstênio

próprio para o equipamento. O pote foi isolado com algumas camadas de fita para impedir perda de material e contaminação externa. Pesagens dos potes antes e depois das misturas comprovaram que, de fato, não houve perda de material nem contaminação externa durante o processo. Por ter diâmetro muito parecido com o diâmetro interno do vaso, o pote se manteve fixo durante o processo, não havendo movimentação relativa entre os dois. Desta forma, pode-se considerar que o material foi agitado dentro de um “vaso” de polietileno com volume menor do que o recipiente original. A mistura teve duração de 1 hora para as séries V0.5, V2 e V10 e de 2 horas para a série V4. O motivo por se ter utilizado um tempo maior para a Série V4 foi o fato de se ter observado, após 1h, mais pó “solto” do que nas séries com menores frações de carga, nas quais quase todo o pó se aderiu aos pellets, tornando-os amarelados. Decidiu-se retornar à duração de 1h para a Série V10, já que a maioria das amostras da Série V4 continuaram apresentando mais pó “solto” após 2h. As amostras de V0-pré também foram agitadas durante 1 hora.

### **3.3.2.2. Pré-mistura na Autoclave (Séries A)**

Neste método de pré-mistura, as amostras foram rotacionadas à temperatura de 190°C, que é superior ao ponto de fusão do PEAD, dentro de uma autoclave. O objetivo desse procedimento foi fundir o polietileno e mantê-lo no estado viscoso enquanto a carga e o polímero se movimentassem livremente, levando a uma mistura homogênea que se manteria após o resfriamento do material. Uma explicação mais detalhada sobre o porquê da escolha desse processo se encontra a seguir.

Quando o compósito é feito diretamente na microextrusora, o espaço físico para movimentação dos compostos é muito pequeno, o material sofre uma pressão externa no sentido de aglomerá-lo e o tempo de mistura é relativamente curto (como será explicado na Seção 3.3.3), aumentando a aglomeração e diminuindo a dispersão das partículas. Já a fabricação do compósito dentro da autoclave promove uma mistura entre matriz e carga durante um período de tempo maior e com livre movimentação das partículas, podendo potencialmente levar a uma melhor distribuição destas no polietileno. É importante ressaltar que, mesmo que já seja formado um material compósito através deste processo, ainda é preciso sujeitá-lo à

etapa de microextrusão e microinjeção para se obter o formato requerido para os ensaios de tração. No entanto, esperava-se que um material que já estivesse mais homogêneo e tivesse melhores interfaces entre as fases levaria, quando inserido na microextrusora, a compósitos com maior homogeneidade e melhor dispersão da carga na matriz.

O equipamento utilizado foi uma autoclave modelo 44/2011, do fabricante ForteLab. Ela possui seis cápsulas cilíndricas de teflon, dentro das quais é colocado o material. As cápsulas são então inseridas dentro do equipamento e fixadas a um suporte giratório, que as rotaciona em torno de dois eixos simultaneamente (um paralelo e um ortogonal ao eixo principal das cápsulas).

O processo se iniciou com a pesagem das amostras dentro de potes de polietileno, como descrito na Seção 3.3.1. Em seguida, o material de cada amostra foi colocado dentro de uma cápsula de teflon própria para o equipamento. Neste método, o pote não pôde ser colocado diretamente dentro da cápsula como no caso da pré-mistura por vibração porque ele evidentemente fundiria. A perda de material quando este foi transferido de um recipiente para o outro não foi significativa.

As cápsulas de teflon foram então colocadas dentro da autoclave. A programação utilizada foi a seguinte:

1. **Acionamento da Rotação:**

→ Frequência de rotação: máxima permitida pelo equipamento (não especificada);

2. **Aquecimento até 190°C com Rotação:**

→ Taxa de aquecimento nominal: 6,5 °F/min ( $\approx$  3,6 °C/min);

3. **Isoterma a 190°C durante 1h (com Rotação);**

4. **Resfriamento até uma temperatura abaixo de 80°C com Rotação:**

→ Resfriamento realizado naturalmente dentro da autoclave;

5. **Inativação da Rotação;**

6. **Resfriamento até a temperatura ambiente sem Rotação:**

→ Resfriamento realizado naturalmente dentro da autoclave.

Ao final do procedimento, os compósitos foram retirados das cápsulas. É importante observar que uma parte do pó não se misturou com o PEAD, ficando colada nas paredes ou solta dentro do recipiente. Para compensar, a quantidade de carga colocada na mistura inicial foi maior do que a teórica, como mostra a

Tabela 3.3. A massa adicional de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  utilizada foi estimada com base em testes realizados anteriormente.

Segue uma breve descrição do formato do material fabricado em cada série. Na Série A0.5 formaram-se, de maneira geral, pelotas independentes um pouco maiores do que os pellets de PEAD, mas não redondas. Na Série A2, a maioria dos compósitos fabricados ficou maior, não tendo havido uma separação entre diversas partes durante o processo. Já no caso da Série A4, não houve nenhuma divisão, e formaram-se pedaços ainda maiores e maciços.

### 3.3.3. Microextrusão e Microinjeção

Após a pré-mistura (ou, no caso das Séries S, diretamente após a pesagem), o material foi inserido dentro de uma microextrusora de dupla rosca corrotante DSM Xplore 5cc, modelo 5-08-20, e de uma microinjetora DSM Xplore 5,5cc, modelo 4-11-10, equipada com molde de aço inoxidável. Essa etapa teve como objetivo a fabricação de corpos de prova de compósitos no formato especificado pela norma ASTM D638 para a realização de ensaios de tração.

O processo geral de funcionamento desse par de equipamentos está descrito a seguir. Primeiramente, o material é colocado dentro de um funil acoplado à microextrusora e empurrado manualmente através de um pistão para dentro da mesma. Dentro do equipamento, o material é fundido e misturado devido ao movimento de rotação de duas roscas. Após um determinado tempo, definido pelo usuário, o material é coletado dentro de uma peça móvel pré-aquecida chamada *Melt*. Para isso, esta é acoplada manualmente a um orifício na parte inferior da microextrusora e abre-se uma válvula para permitir o escoamento do polímero fundido para dentro do *Melt*. Este é então colocada na microinjetora, onde o material é empurrado por um pistão para dentro da cavidade do molde, também pré-aquecido. Finalmente, o corpo de prova é retirado do molde.

Os parâmetros que podem ser definidos pelo operador são: as temperaturas dentro das partes superior, central e inferior do barril da microextrusora; a velocidade de rotação das roscas; o tempo de permanência do material dentro da microextrusora; a temperatura da peça *Melt*; a pressão de injeção e o tempo de aplicação da mesma; e a temperatura do molde. É válido mencionar que a

temperatura na saída da microextrusora é uma consequência das outras temperaturas definidas para esse equipamento, não podendo ser definida pelo usuário. Os valores utilizados estão listados a seguir:

- Temperaturas dentro do barril da microextrusora:
  - Região superior: 180°C
  - Região central: 175°C
  - Região inferior: 170°C
- Velocidade de rotação das roscas: 100rpm
- Tempo de permanência do material dentro da microextrusora: 5 min
- Temperatura da peça *Melt*: 175°C
- Pressão e tempo de injeção: 7 bar durante 3s
- Temperatura do molde: 80°C

Como mencionado anteriormente, foi processada apenas a quantidade necessária para a fabricação de um corpo de prova de cada vez. Em outras palavras, quando uma amostra era colocada na microextrusora, esperava-se 5 minutos, coletava-se o material no *Melt*, injetava-se esse material para dentro do molde, retirava-se o corpo de prova do mesmo, e só então se colocava a próxima amostra na microextrusora.

Foram fabricados no total 12 corpos de prova de cada Série, exceto no caso da Série A0.5 (10 corpos de prova). Também foram feitos 12 corpos de prova da Série S0 (PEAD Puro sem pré-mistura). Para as Séries S e V, os pellets de polietileno e o pó de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  foram colocados simultaneamente dentro do funil. No caso da Série A0.5, os pedaços de compósito fabricados na autoclave eram pequenos o suficiente para serem alimentados da mesma forma pelo funil, apesar do seu formato. Já para as Séries A2, como alguns pedaços eram grandes demais, o funil foi retirado e o material foi colocado diretamente na microextrusora pelo orifício ao qual normalmente o funil é acoplado. Algumas peças ainda precisaram ser cortadas. Já no caso da Série A4, cujas amostras eram espessas demais para serem cortadas, estas foram empurradas lentamente pelo orifício à medida que iam derretendo devido ao calor do barril.

### 3.4.

#### Caracterização do PEAD e dos Compósitos de PEAD/ $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

##### 3.4.1.

##### Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 em uma máquina de ensaio universal do fabricante Oswaldo Filizola, modelo AME-2kN. Eles foram realizados com o objetivo de se obter as curvas tensão-deformação de cada corpo de prova, a partir das quais foram extraídas as seguintes propriedades mecânicas: limite de escoamento, módulo de elasticidade e deformação no escoamento. Foram submetidos a esse ensaio 6 corpos de prova de cada série de compósitos e 8 corpos de prova de PEAD Puro (Série S0).

Como o equipamento mede a força (F), e não a tensão ( $\sigma$ ), realizada durante o ensaio, precisou-se medir a largura e a espessura da seção útil de cada corpo de prova para se calcular a sua área transversal e, subsequentemente, os valores de tensão. As medidas foram realizadas utilizando-se um paquímetro digital com precisão de 0,01mm. Todos os corpos de prova apresentaram largura dentro da faixa de 3,19 a 3,25mm e espessura entre 3,13 e 3,17mm.

Para todas as amostras, foi utilizado um espaçamento entre garras de 25,4mm, de forma a manter toda a seção útil entre elas. Este valor foi considerado como o comprimento inicial dos corpos de prova,  $L_0$ , usado para se calcular as deformações ( $\epsilon$ ) a partir dos valores de alongamento ( $\Delta L$ ). A velocidade de separação de garras utilizada foi de 50mm/min.

##### 3.4.2.

##### Dilatometria

Os compósitos e o PEAD Puro foram submetidos a ensaios de dilatometria, uma técnica de análise utilizada para se determinar o coeficiente de expansão térmica (CET) do material. Utilizou-se um dilatômetro modelo DIL 402C, do fabricante NETZSCH, equipado com um porta-amostra de alumina e previamente calibrado com uma amostra padrão de alumina de 9mm de comprimento.

Foram analisadas 2 amostras das Séries S0.5, S0.5 e V2, e 1 amostra de cada uma das séries restantes. Elas foram cortadas em formato de prisma retangular a partir da seção útil dos corpos de prova fabricados na microinjetora, de forma que

todas tivessem comprimento na faixa de 9,0 a 10,8mm. Esses valores estão dentro da tolerância permitida pelo equipamento para a calibração realizada ( $\pm 20\%$  em relação ao comprimento da amostra padrão).

Cada amostra foi submetida a 2 ciclos de aquecimento e resfriamento. Entre os dois ciclos, as amostras foram retiradas do dilatômetro, seus comprimentos foram medidos novamente, e elas foram colocadas de volta no equipamento. Dois motivos justificam a realização de 2 ciclos: primeiramente, o comprimento de cada amostra teve uma redução significativa após o primeiro ciclo, indicando que a mudança nas suas dimensões não se deveu apenas a seu CET; em segundo lugar, as curvas obtidas pelos dois ciclos diferiram muito entre si. Vale ressaltar que não houve alteração nas dimensões da seção transversal nem na massa das amostras, significando que houve aumento nas suas massas específicas.

Uma possível explicação para esse fenômeno de densificação durante o primeiro ciclo está descrito a seguir. Quando o compósito foi injetado no molde, ele sofreu um resfriamento muito rápido e turbulento, possivelmente levando a um baixo grau de cristalinidade. Ao ser aquecido a uma taxa relativamente lenta em um ambiente controlado e não turbulento (dentro do dilatômetro), suas cadeias poliméricas tiveram condições de se organizar e se “assentar” melhor, levando a um acréscimo na cristalinidade do compósito e, conseqüentemente, a um aumento na sua densidade.

Seguindo-se essa lógica, não seria necessária a realização de um terceiro ciclo, já que não seria mais preciso “consertar” a desorganização causada pela etapa de microextrusão e microinjeção. Essa constatação é apoiada pelo fato de que praticamente não houve variação entre os comprimentos das amostras antes e depois do segundo ciclo.

Pelos motivos acima, apenas os valores de CET obtidos no segundo ciclo de aquecimento serão apresentados neste trabalho. A seguinte programação foi utilizada nas análises (em ambos os ciclos):

- Temperatura inicial: **25°C**
- Aquecimento: **até 100°C** a uma taxa de **4°C/min**
- Resfriamento: **até 30°C** a uma taxa de **2°C/min**
- Resolução de captura de dados: 40 pontos/°C

Os dados fornecidos pelo equipamento são os valores de  $\frac{V-V_0}{V_0}$  em função da temperatura. Portanto, para processar os dados, foi somado 1 a esses valores e, em seguida, tomou-se o logaritmo neperiano, obtendo-se os valores de  $\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ . De acordo com a eq. (2.3) (reproduzida abaixo), que considera que o CET ( $\alpha$ ) seja constante, esses valores teriam uma relação linear com a temperatura. Dessa forma, realizou-se uma regressão linear da curva  $\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$  em função de T para se obter uma reta cujo coeficiente linear seria o CET do material.

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \alpha(T - T_0) \quad (2.3)$$

No entanto, a temperatura inicial dos ensaios diferiram entre si, já que, para algumas amostras, o equipamento não havia ainda alcançado a temperatura ambiente antes do início da análise. Para padronizar os resultados, todos os valores de CET foram calculados para a mesma faixa de temperaturas (i.e. foram considerados apenas os pontos em que todas as amostras foram analisadas). Desta forma, a faixa de temperaturas utilizada para a regressão linear foi de 33,5°C a 99°C para todas as amostras.

### 3.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Pyris 1, do fabricante Perkin-Elmer, com o objetivo de se obter duas propriedades das amostras. A primeira é a temperatura de decomposição, representada pela queda brusca na massa do material. A segunda é a fração mássica da carga no compósito, que pode ser estimada de forma semiquantitativa pela porcentagem da massa inicial restante ao final do ensaio, já que a carga cerâmica não se decompõe nem evapora na faixa de temperatura utilizada.

As amostras investigadas por esse processo foram as que não foram submetidas à pré-mistura (Séries S0, S0.5, S2, S4 e S10). Analisaram-se três amostras da Série S0.5, duas de cada uma das outras séries de compósitos e uma

amostra de PEAD puro (Série S0). A massa de todas as amostras foi de  $21 \pm 2$ mg. Elas foram cortadas a partir das regiões superior e inferior dos corpos de prova moldados na microinjetora. Foi utilizado um cadinho de platina. As condições de análise foram as seguintes:

- Atmosfera: Nitrogênio
- Fluxo de gás: 20mL/min
- Perfil de temperatura:
  - Temperatura inicial: **30°C**
  - Isoterma: **30°C durante 1 min**
  - Aquecimento: **até 800°C** a uma taxa de **10°C/min**
  - Resfriamento: **até 50°C** a uma taxa de **50°C/min**
  - Isoterma: **50°C durante 10 min**

#### **3.4.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Análises por DSC foram realizadas apenas nas amostras de PEAD Puro que não foram sujeitas à etapa de microextrusão e microinjeção (PEAD como recebido, V0-pré e A0-pré). O primeiro objetivo desses ensaios foi verificar se o polietileno sofreu alguma mudança estrutural durante os processos de pré-mistura, a qual poderia ser indicada pela presença de picos adicionais ou por uma grande variação no pico de fusão nas curvas referentes às amostras pré-misturadas. Além disso, visou-se a calcular o grau de cristalinidade e a entalpia de fusão das amostras a partir do pico referente a esta transformação de fase.

Para a determinação da temperatura de fusão, foi considerado o ponto onde o pico começa a se formar. Já a entalpia de fusão foi calculada diretamente pelo programa Pyris a partir da área do pico.

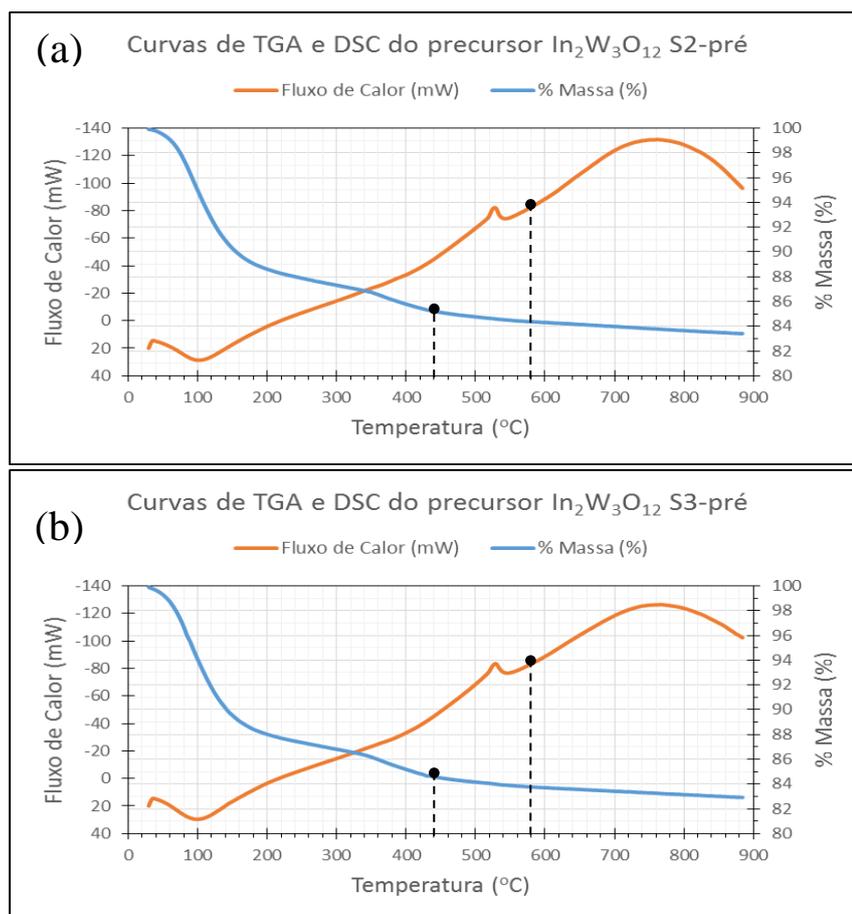
O equipamento utilizado foi um analisador térmico simultâneo (STA) modelo STA-6000, do fabricante Perkin-Elmer. As amostras foram inseridas no equipamento dentro de um porta-amostra de alumina, e foram aquecidas de 30°C a 250°C a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo de Nitrogênio de 20mL/min.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização do Precursor e das Nanopartículas de $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

#### 4.1.1. Caracterização do Precursor por Análise Térmica Simultânea (STA)

Dentre os precursores, as amostras S2-pré e S3-pré foram analisadas por STA afim de se obter os parâmetros que seriam utilizados na calcinação. As curvas referentes às análises estão apresentadas na Figura 4.1.



**Figura 4.1** – Curvas de TGA (azul) e DSC (vermelho) das amostras (a) S2-pré e (b) S3-pré, obtidas por Análise Térmica Simultânea (STA). As linhas tracejadas indicam as temperaturas usadas como patamares na calcinação dos precursores.

Em ambos os gráficos da Figura 4.1, a linha tracejada da esquerda, a 440°C, representa o primeiro patamar utilizado na calcinação dos precursores. Essa temperatura foi selecionada pelo fato de não haver mais uma queda significativa na massa da amostra a partir desse ponto. É possível observar nas curvas de TGA apresentadas na figura que a amostra sofre uma grande redução na sua massa até aproximadamente 440°C ( $\approx 15\%$ ) e quase nenhuma entre esta temperatura e 900°C ( $\approx 1,5\%$  da massa inicial). A grande queda inicial representa a evaporação e liberação de água, grupos hidroxílicos e nitratos que se mantiveram nos precursores após a coprecipitação. Para maximizar a saída desses grupos voláteis, a calcinação das amostras se iniciou com aquecimento a uma taxa lenta (10°C/min) até 440°C, e essa temperatura foi mantida por um longo período de tempo (3h).

Já em relação às curvas de DSC apresentadas na Figura 4.1, observa-se, em ambos os gráficos, a presença de um pico exotérmico a aproximadamente 530°C, que representa o processo de cristalização do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . Esta transformação é exotérmica porque ela é caracterizada pela ordenação de longo alcance dos átomos, o que ocorre através da criação de ligações interatômicas. Como estas possuem energia potencial negativa, a energia interna do material é reduzida, levando à liberação de calor [3]. Essa temperatura está próxima aos valores encontrados por Koseva *et al* [16] (vide Tabela 2.5).

A informação sobre a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  foi utilizada para a definição do segundo patamar da calcinação, cujo objetivo foi promover a cristalização do composto. Para garantir a ocorrência desse processo, as amostras foram aquecidas até uma temperatura acima do que a  $T_c$ . No entanto, como se visava a obter partículas nanométricas, era preciso evitar o crescimento dos grãos, levando às exigências de não se submeter o material a temperaturas muito elevadas nem mantê-lo muito tempo acima da  $T_c$ , eventos que aumentariam a taxa de crescimento de grão [3]. Desta forma, a segunda etapa da calcinação foi caracterizada pelo aquecimento rápido das amostras (50°C/min) de 440°C até 580°C – uma temperatura aproximadamente 25°C acima do final do pico de cristalização, para garantir a completa cristalização e evitar o crescimento dos grãos – seguido por uma isoterma de curta duração nesta última temperatura (20min). A linha tracejada da direita nos gráficos da figura indica a temperatura utilizada no

segundo patamar da calcinação e facilita a comparação visual entre esta e o pico de cristalização.

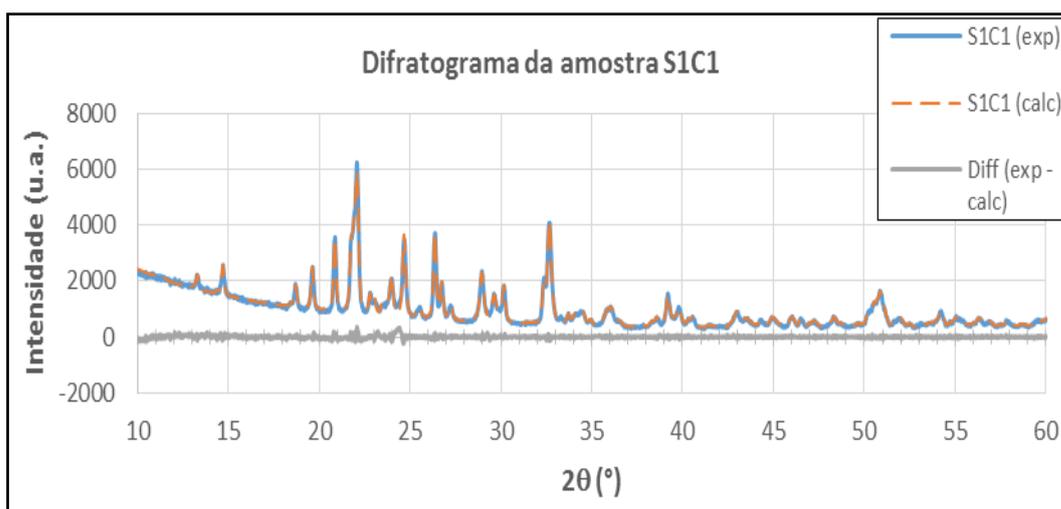
Como todos os precursores foram sintetizados seguindo o mesmo procedimento, não foi necessário realizar STA em todas as amostras. O fato de as duas que foram analisadas apresentarem gráficos quase idênticos (comparação entre os itens (a) e (b) da Figura 4.1) apoia essa afirmação. Portanto, os parâmetros de calcinação descritos acima foram utilizados em todas as amostras.

## 4.1.2. Caracterização das Nanopartículas

### 4.1.2.1. Difração de Raios-X

#### 4.1.2.1.1. DRX à temperatura ambiente

Todas as amostras calcinadas foram analisadas por DRX afim de se confirmar que se obteve material monofásico de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e de se determinar qual foi a estrutura formada. A Figura 4.2 apresenta o difratograma de S1C1 bem como a curva calculada pelo método Le Bail a partir do programa TOPAS 4.2. Os difratogramas das outras amostras são muito parecidos com o apresentado.



**Figura 4.2** – Difratograma da amostra S1C1, mostrando as curvas experimental (azul sólida) e calculada (laranja tracejada) e a diferença entre elas (cinza sólida).

Utilizando-se o TOPAS 4.2, determinou-se que todos os difratogramas correspondem a uma estrutura cristalina monofásica de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  monoclinico (grupo espacial  $P2_1/a$ ), o que está de acordo com a literatura [16, 22, 23, 27]. Foi também confirmado que todas as amostras possuem cristalitos nanométricos. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros de rede e os volumes de célula unitária calculadas para as cinco amostras, bem como os parâmetros e volumes reportados por outros autores. Está ainda apresentado o tamanho médio de cristalito (TMC) de cada amostra fabricada neste trabalho.

**Tabela 4.1** – Parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $\beta$ ) e volume da célula unitária ( $V$ ) das amostras de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  sintetizadas neste trabalho (S1C1 a S5C1) e valores publicados em outros trabalhos, e tamanho médio de cristalito (TMC) das amostras fabricadas neste trabalho.

Amostra / Ref.	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	TMC (nm)
S1C1	16.362	9.640	19.033	125.30	2449.99	98.2
S2C1	16.352	9.639	19.027	125.33	2446.73	89.8
S3C1	16.364	9.648	19.051	125.31	2454.47	78.8
S4C1	16.347	9.641	19.036	125.30	2448.58	73.9
S5C1	16.424	9.692	19.164	124.31	2519.9 <sup>1</sup>	66.6
[19]	16.359	9.632	19.006	125.30	2444.2	-
[22]	16.406	9.663	19.099	125.411	2467.7 <sup>2</sup>	-
[23]	16.365	9.621	19.016	125.35	2442.0 <sup>2</sup>	-
[16]	16.375	9.638	19.039	125.31	2452.15	-
[27]	16.403	9.630	19.020	125.53	2445.1	-
[29]	16.369	9.647	19.045	-	-	-

<sup>1</sup> Este volume não foi retirado diretamente do TOPAS, mas foi calculado pelo produto entre  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $\text{sen}(\beta)$ .

<sup>2</sup> Estes volumes não foram informados pelos autores, então também foram calculados pelo produto entre  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $\text{sen}(\beta)$ .

Pode-se observar que os parâmetros de rede e volumes unitários apresentados na tabela estão bastante próximos, indicando uma boa concordância entre os dados encontrados neste trabalho e os da literatura. Apenas a amostra S5C1 apresenta valores um pouco mais distantes dos outros; no entanto, ela também possui a estrutura cristalina correta.

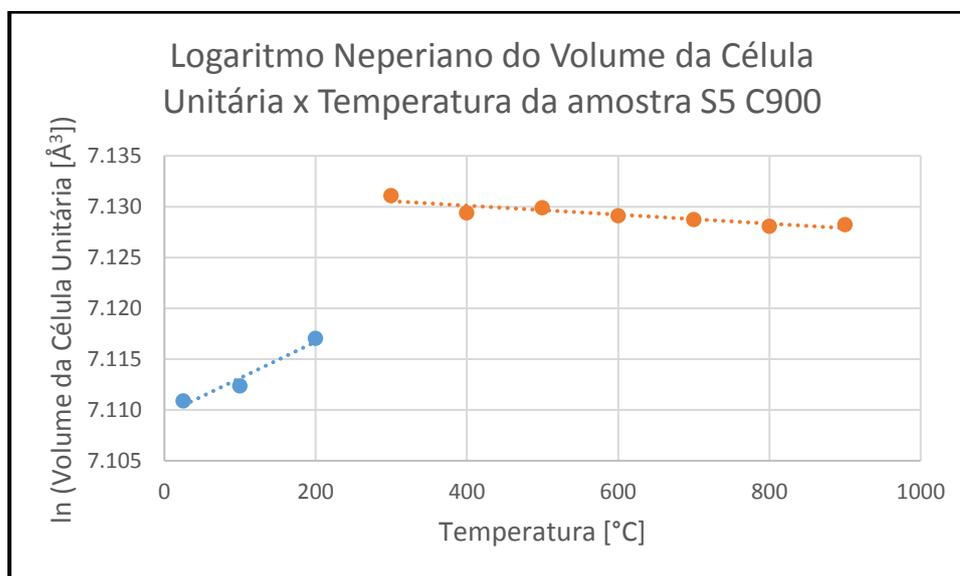
#### 4.1.2.1.2. DRX *in situ* com temperatura variável

A análise por DRX *in situ* com temperatura variável da amostra S5 C900 permitiu o cálculo do CET volumétrico intrínseco do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  nas suas fases monoclinica e ortorrômbica. Os valores foram divididos por três para se obter o CET linear do material. O resultado encontrado para a fase monoclinica foi de  $\alpha_l \approx +11,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Não há relatos na literatura sobre o CET intrínseco dessa fase. Todos os valores já reportados foram obtidos por dilatometria, e estão próximos ao encontrado neste trabalho (vide Tabela 2.2):  $+10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [17];  $+16,51 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [29]; e  $+20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [23].

Para a fase ortorrômbica, encontrou-se um CET linear para o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  de  $\alpha_l = -1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Esse valor se difere do valor reportado por Baiz *et al* (2012) de  $\alpha_l = +3,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [27], que é único valor publicado até a presente data para o CET intrínseco do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  na sua fase ortorrômbica. Os valores de CET encontrados neste trabalho para cada direção cristalográfica também são menores do que os apresentados por aqueles autores:  $\alpha_a = -4,9 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_b = +3,1 \times 10^{-6}$  e  $\alpha_c = -2,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (neste trabalho); contra  $\alpha_a = -3,1 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_b = +11 \times 10^{-6}$  e  $\alpha_c = +1,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [27]. No entanto, gráficos publicados por Romao *et al* (Figura 2.6) demonstram a relação de dependência entre o CET de vários tungstatos e molibdatos da família  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ) e o tamanho do cátion  $\text{A}^{3+}$  [20]. De acordo com o padrão estabelecido, a fase ortorrômbica do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  teria um CET muito próximo ao do  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , que é de  $-1,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [33], muito próximo ao valor de  $-1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  encontrado neste trabalho. Portanto, apesar de serem muito diferentes dos valores reportados por Baiz *et al*, há forte motivo para se confiar que os resultados alcançados nesta pesquisa estão corretos.

A Figura 4.3 apresenta os valores de volume de célula unitária da amostra S5 C900 em função da temperatura. Percebe-se claramente que o volume aumenta da temperatura ambiente até  $200^\circ\text{C}$  (fase monoclinica), sobe repentinamente entre  $200$  e  $300^\circ\text{C}$  e decresce até  $900^\circ\text{C}$  (fase ortorrômbica). O aumento repentino no volume é indicativo da transformação de fase da estrutura monoclinica, que é mais densa, para a estrutura ortorrômbica. A descontinuidade significa que a transformação é de primeira ordem. Todos os relatos encontrados na literatura quanto à temperatura

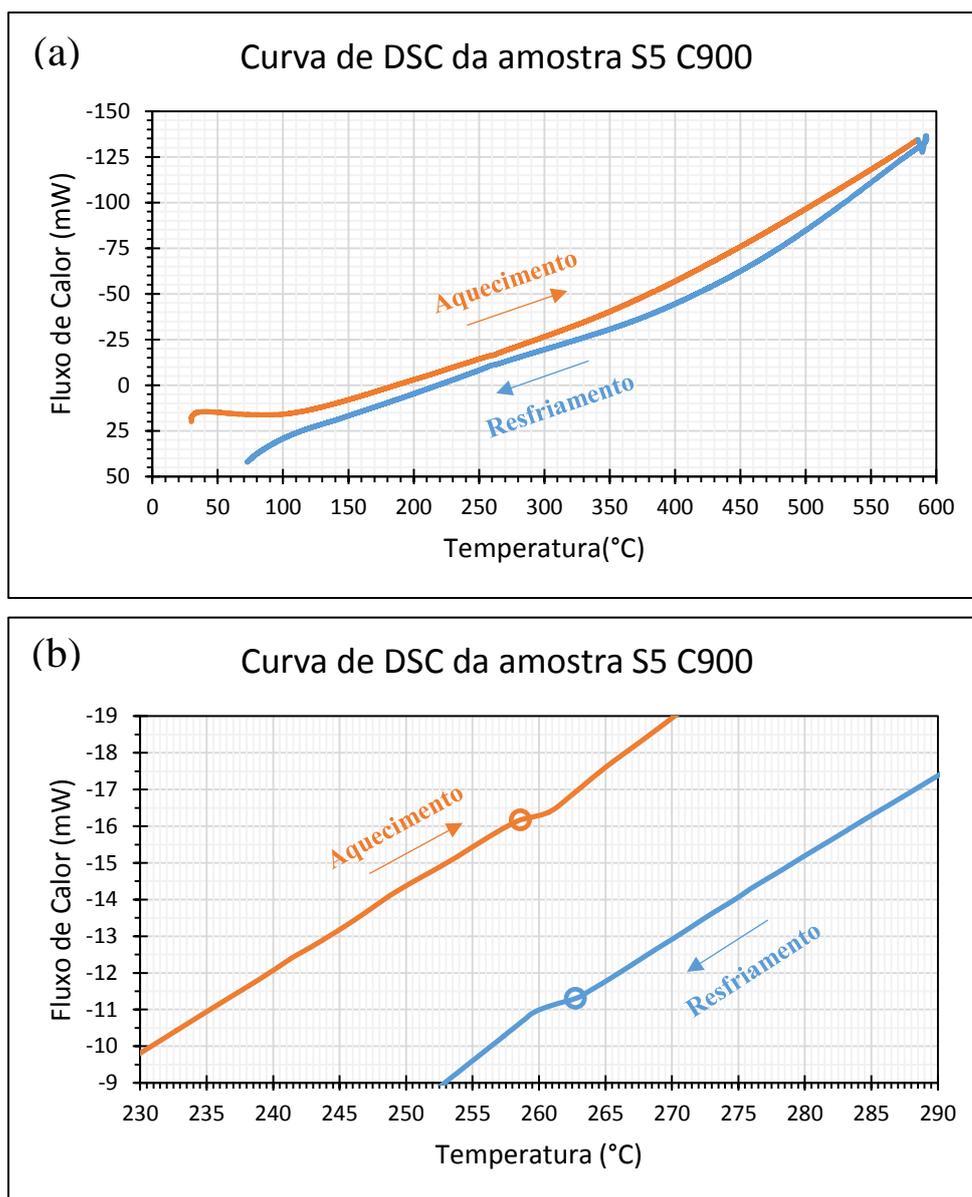
de transformação de fase estão de acordo com a faixa estabelecida por essa análise [16, 19, 21, 22, 23, 24, 27, 29].



**Figura 4.3** – Gráfico do logaritmo neperiano do volume de célula unitária em função da temperatura para a amostra S5 C900, obtido por DRX *in situ* com temperatura variável. Os três pontos azuis à esquerda representam a fase monoclínica; os sete pontos vermelhos à direita representam a fase ortorrômbica. As retas pontilhadas são as aproximações lineares para os pontos experimentais.

#### 4.1.2.2. Análise Térmica Simultânea (STA)

A Figura 4.4, abaixo, apresenta as curvas de DSC de aquecimento e de resfriamento obtidas para a amostra S5C1 C900, calcinada a 900°C por 3h. Nota-se a presença de um pico endotérmico a um pouco mais de 250°C no aquecimento e um pico exotérmico a quase a mesma temperatura no resfriamento. Esses picos representam a transformação de fase da fase monoclínica (baixa temperatura) para a ortorrômbica (alta temperatura). Como explicado na Seção 2.3.2, ocorre, durante essa transformação, a quebra de ligações fracas entre átomos de oxigênio, aumentando a entalpia do material. Portanto, essa transformação é, de fato, endotérmica.



**Figura 4.4** – Curva de DSC da amostra S5 C900: (a) curva completa; (b) ampliação da região que contém os picos de transição de fase. As linhas superiores representam o aquecimento, e as inferiores, o resfriamento. Os círculos indicam os pontos que foram considerados para a determinação da temperatura de transição de fase. Eixo horizontal: temperatura; eixo vertical: fluxo de calor.

Utilizando-se o Pyris, calcularam-se a temperatura e a entalpia de transição de fase para o aquecimento. A temperatura de transição de fase obtida foi de 259°C no aquecimento e de 263°C no resfriamento. Ela está muito próxima aos valores reportados na literatura, todos entre 242 e 252°C, como mostra a Tabela 2.4 [16, 19, 21, 22, 23, 24, 29]. Foi encontrada uma entalpia de transição de  $\approx 0,19$  kJ/mol,

que difere muito do valor publicado por Sivasubramanian *et al*, também obtido por DSC, de 1,22 kJ/mol [23].

## 4.2.

### Caracterização do PEAD e dos Compósitos de PEAD/ $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

#### 4.2.1.

##### Ensaio de Tração

A partir dos ensaios de tração, obtiveram-se as curvas tensão-deformação ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) dos corpos de prova. Essas curvas possibilitaram o cálculo de propriedades mecânicas das amostras. Dado que a maioria das aplicações para materiais poliméricos se dá dentro do regime elástico, as propriedades extraídas foram o limite de escoamento ( $\sigma_y$ ), o módulo de elasticidade (E) e a deformação no escoamento ( $\epsilon_y$ ).

A Tabela 4.2 apresenta os valores médios e os desvios padrão do limite de escoamento, do módulo de elasticidade e da deformação no escoamento de cada série. Já a Tabela 4.3 mostra as variações percentuais de cada série em relação à Série S0 (PEAD Puro sem pré-mistura) para as mesmas grandezas. Mais adiante, serão apresentados gráficos para facilitar a comparação entre os diferentes materiais de forma visual (Figura 4.5 e Figura 4.6).

**Tabela 4.2** – Média e desvio padrão das propriedades mecânicas de cada série: Limite de Escoamento ( $\sigma_y$ ), Módulo de Elasticidade (E) e Deformação no Escoamento ( $\epsilon_y$ ). Os valores estão apresentados como Média  $\pm$  Desvio Padrão.

Limite de Escoamento ( $\sigma_y$ ) [MPa]		Série S	Série V	Série A
		Sem Pré-Mistura	Vibração	Autoclave
Série 0	PEAD Puro	24.33 $\pm$ 0.34	---	---
Série 0,5	0,5%	26.77 $\pm$ 0.51	24.64 $\pm$ 0.61	25.05 $\pm$ 0.52
Série 2	2%	26.59 $\pm$ 0.37	28.05 $\pm$ 0.72	28.49 $\pm$ 0.19
Série 4	4%	25.81 $\pm$ 0.56	26.13 $\pm$ 0.58	27.84 $\pm$ 0.35
Série 10	10%	25.69 $\pm$ 0.45	28.57 $\pm$ 0.29	---
Módulo de Elasticidade (E) [MPa]		Série S	Série V	Série A
		Sem Pré-Mistura	Vibração	Autoclave
Série 0	PEAD Puro	292.88 $\pm$ 21.29	---	---
Série 0,5	0,5%	354.56 $\pm$ 25.41	352.62 $\pm$ 13.45	341.85 $\pm$ 33.77
Série 2	2%	358.25 $\pm$ 26.80	352.81 $\pm$ 47.17	375.41 $\pm$ 9.35
Série 4	4%	364.85 $\pm$ 22.23	408.62 $\pm$ 46.58	385.77 $\pm$ 8.19
Série 10	10%	327.37 $\pm$ 29.45	425.93 $\pm$ 20.22	---
Deformação no Escoamento ( $\epsilon_y$ )		Série S	Série V	Série A
		Sem Pré-Mistura	Vibração	Autoclave
Série 0	PEAD Puro	14.8% $\pm$ 0.5%	---	---
Série 0,5	0,5%	13.7% $\pm$ 0.5%	13.9% $\pm$ 0.9%	13.6% $\pm$ 0.5%
Série 2	2%	13.7% $\pm$ 0.3%	14.3% $\pm$ 1.5%	13.0% $\pm$ 0.3%
Série 4	4%	13.6% $\pm$ 0.3%	12.9% $\pm$ 0.5%	12.7% $\pm$ 0.4%
Série 10	10%	14.2% $\pm$ 0.5%	12.7% $\pm$ 0.3%	---

**Tabela 4.3** – Variação percentual das propriedades mecânicas de cada série em relação às da Série S0 (PEAD Puro sem pré-mistura).

Limite de Escoamento ( $\sigma_y$ ) [MPa]		Série S	Série V	Série A
		Sem Pré-Mistura	Moinho	Autoclave
Série 0	PEAD Puro	0%	---	---
Série 0.5	0,5%	+10%	+1%	+3%
Série 2	2%	+9%	+15%	+17%
Série 4	4%	+6%	+7%	+14%
Série 10	10%	+6%	+17%	---
Módulo de Elasticidade (E) [MPa]		Série S	Série V	Série A
		Sem Pré-Mistura	Moinho	Autoclave
Série 0	PEAD Puro	0%	---	---
Série 0.5	0,5%	+21%	+20%	+17%
Série 2	2%	+22%	+20%	+28%
Série 4	4%	+25%	+40%	+32%
Série 10	10%	+12%	+45%	---
Deformação no Escoamento ( $\epsilon_y$ )		Série S	Série V	Série A
		Sem Pré-Mistura	Moinho	Autoclave
Série 0	PEAD Puro	0%	---	---
Série 0.5	0,5%	-8%	-7%	-9%
Série 2	2%	-8%	-3%	-12%
Série 4	4%	-9%	-13%	-14%
Série 10	10%	-4%	-15%	---

É possível ver na Tabela 4.3 que houve um aumento significativo no módulo de elasticidade de todas as amostras em relação ao PEAD puro sem pré-mistura (Série S0). Todas as séries apresentaram melhora superior a 10%, e o acréscimo chegou a 40% e 45% nos compósitos pré-misturados por vibração com 4%p e 10%p de carga (Séries V4 e V10), respectivamente. Os compósitos que apresentaram os maiores valores de módulo de elasticidade foram os das Séries V10, V4, A4 e A2, com 45, 40, 32 e 28% de aumento em relação ao PEAD puro sem pré-mistura (Série S0), respectivamente.

Todas os compósitos também apresentaram aumento no limite de escoamento em relação ao material de referência, como mostra a Tabela 4.3. No caso da Série V0.5, no entanto, o aumento foi estatisticamente insignificante, o que pode ser visto pelos valores de desvio padrão na Tabela 4.2 e pelas barras de erro na Figura 4.6. A Série A0.5 também teve apenas uma pequena variação (+3%). Os compósitos

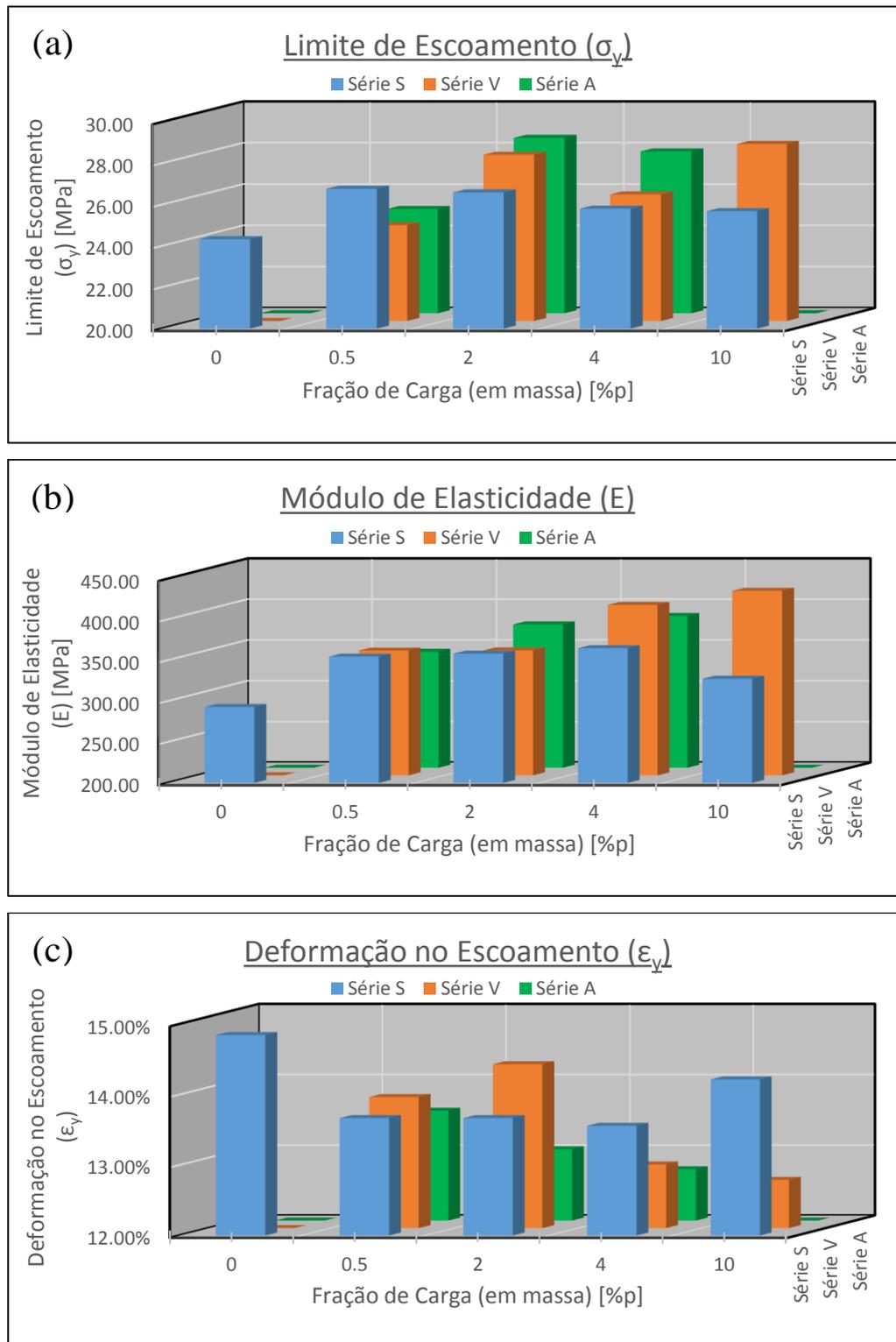
que apresentaram os maiores valores de limite de escoamento foram os das Séries V10, A2, V2 e A4, com 17, 17, 15 e 14% de aumento em relação ao PEAD puro sem pré-mistura (Série S0), respectivamente.

Por outro lado, todas as séries tiveram um decréscimo na deformação máxima antes do escoamento. As maiores quedas foram exatamente nas amostras com maior rigidez (Séries V10, A4, V4 e A2, com decréscimos de 15, 14, 13 e 12%, respectivamente).

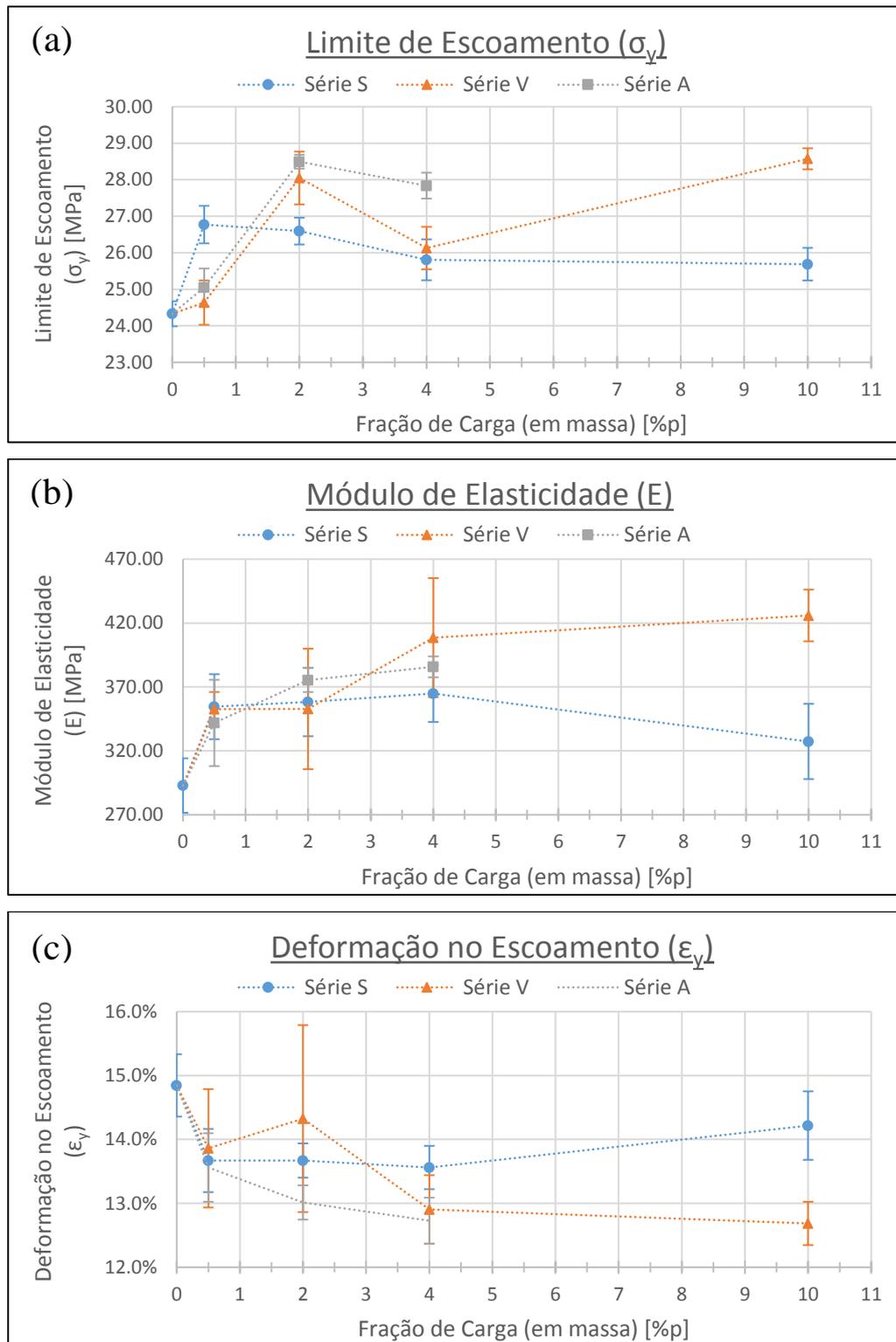
Essa análise preliminar sugere que: (a) a adição de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  em qualquer proporção entre 0,5 e 10%p tende a levar a um acréscimo nas propriedades mecânicas do PEAD no regime elástico (com poucas exceções, nas quais as propriedades são mantidas), mas a um decréscimo na deformação máxima antes do escoamento; (b) os métodos de pré-mistura empregados neste trabalho tendem a melhorar as propriedades elásticas dos compósitos para frações de carga entre 2 e 10%p; (c) os compósitos das Séries A2, A4 e V10 são os que têm os melhores desempenhos tanto em termos de limite de escoamento quanto em termos de módulo de elasticidade, enquanto os compósitos das Séries V2 e V4 apresentam desempenho excelente em relação a uma das duas propriedades ( $\sigma_y$  e  $E$ , respectivamente) e razoável em relação à outra; e (d) os materiais mais rígidos tendem a suportar uma deformação menor antes de escoar, mesmo que eles tenham alto limite de escoamento. É importante destacar que as hipóteses acima se baseiam apenas em uma análise preliminar da Tabela 4.3. Em particular, os desvios padrão relativos aos resultados ainda não foram levados em consideração. Uma análise mais detalhada se encontra depois da Figura 4.5 e da Figura 4.6.

As figuras abaixo representam graficamente os dados da Tabela 4.2. A Figura 4.5 permite uma fácil comparação entre as diferentes séries, através de um gráfico tridimensional de cada propriedade mecânica em função das duas variáveis estudadas neste trabalho: a fração mássica de carga e o método de pré-mistura utilizado. Nesse gráfico, o eixo da fração de carga não está em escala. É importante notar que os desvios padrão não estão representados.

Já a Figura 4.6 apresenta um gráfico de cada propriedade mecânica em função da fração mássica de carga. As barras de erro indicam a faixa de um desvio padrão acima e abaixo da média. As linhas pontilhadas servem como um guia visual para se acompanhar a tendência de cada método de pré-mistura em função da fração de carga. Todas as linhas iniciam na Série S0, já que esta é a referência.



**Figura 4.5** – Gráfico em barras tridimensional *da propriedade mecânica* (a) Limite de Escoamento; (b) Módulo de Elasticidade; e (c) Deformação no Escoamento *em função da fração mássica de carga no compósito* (da esquerda para a direita: 0; 0,5; 2; 4; e 10%p) *e do método de pré-mistura* (de frente para trás: sem pré-mistura (S), por vibração (V) e na autoclave (A)). O eixo da fração de carga não está em escala.



**Figura 4.6** – Gráfico da propriedade mecânica (a) Limite de Escoamento; (b) Módulo de Elasticidade; e (c) Deformação no Escoamento em função da fração mássica de carga. As barras verticais delimitam a faixa de um desvio padrão acima e abaixo da média. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais.

A Figura 4.5 mostra claramente as hipóteses feitas na discussão acima, reformuladas em seguida: (1) todas as séries apresentam nítida melhora no módulo de elasticidade e todas exceto V0.5 e A0.5 também apresentam clara melhora no limite de escoamento; (2) todas as séries apresentam decréscimo na deformação no escoamento; (3) os compósitos das Séries V10, V2, A2 e A4 se destacam em relação às outras no limite de escoamento; (4) as Séries V10, V4, A2 e A4 se destacam em relação às outras no módulo de elasticidade, em especial as primeiras duas; e (5) para as frações de carga de 2, 4 e 10%p, há uma tendência, mesmo que em alguns casos ela seja leve, de aumento nas propriedades nas séries fabricadas por pré-mistura (Séries V e A) em relação às séries sem pré-mistura (Séries S).

Será apresentada agora uma análise mais detalhada na qual serão comparados entre si os resultados de cada fração de carga e de cada tipo de pré-mistura.

#### 4.2.1.1. Limite de Escoamento ( $\sigma_y$ )

Primeiramente, será analisado o limite de escoamento ( $\sigma_y$ ):

- Séries S (sem pré-mistura):  
Há um aumento nítido da Série S0 para as Séries S0.5 e S2, que apresentam valores equivalentes. Em seguida, há um decréscimo com a adição de mais reforço, já que as Séries S4 e S10 apresentam valores menores do que aqueles, mas ainda nitidamente maiores do que S0.  
**(S0.5≈S2 > S4≈S10 > S0)**
- Séries V (pré-mistura por vibração):  
V0.5 não apresenta melhora nessa propriedade, mas todos os compósitos com quantidades maiores de carga apresentam.  $\sigma_y$  aumenta muito em V2, cai um pouco em V4 e aumenta de novo em V10. Os dois maiores valores, V2 e V10, podem ser considerados equivalentes por causa do desvio padrão relativamente grande entre as amostras da Série V2.  
**(V10≈V2 > V4 > V0.5≈S0)**
- Séries A (pré-mistura na autoclave):  
De forma semelhante às Séries V, as séries pré-misturadas na autoclave não apresentaram quase nenhuma melhora com 0,5%p de

carga (embora tenha havido um pequeno aumento neste caso), uma grande melhora com 2%p e um leve decréscimo em relação a esta para os compósitos com 4%p de carga. Não foram fabricados compósitos com 10%p de reforço.

**(A2  $\approx$  A4 > A0.5  $\approx$  S0)**

- Comparações entre os métodos de pré-mistura:
  - Com 0,5%p de carga, os dois métodos de pré-mistura são equivalentes e piores do que os compósitos sem pré-mistura:  
**S0.5 > V0.5  $\approx$  A0.5;**
  - Com 2%p de carga, os dois métodos de pré-mistura continuam equivalentes, mas melhores do que os sem pré-mistura:  
**V2  $\approx$  A2 > S2;**
  - Com 4%p de carga, apenas a Série V apresenta queda, então a pré-mistura na autoclave tem melhores resultados do que a por vibração, que é equivalente aos compósitos sem pré-mistura:  
**A4 > V4  $\approx$  S4;**
  - Com 10%p de carga, a pré-mistura por vibração é muito superior aos compósitos sem pré-mistura: **V10 > S10.**
  - Conclusão: De forma geral, as pré-misturas pioraram o limite de escoamento para 0,5%p de reforço mas melhoraram as propriedades para 2, 4 e 10%p de carga. As tendências indicam que a pré-mistura na autoclave também apresentaria excelentes resultados com 10%p de carga.

#### 4.2.1.2. Módulo de Elasticidade (E)

A seguir, será feita uma análise em relação aos módulos de elasticidade (E):

- Séries S (sem pré-mistura):  
Os compósitos com 0,5; 2 e 4%p de carga apresentam E maiores do que o PEAD puro e equivalentes entre si. Já os compósitos com 10%p de reforço apresentam resultados piores do que os outros compósitos mas também melhores do que o PEAD puro. A queda no módulo de elasticidade quando a fração de carga é aumentada para 10%p era de

se esperar, levando-se em consideração a afirmação feita por Dubois [8] de que uma das condições para se obter um nanocompósito com propriedades extraordinárias é que a fração de nanocarga seja, de forma geral, de no máximo 5%p. Essa afirmação pode ser explicada pelo fato de que uma quantidade muito alta de partículas diminui a probabilidade de elas se dispersarem como nanocargas, pois favorece a sua aglomeração.

**(S0.5≈S2≈S4 > S10 > S0)**

- Séries V (pré-mistura por vibração):

Todos os compósitos apresentam E muito superior ao da Série S0, e há uma tendência de crescimento dessa propriedade com o aumento na fração de carga. As Séries V0.5 e V2 apresentam resultados equivalentes entre si, e o mesmo ocorre entre as Séries V4 e V10.

**(V10≈V4 > V2≈V0.5 > S0)**

- Séries A (pré-mistura na autoclave):

De forma análoga às Séries V, todos os compósitos das Séries A apresentam E muito maiores do que o da Série S0, e há uma tendência de acréscimo nessa propriedade com o aumento na fração de carga. Neste caso, no entanto, os resultados das Séries A4 e A2 podem ser considerados equivalentes entre si e superiores, porém semelhantes, aos da Série A0.5.

**(A4≈A2 ≳ A0.5 > S0)**

- Comparações entre os métodos de pré-mistura:

- Com 0,5%p de carga, todos os métodos são equivalentes:

**S0.5≈V0.5≈A0.5;**

- Com 2%p de carga, a comparação a nível de significância estatística não é clara graficamente, devido principalmente ao enorme desvio padrão da Série V2. Pode-se considerar que a Série A2 apresente resultados um pouco superiores, embora semelhantes, a V2 e S2, que são equivalentes entre si:

**A2 ≳ V2≈S2;**

- Com 4%p de carga, a comparação estatística também não é clara graficamente, já que todas as barras de erro se sobrepõem. Pode-se considerar que os três métodos sejam

semelhantes mas que haja uma pequena melhora de S4 para A4 para V4:  $V4 \gtrsim A4 \gtrsim S4$ ;

- Com 10%p de carga, a pré-mistura por vibração é muito superior aos compósitos sem pré-mistura, da mesma forma que em relação aos limites de escoamento:  $V10 > S10$ .
- Conclusão: Para todas as frações de carga, os compósitos pré-misturados por vibração e na autoclave apresentaram módulos de elasticidade muito semelhantes entre si (embora com pequenas diferenças) e maiores ou iguais aos dos compósitos sem pré-mistura. Os compósitos pré-misturados tendem a ter E crescente com a fração de carga, enquanto que os fabricados sem pré-mistura apresentaram E constante para baixas proporções de reforço e menor para uma fração de 10%p. As tendências indicam que a pré-mistura na autoclave apresentaria excelentes resultados para 10%p de carga.

#### 4.2.1.3. Deformação no Escoamento ( $\epsilon_y$ )

Por último, segue uma análise resumida das deformações no escoamento. Como era de se esperar, o aumento na rigidez dos compósitos diminuiu a sua capacidade máxima de deformar antes de ocorrer o escoamento [3]. Mais especificamente, pode-se ver abaixo que a sequência dos valores de  $\epsilon_y$  dentro de cada série é exatamente o inverso da sequência dos valores de E (com uma leve diferença no caso de V2 em relação a equivalências estatísticas por causa do seu enorme desvio padrão).

- Séries S:  $S0 > S10 > S0.5 \approx S2 \approx S4$
- Séries V:  $S0 > V0.5 > V4 \approx V10$ , mas  $S0 \approx V2 \approx V0.5$
- Séries A:  $S0 > A0.5 > A2 \approx A4$
- Comparações entre os métodos de pré-mistura:
  - 0,5%p de carga:  $S0.5 \approx V0.5 \approx A0.5$
  - 2%p de carga:  $S2 \approx V2 > A2$
  - 4%p de carga:  $S4 > V4 \approx A4$
  - 10%p de carga:  $S10 > V10$

- Conclusão: A comparação entre os métodos de pré-mistura para cada fração de carga também apresenta uma relação com tendência inversa à dos limites de escoamento e dos módulos de elasticidade. Os padrões indicam que a pré-mistura na autoclave apresentaria baixos valores de deformação no escoamento para uma fração de carga de 10%p.

#### 4.2.1.4. Conclusões quanto às propriedades mecânicas

Em suma, o comportamento mecânico no regime elástico de todos os materiais fabricadas pode ser resumido de forma clara e sucinta da seguinte maneira:

1. Em relação ao **Módulo de Elasticidade**, as Séries A e V sempre se mantêm ou crescem, e a Série S sempre se mantêm ou decresce, com o aumento da fração de carga.
2. Em relação ao **Limite de Escoamento**, ocorre o mesmo comportamento, com uma exceção: A e V decrescem de 2 para 4%p de carga, mas se mantêm muito acima de 0,5%p.
3. Em relação à **Deformação no Escoamento**, ocorre sempre o comportamento inverso ao do Módulo de Elasticidade.
4. Em relação a **eficácia das Pré-misturas**:
  - a. A e V sempre apresentam valores semelhantes, com apenas duas exceções:  $A4 > V4$  em  $\sigma_y$  e  $A2 < V2$  em  $\epsilon_y$ .
  - b. **Em  $\sigma_y$  e E**, A e V são sempre maiores ou iguais a S, com só uma exceção:  $A0.5, V0.5 < S0.5$  em  $\sigma_y$ .
  - c. **Em  $\epsilon_y$** , o comportamento é inverso, mas sem as exceções.

5. *Todos os compósitos têm Limite de Escoamento e Módulo de Elasticidade superiores ao PEAD Puro*, com aumentos de até 45% em E e 17% em  $\sigma_y$ , ambos para a Série V10.
  - a. Há uma exceção: V0.5  $\approx$  S0 para  $\sigma_y$ .
  
6. *Todos os compósitos têm Deformação no Escoamento inferiores ao PEAD Puro*.
  - a. Há uma exceção: V2  $\approx$  S0 para  $\epsilon_y$ .
  
7. De maneira geral, *os compósitos fabricados por pré-mistura com fração de carga de pelo menos 2%p apresentam as melhores propriedades mecânicas, com a Série V10 sendo a melhor de todas* (desconsiderando  $\epsilon_y$ ).
  
8. As Séries A2, V10 e A4 apresentam desvios padrão pequenos para todas as grandezas (em ordem crescente), o que é um bom indício de homogeneidade entre os corpos de prova fabricados nessas séries.

#### 4.2.2. Dilatometria

Os ensaios de dilatometria permitiram o cálculo do coeficiente de expansão térmica (CET) dos compósitos e do PEAD fabricados na microextrusora e na microinjetora. O processamento de dados e os cálculos foram realizados conforme descrito na Seção 3.4.2. Apesar do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  se apresentar na estrutura monoclinica à temperatura ambiente, tendo CET positivo, o seu CET é muito menor do que o do PEAD. Além disso, Soares *et al* [34] obtiveram uma redução de até 46% no CET do PEAD através da adição de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , que também tem estrutura monoclinica (e, portanto, CET positivo) à temperatura ambiente. Portanto, uma redução no CET do PEAD era esperada. A Tabela 4.4 e a Tabela 4.5 apresentam o CET de cada série e a variação percentual destes em relação ao da Série S0 (PEAD Puro sem pré-mistura), respectivamente. Os valores apresentados foram obtidos a partir do segundo ciclo de aquecimento de cada amostra. Os desvios padrão não estão indicados porque foram analisadas apenas uma ou duas amostras de cada série.

**Tabela 4.4** – Coeficientes de expansão térmica (CET's) dos compósitos e do PEAD Puro, obtidos a partir do segundo ciclo de aquecimento da análise por dilatométrica, entre 33,5 e 99°C. Os valores referentes às Séries S0.5, S2 e V2 são as médias entre as duas amostras analisadas.

CET [K <sup>-1</sup> ]		TIPO DE PRÉ-MISTURA		
		Sem Pré-mistura (S)	Vibração (V)	Autoclave (A)
FRAÇÃO DE CARGA (%p)	PEAD Puro	2.07E-04	-	-
	0,5	2.01E-04	1.97E-04	2.06E-04
	2	2.19E-04	1.97E-04	2.04E-04
	4	1.95E-04	1.98E-04	2.11E-04
	10	1.98E-04	2.04E-04	-

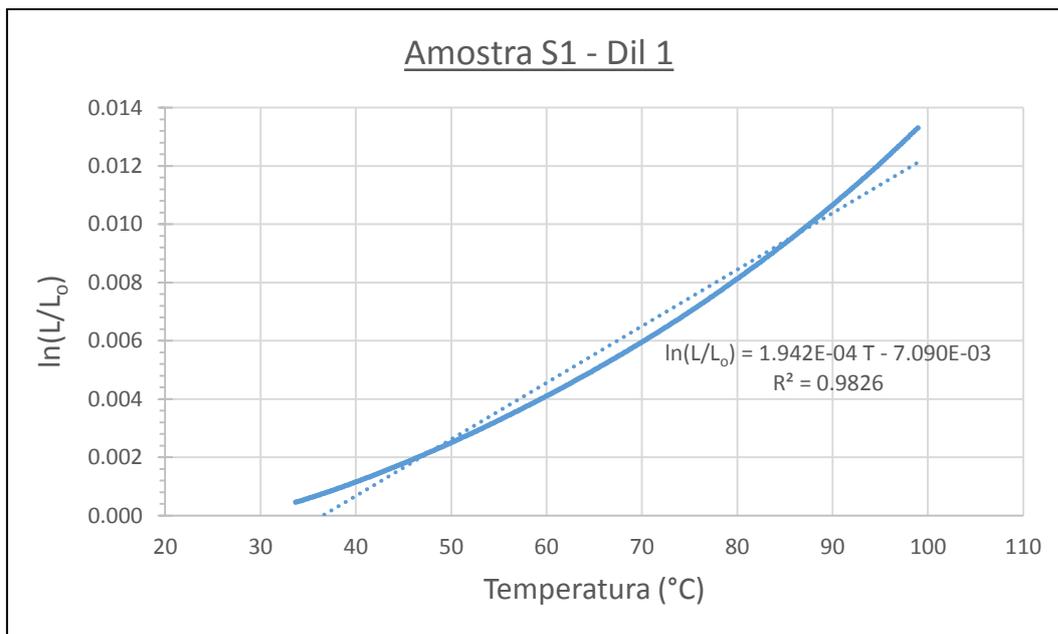
**Tabela 4.5** – Variação percentual dos coeficientes de expansão térmica (CET's) dos compósitos em relação ao da Série S0 (PEAD Puro sem pré-mistura).

CET [K <sup>-1</sup> ]		TIPO DE PRÉ-MISTURA		
		Sem Pré-mistura (S)	Vibração (V)	Autoclave (A)
FRAÇÃO DE CARGA (%p)	PEAD Puro	0%	-	-
	0,5	-3%	-5%	-1%
	2	+6%	-5%	-2%
	4	-6%	-5%	+2%
	10	-4%	-2%	-

Os valores indicam que, de forma geral, não houve uma grande redução no CET do PEAD através da adição de In<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Os compósitos fabricados sem pré-mistura (exceto os com 2%p de carga) e os processados por vibração apresentaram resultados melhores do que os que foram fabricados na autoclave. Não se observou um padrão em função da fração de carga dos compósitos. As maiores reduções obtidas foram de 6% para a Série S4 e de 5% para as Séries V0.5, V2 e V4 em

relação ao PEAD puro sem pré-mistura (Série S0). No entanto, as amostras das Séries S2 e A4 apresentaram aumentos de 6% e de 2%, respectivamente.

Um exemplo de curva obtida por dilatometria está apresentado na Figura 4.7. A amostra representada é a primeira amostra da Série S1 analisada por esse método (Amostra S1 – Dil 1). A curva, que foi obtida a partir do ciclo de aquecimento, está apresentada apenas entre as temperaturas de 33,5 e 99°C, e a regressão linear também foi realizada considerando apenas este intervalo.



**Figura 4.7** – Gráfico do logaritmo neperiano do comprimento relativo (em relação ao comprimento inicial) da amostra S1 – Dil 1 em função da Temperatura. Apenas a curva de aquecimento do segundo ciclo está apresentada. A curva contínua representa os pontos experimentais entre 33,5 e 99°C, e a reta pontilhada é a sua aproximação linear. A equação da reta também está indicada.

Observa-se que a curva experimental não é de fato uma reta, tendo curvatura positiva. Isso está de acordo com a afirmação feita na Seção 2.3.1 de que o CET de um material normalmente aumenta com a temperatura [3]. Portanto, a consideração de que o CET dos materiais fabricados seja constante e que, portanto, as curvas possam ser aproximadas por retas, leva a uma imprecisão nos resultados. De fato, o valor do CET calculado depende da faixa de temperaturas escolhida para se fazer a regressão linear. Levando-se em consideração esses erros, não se pode afirmar

que houve alteração significativa no coeficiente de expansão térmica linear do PEAD.

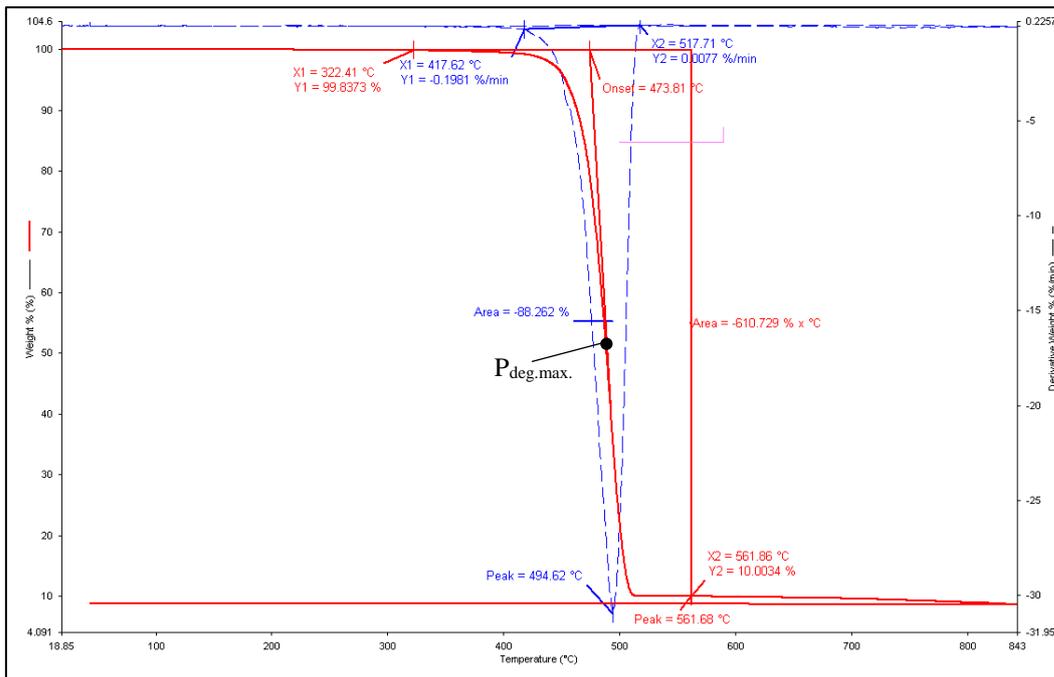
### 4.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises por TGA das séries que foram fabricadas sem pré-mistura foram realizadas para se verificar se houve incremento na estabilidade térmica dos compósitos em relação ao PEAD puro. O segundo objetivo desses ensaios foi determinar a fração de carga das amostras e comparar esses valores com as frações nominais e com as outras amostras da mesma série.

O curva de massa percentual em função da temperatura das amostras analisadas se inicia em 100% à temperatura ambiente e se mantém próxima a esse valor até sofrer uma queda brusca, que representa a degradação (portanto, a perda de massa) do polímero. A Figura 4.8 apresenta um exemplo de gráfico obtido por análise termogravimétrica (referente à amostra S4 – TGA 2), extraído diretamente do Pyris. A curva sólida vermelha representa exatamente a curva de TGA (massa percentual em função da temperatura), e a curva tracejada azul representa a primeira derivada da curva de TGA (DTGA). Os eixos da esquerda e da direita se referem às curvas de TGA (vermelha, massa percentual) e de DTGA (azul, derivada da massa percentual), respectivamente. A parte da curva de TGA horizontal próxima a 10% de massa cobrindo quase toda a faixa de temperaturas representa o resfriamento do material.

A estabilidade térmica do PEAD e dos compósitos foi medida através de duas grandezas obtidas a partir dos gráficos: a temperatura de *onset* e a temperatura de degradação máxima. A primeira é obtida da seguinte forma: (a) a partir de um ponto pouco antes do início da perda de massa, traça-se uma reta tangente à curva (portanto, horizontal); (b) a partir do ponto de maior taxa de degradação (i.e. o ponto com a inclinação mais negativa),  $P_{deg.max.}$ , traça-se uma reta tangente à curva; (c) a primeira coordenada da interseção das duas retas é definida como a temperatura de *onset*. De forma física, este valor pode ser interpretado da seguinte forma: se toda a degradação ocorresse a uma taxa igual à sua maior taxa real, então a temperatura de *onset* seria a temperatura na qual a degradação começaria para que o ponto de

degradação máxima ( $P_{deg.max.}$ ) ocorresse onde ele de fato ocorre (com a mesma temperatura de degradação máxima e a mesma perda percentual de massa).



**Figura 4.8** – Curvas de TGA e DTGA obtidas por análise termogravimétrica da amostra S4 – TGA 2. Curva vermelha (sólida): massa percentual em função da temperatura (TGA); curva azul (tracejada): derivada da curva de TGA (DTGA). Eixo horizontal: temperatura [°C]; eixo vertical da esquerda (associado à curva de TGA): massa percentual [%]; eixo vertical da direita (associado à curva de DTGA): derivada da massa percentual [%/min]. As marcações indicam os procedimentos utilizados para a obtenção das temperaturas de *onset* (em vermelho, sobre a curva de TGA) e de degradação máxima (em azul, sobre a curva de DTGA). O ponto  $P_{deg.max.}$  representa o ponto onde ocorre a maior taxa de perda de massa.

A obtenção do ponto de *onset* está exemplificada na Figura 4.8, onde se pode ver o ponto inicial selecionado pelo operador (indicado pelos valores de “X1” e “Y1”); a reta horizontal traçada a partir deste ponto (que se estende além do decréscimo da curva); o ponto de degradação máxima ( $P_{deg.max.}$ , identificado automaticamente pelo programa); a reta diagonal tangente à curva neste ponto (traçada automaticamente pelo programa); e o ponto de *onset* onde as duas retas se interceptam. Como  $P_{deg.max.}$  e a reta tangente à curva neste ponto são obtidos

diretamente pelo programa e não pelo usuário, há muito pouco erro associado ao método de obtenção da temperatura de *onset* para cada amostra.

Já a temperatura de degradação máxima pode ser facilmente identificada pelo pico (ponto de mínimo) na curva de DTGA (vide Figura 4.8), o qual representa o ponto em que a derivada da massa é a mais negativa (i.e. a taxa de perda de massa é a maior). A curva de DTGA e o seu pico também são determinados pelo Pyris, então o erro associado à obtenção desse valor também é muito pequeno.

A Tabela 4.6 apresenta as temperaturas de *onset* e de degradação máxima das séries fabricadas sem pré-mistura, bem como as variações percentuais dos valores de cada série em relação aos do PEAD puro (Série S0). Os desvios padrão estão apresentados na Tabela 4.7.

**Tabela 4.6** – Temperaturas de *onset* e de degradação máxima das Séries S0, S0.5, S2, S4 e S10; e variação percentual dessas em relação às da Série S0.

Série	Onset		Degradação Máxima	
	Temp. [°C]	Variação [%]	Temp. [°C]	Variação [%]
PEAD Puro (S0)	473.88	0.00%	493.21	0.00%
S0.5	480.91	+ 1.48%	500.67	+ 1.51%
S2	479.11	+ 1.10%	500.60	+ 1.50%
S4	474.76	+ 0.19%	499.14	+ 1.20%
S10	474.04	+ 0.03%	494.71	+ 0.30%

**Tabela 4.7** – Desvios padrão associados às medidas de temperaturas de *onset* e de degradação máxima das Séries S0, S0.5, S2, S4 e S10. Não há desvio padrão relativo à Série S0 pois só uma amostra foi analisada.

Série	Onset		Degradação Máxima	
	Temp. [°C]	Desvio Padrão [°C]	Temp. [°C]	Desvio Padrão [°C]
PEAD Puro (S0)	473.88	---	493.21	---
S0.5	480.91	3.06	500.67	2.18
S2	479.11	2.04	500.60	2.05
S4	474.76	4.09	499.14	0.84
S10	474.04	0.23	494.71	0.09

Observa-se que todos os compósitos possuem temperaturas de *onset* e de degradação máxima maiores do que as do PEAD puro, embora em alguns casos o

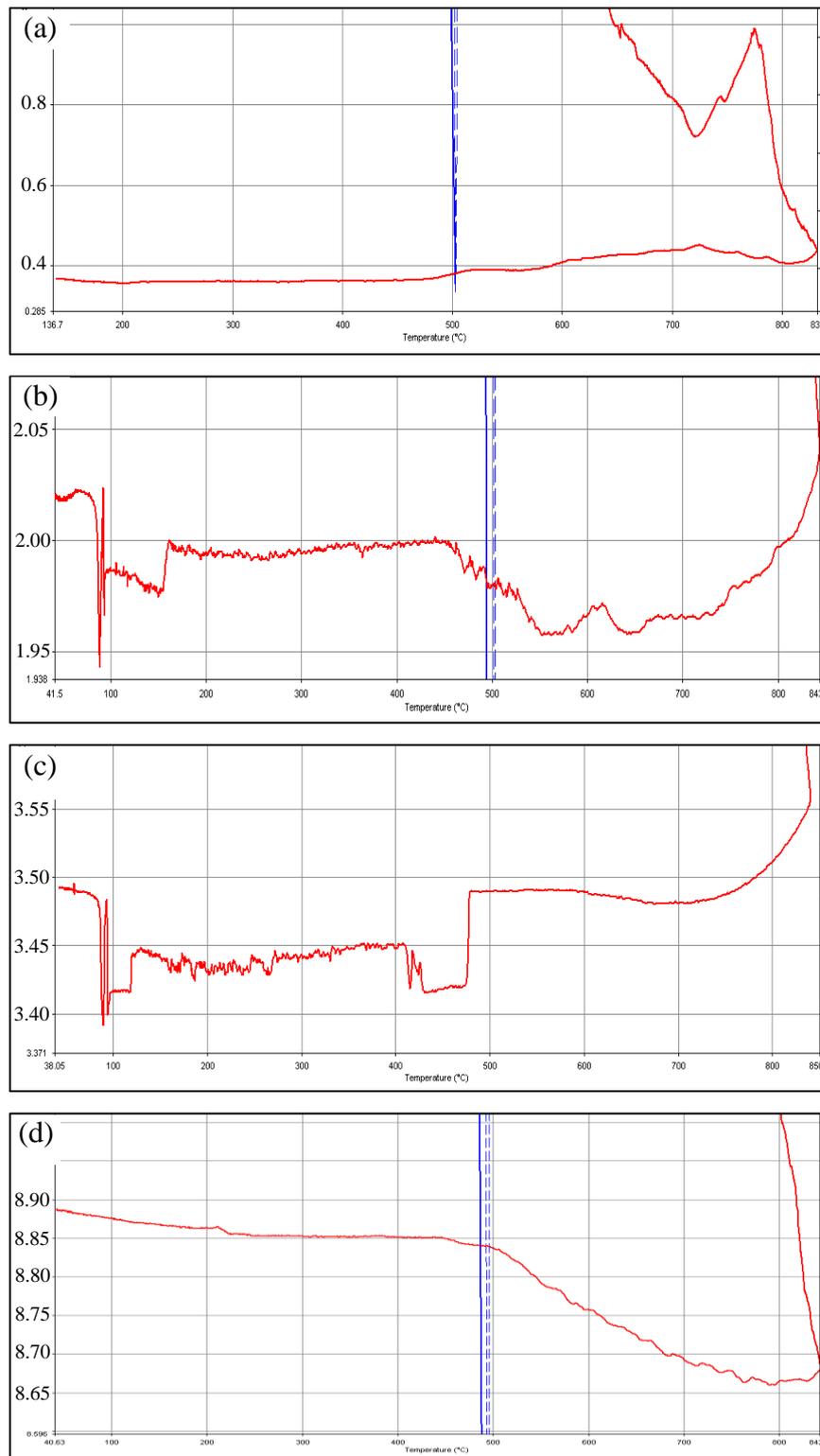
aumento não seja estatisticamente significativo. Também se percebe que, em todos os casos, a estabilidade térmica decresce em função do aumento da fração de carga. Levando-se em consideração os valores de desvio padrão (Tabela 4.7), pode-se dizer que as Séries S0.5 e S2 possuem temperaturas de *onset* equivalentes e maiores do que as das Séries S4, S10 e S0, que também são equivalentes entre si. Em relação às temperaturas de degradação máxima, as Séries S0.5, S2 e S4 se equivalem e têm valores maiores do que o da Série S10. O valor desta pode ser considerado maior do que o do PEAD puro devido ao seu pequeno desvio padrão. Além disso, os procedimentos para determinação dessas temperaturas para cada amostra têm pouco erro associado. Portanto, pode-se concluir que houve um pequeno incremento na estabilidade térmica dos compósitos das Séries S0.5 e S2. No entanto, esses aumentos, que são, no máximo, de 1,5%, não têm muito significado prático.

As curvas de termogravimetria também possibilitaram a determinação da fração de reforço presente em cada amostra analisada. Como o PEAD se decompõe a aproximadamente 500°C (como apresentado acima) e o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  não sofre nenhuma transformação de fase nem perda de massa até pelo menos 900°C (vide Figura 4.1, que mostra que não há nenhum evento após a cristalização do composto), a massa de material restante após a decomposição completa do polímero é exatamente a quantidade de reforço que estava presente no compósito. A Tabela 4.8 mostra os valores de massa percentual residual das amostras analisadas e a média para cada série. Esses valores representam a fração de carga na amostra.

**Tabela 4.8** – Massa percentual residual das amostras das Séries S (sem pré-mistura) ao final do ensaio de TGA, indicando a fração de reforço presente em cada amostra. O erro associado a cada medida é de  $\pm 0,05\%$ .

Série	Amostra		Média
	TGA 1	TGA 2	
<b>PEAD Puro (S0)</b>	0.00%	---	<b>0.00%</b>
<b>S0.5</b>	0.35%	0.75%	<b>0.55%</b>
<b>S2</b>	2.10%	2.00%	<b>2.05%</b>
<b>S4</b>	3.45%	3.65%	<b>3.55%</b>
<b>S10</b>	6.55%	8.85%	<b>7.70%</b>

Como apresentado na Seção 3.4.3, o aquecimento até 800°C foi seguido de um resfriamento até 50°C. O motivo do resfriamento foi obter um valor final de massa percentual comparável com a massa inicial, evitando os efeitos da temperatura sobre a balança. A Figura 4.9 apresenta uma parcela da curva de TGA de uma amostra de cada uma das Séries S: S0.5 – TGA1, S2 – TGA2, S4 – TGA1 e S10 – TGA2. Os gráficos estão ampliados de forma que só se vê as parcelas referentes ao resfriamento para se aumentar a escala na região da massa final. Percebe-se que a curva sofre algumas flutuações, mas essas estão dentro de uma faixa de 0,1% de massa percentual durante quase toda a etapa de resfriamento para todas as amostras analisadas. Portanto, a fração de carga de cada amostra pode ser estimada com um erro de apenas  $\pm 0,05\%$  de massa percentual. A curva de TGA do PEAD puro apresentou uma massa residual de aproximadamente 0%.

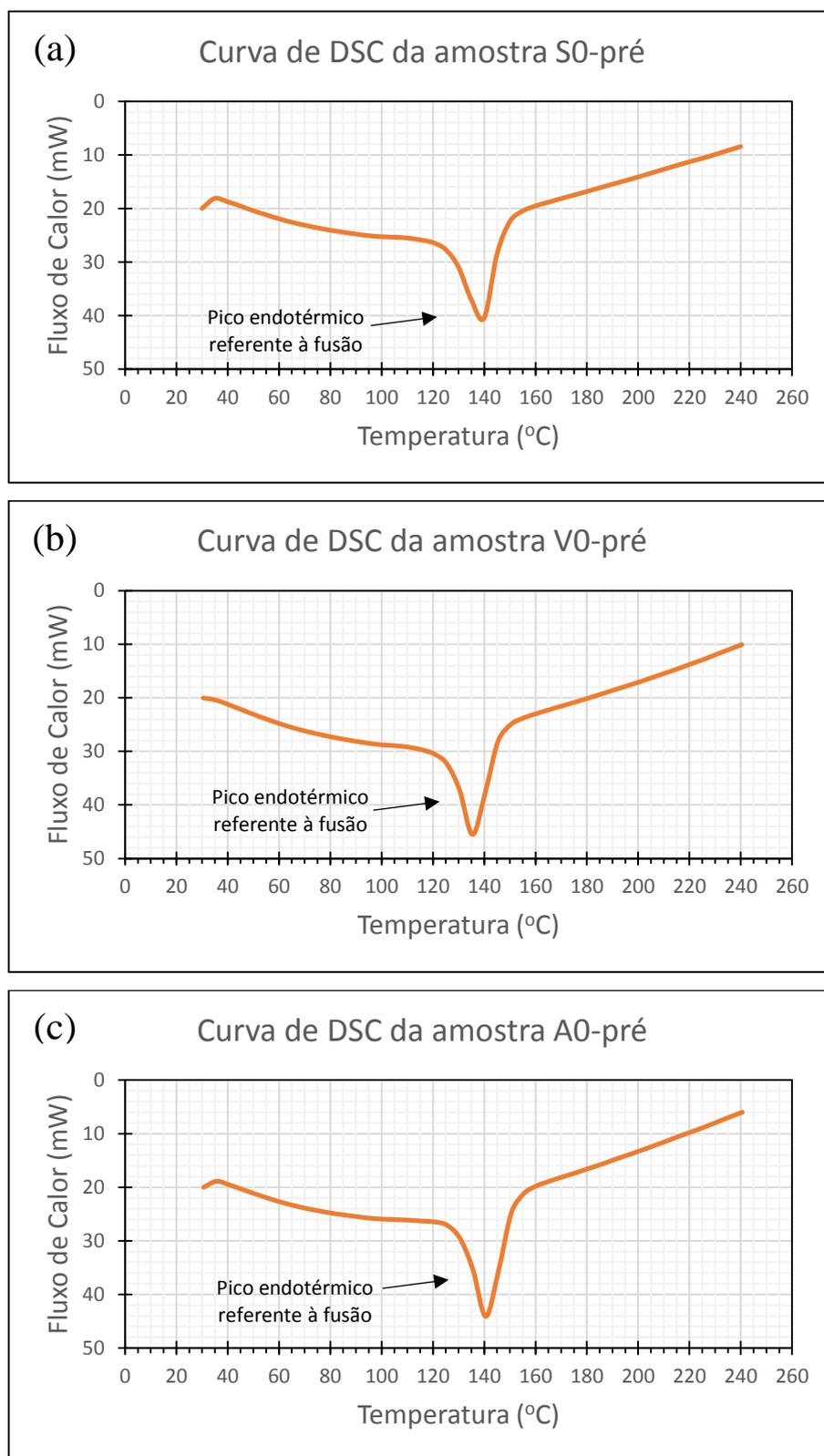


**Figura 4.9** – Curvas de TGA (vermelho) referentes às amostras: (a) S0.5 – TGA1; (b) S2 – TGA2; (c) S4 – TGA1; e (d) S10 – TGA2. Eixo horizontal: temperatura [°C]; eixo vertical: massa percentual [%]. Os valores de massa percentual residual (i.e. fração de carga) considerados para essas amostras foram de: (a)  $0,35 \pm 0,05\% p$ ; (b)  $2,00 \pm 0,05\% p$ ; (c)  $3,45 \pm 0,05\% p$ ; e (d)  $8,85 \pm 0,05\% p$ .

Percebe-se que as Séries S0.5 e S2 possuem, em média, uma fração de carga igual à nominal, considerando-se um erro de  $\pm 0,05\%$  para cada amostra. Já as amostras das Séries S4 e S10 apresentaram frações de carga abaixo das nominais, especialmente esta última. Nota-se uma semelhança entre as duas amostras da Série S2 e entre as duas da Série S4. Também não há uma disparidade muito grande entre as amostras da Série S0.5, ao contrário da Série S10. No entanto, é importante ressaltar que foram analisadas apenas duas amostras de cada Série, e cada amostra representa aproximadamente 1,5% de um corpo de prova (em massa); então, não se pode fazer nenhuma conclusão a respeito da homogeneidades das séries através dessas análises. Por outro lado, a relação entre os valores médios obtidos para cada série e as frações nominais pode ser levada em consideração com mais confiabilidade. Essas reduções podem ser explicadas por perdas eventuais de nanopartículas inerentes ao processo de microextrusão, que tem maior probabilidade de ocorrer quanto maior for a quantidade de nanopó utilizada: elas podem ficar coladas ao pote de polietileno ou às paredes do funil no momento de introdução do material ao equipamento; e uma parte pode ficar nas paredes do barril durante o período de permanência dentro do mesmo. Portanto, pode-se concluir que as Séries S0.5 e S2 possuem quantidade relativa de reforço próxima ao valor nominal, e as Séries S4 e, especialmente, S10 possuem uma fração de carga menor do que a teórica.

#### **4.2.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Foram realizadas análises de DSC em 3 amostras de PEAD puro: um pellet como recebido (S0-pré); um pellet que fora submetido à etapa de pré-mistura por vibração (V0-pré); e um “pedaço” de PEAD que fora processado dentro da autoclave giratória (A0-pré). As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 4.10.

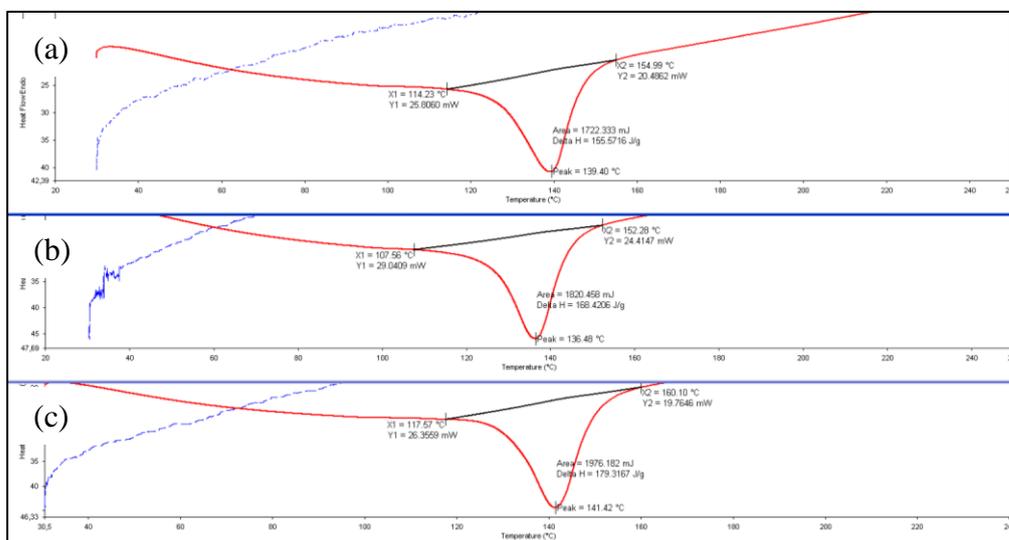


**Figura 4.10** – Curva de DSC das amostras (a) S0-pré (pellet de PEAD puro como recebido); (b) V0-pré; e (c) A0-pré. O pico “para baixo” representa um evento endotérmico. Os gráficos estão na mesma escala para permitir uma comparação direta.

O pico endotérmico presente em cada curva representa a fusão da amostra. Essa transformação de fase está associada à absorção de calor porque ela é caracterizada pela quebra de ligações. Como as ligações interatômicas possuem energia potencial negativa, o material precisa receber energia para poder ocorrer a liberação dos átomos [3].

Primeiramente, pode-se observar através de uma simples comparação visual entre as curvas apresentadas na Figura 4.10 que elas são quase idênticas, tendo um único pico endotérmico que começa a se formar a aproximadamente 120°C e possui ponto de mínimo próximo a 140°C. Os formatos dos picos também são muito parecidos. Desse fato, pode-se concluir que não houve grande mudança estrutural no polietileno através da aplicação dos métodos de pré-mistura.

Além disso, pôde-se obter quantitativamente, a partir dessas curvas, a temperatura de fusão, a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade das amostras. A Figura 4.11 é uma imagem extraída diretamente do Pyris que mostra as informações desejadas para cálculo das temperaturas e entalpias de fusão. Ela está apresentada para fornecer uma visualização e uma fácil comparação entre as áreas dos picos.



**Figura 4.11** – Curvas de DSC das amostras (a) S0-pré (pellet de PEAD puro como recebido); (b) V0-pré; e (c) A0-pré justapostas para facilitar a comparação. Estão indicados os pontos inicial e final do pico, definidos pelo usuário, e o ponto mínimo do pico, calculado pelo Pyris.

É importante se destacar que a área (e, portanto, o valor da entalpia) depende dos pontos inicial e final do pico, que são definidos pelo usuário. Procurou-se selecionar os pontos de inflexão para padronizar o processo, mas, apesar disso, a imprecisão tem que ser levada em consideração quando os resultados forem comparados. A definição da temperatura de fusão também depende do usuário, já que não é claro onde o pico começa a se formar.

A Tabela 4.9 apresenta a temperatura de fusão ( $T_f$ ), a entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) encontrados para cada amostra. Também estão informadas as variações percentuais das amostras V0-pré e A0-pré em relação ao pellet como recebido (S0-pré). Essas variações percentuais se referem aos valores de  $\Delta H_f$  e  $X_c$ , já que esses são proporcionais, como mostra a eq. (4.1). Os graus de cristalinidade foram calculados com base na eq. (4.1), dividindo-se a entalpia de fusão da amostra pela entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino ( $\Delta H^*$ ) [34]. Essa equação é válida para polietileno puro, e não para compósitos; neste último caso, ela seria modificada através da divisão pela fração de matriz do compósito. Foi utilizado o valor de 273 J/g para  $\Delta H^*$  [34].

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^*} \quad (4.1)$$

onde:

$X_c$  = Grau de cristalinidade da amostra de PE puro

$\Delta H$  = Entalpia de fusão da amostra de PE puro (medido experimentalmente)

$\Delta H^*$  = Entalpia de fusão do PE 100% cristalino = 273 J/g

**Tabela 4.9** – Temperatura de Fusão ( $T_f$ ), Entalpia de Fusão ( $\Delta H_f$ ), Grau de Cristalinidade ( $X_c$ ) e variação percentual em relação ao pellet de PEAD como recebido (S0-pré) das amostras de PEAD puro antes da etapa de microextrusão.

Amostra	$T_f$ [°C]	$\Delta H_f$ [J/g]	$X_c$ [%]	Varição percentual (para $\Delta H_f$ e $X_c$ ) [%] <sup>1</sup>
S0-pré	118	155.6	57%	+ 0%
V0-pré	115	168.4	62%	+ 8%
A0-pré	123	179.3	66%	+ 15%

<sup>1</sup> A variação percentual em relação à amostra S0-pré se refere tanto aos valores de  $\Delta H_f$  quanto aos de  $X_c$ , já que estes dois são proporcionais.

Observa-se que não houve variação significativa entre as temperaturas de fusão das três amostras. Por outro lado, os processos de pré-mistura levaram a aumentos significativos nas entalpias de fusão e, conseqüentemente, nos graus de cristalinidade das amostras. A pré-mistura por vibração (V0-pré) causou um incremento de ~8% nessas grandezas em relação a S0-pré, e o processo realizado na autoclave (A0-pré) causou um aumento de ~6% em relação a V0-pré e de ~15% em relação a S0-pré. Apesar do erro associado ao cálculo da entalpia, discutido acima, os aumentos encontrados são significativos, e, de fato, uma observação mais criteriosa da Figura 4.10 permite perceber que a profundidade dos picos aumenta claramente da amostra S0-pré para a V0-pré e, mais ainda, para a A0-pré, enquanto que as larguras dos picos não apresentam grande variação.

Portanto, pode-se concluir que os métodos de pré-mistura utilizados aumentaram significativamente a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade do PEAD, sendo que o processo na autoclave levou a um incremento maior do que o por vibração. Esses incrementos estão de acordo com os resultados obtidos pelos ensaios de tração – pelos quais se concluiu que, de forma geral, os métodos de pré-mistura levaram a uma aumento no limite de escoamento e no módulo de elasticidade dos compósitos –, já que uma cristalinidade maior tende a levar a melhores propriedades mecânicas.

## 5 Conclusões

Primeiramente, foram sintetizadas, neste trabalho, nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  monofásico de estrutura monoclinica (grupo espacial  $P2_1/a$ ) pelo método de coprecipitação. Uma temperatura de cristalização de  $\approx 530^\circ\text{C}$  foi encontrada para esse composto. Constatou-se a ocorrência de uma transformação de fase a  $261^\circ\text{C}$  para a fase ortorrômbica (grupo espacial  $Pnca$ ). Foram determinados, também, os parâmetros de rede do material à temperatura ambiente.

Além disso, os CET's intrínsecos de ambas as fases do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  foram calculados a partir de análise por DRX *in situ*. O CET intrínseco da fase monoclinica foi medido pela primeira vez, e o valor encontrado foi de  $\alpha_1 \approx +11,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Para a fase ortorrômbica, encontrou-se pela primeira vez um CET intrínseco negativo, de  $\alpha_1 = -1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Apesar de diferir do único publicado até a presente data, que é positivo [27], o valor obtido na presente pesquisa se adequa de forma precisa às tendências apresentadas em outros trabalhos [20, 33], indicando que o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  de fato apresenta expansão térmica negativa, conforme reportado pela primeira vez neste trabalho.

Foram fabricados compósitos de PEAD reforçados por nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  por microextrusão e microinjeção precedidas por diferentes métodos de pré-mistura, variando-se também a fração de carga no compósito. Quanto às propriedades mecânicas, todos os compósitos apresentaram: módulo de elasticidade superior ao PEAD puro, com incrementos de até 45%; limite de escoamento superior ao PEAD puro, com aumentos de até 17%; e deformação no escoamento inferior ao polímero puro. O aumento da fração de carga tendeu a aumentar as propriedades mecânicas dos compósitos pré-misturados mas diminuir as dos preparados sem pré-mistura. A pré-mistura melhorou ou manteve as propriedades mecânicas dos compósitos em todos os casos, exceto para o limite de escoamento com 0,5%p de carga, onde os resultados foram piores. Os materiais pré-misturados por vibração e na autoclave tiveram resultados quase sempre equivalentes, com os da autoclave sendo superiores em apenas um caso. A deformação no escoamento

teve comportamento oposto aos das outras grandezas. Para finalizar, constatou-se que, de maneira geral, os compósitos fabricados por pré-mistura com pelo menos 2%p de carga apresentaram as melhores propriedades mecânicas, com o melhor de todos sendo os pré-misturados por vibração com 10%p de carga.

Quanto às propriedades térmicas, não houve redução significativa no CET do PEAD, sendo atingido um decréscimo máximo de 6% mas um aumento em dois casos. Para todos os compósitos sem pré-mistura, a estabilidade térmica do polímero foi levemente aumentada, mas não de forma significativa. Foi obtido um incremento máximo de 1,5% nas temperaturas de *onset* e de degradação máxima, e essas diminuíram com o aumento da fração de carga. No entanto, não foi estudada a estabilidade térmica dos compósitos fabricados por pré-mistura.

Portanto, pode-se concluir, através deste trabalho, que, de forma geral, os compósitos de PEAD reforçados por nanopartículas de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  apresentaram grandes incrementos nas propriedades mecânicas em relação ao polímero puro, mas não alteraram significativamente as suas propriedades térmicas.

## 6 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Obter as temperaturas e as entalpias de fusão de todos os compósitos e do PEAD puro microextrudado, e, a partir das entalpias, calcular os graus de cristalinidade;
- Calcular os graus de cristalinidade dos compósitos e compará-los com os do PEAD puro microextrudado através dos difratogramas obtidos neste trabalho (mas não apresentados, já que eles não foram utilizados para a realização desse cálculo);
- Determinar as temperaturas de decomposição dos compósitos fabricados por pré-mistura;
- Melhorar a representatividade estatística dos resultados obtidos por dilatométrica através do aumento da amostragem;
- Complementar o estudo sobre expansividade térmica dos compósitos considerando-se um CET não-constante, já que uma dependência linear ou quadrática entre o CET e a temperatura se encaixaria muito melhor às curvas obtidas por dilatométrica;
- Confirmar os valores de CET intrínseco para o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  através de análise por DRX *in situ* com temperatura variável usando-se um padrão interno;
- Analisar a distribuição de tamanho de partículas do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  sintetizado através de análises por luz LASER e por BET;
- Obter micrografias das amostras de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e dos compósitos PEAD/ $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  para analisar o tamanho das partículas e aglomerados e a dispersão da carga na matriz;
- Determinar a homogeneidade e a dispersão de carga nos compósitos analisando-se por TGA diferentes seções do mesmo corpo de prova;
- Avaliar a influência do processo de microextrusão e microinjeção e, especialmente, da taxa de resfriamento durante o processo de injeção, no grau de cristalinidade do PEAD e dos compósitos.

## 7 Referências Bibliográficas

- [1] C. Lind, M. R. Coleman, L. C. Kozy e G. R. Sharma, “Zirconium tungstate/polymer nanocomposites: Challenges and opportunities,” *Physica Status Solidi (B)*, vol. 248, nº 1, pp. 123-129, 2011.
- [2] T. Peijs, “Editorial,” *Nanocomposites*, vol. 1, nº 1, pp. 1-2, 2015.
- [3] W. D. Callister e D. G. Rethwisch, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [4] J. B. Viol, “Estudo da esfoliação de nanofolhas de ferrititanato de estrutura lepidocrocítica com dimetildioctadecilamônio e sua aplicação em nanocompósitos de matriz polimérica,” Rio de Janeiro, 2015. 99p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [5] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello e L. C. de Santa Maria, “Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações,” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, pp. 1-13, 2003.
- [6] M. Salavati-Niasari e D. Ghanbari, “Polymeric Nanocomposite Materials,” em *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, InTech, 2011, pp. 501-520.
- [7] S. C. Tjong, “Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites,” *Materials Science and Engineering*, vol. 53, pp. 73-197, 2006.
- [8] P. Dubois, “Editorial,” *Nanocomposites*, vol. 1, nº 2, pp. 61-62, 2015.
- [9] P. I. Pontón, “Funcionalização de nanotubos de titanato e sua aplicação como reforço de nanocompósitos de matriz náilon-11,” Rio de Janeiro, 2013. 121p. Dissertação de Mestrado - Departamento de

Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

- [10] D. V. Bavykin e F. C. Walsh, *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*, vol. 12, Cambridge: RSC Nanoscience & Nanotechnology, 2010.
- [11] R. Gupta et al., *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, 2010.
- [12] T. J. Keener, R. K. Stuart e T. K. Brown, “Maleated coupling agents for natural fiber composites,” *Composites: Part A*, vol. 35, pp. 357-362, 2004.
- [13] C. Lind, “Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where do we stand?,” *Materials*, vol. 5, nº 6, pp. 1125-1154, 2012.
- [14] C. Romao, K. Miller, C. Whitman, M. White e B. Marinkovic, “Negative Thermal Expansion (Thermomiotic) Materials,” em *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, vol. 4, Oxford, Elsevier, 2013, pp. 127-151.
- [15] W. Miller, C. W. Smith, D. S. Mackenzie e K. E. Evans, “Negative thermal expansion: a review,” *Journal of Materials Science*, vol. 44, nº 20, pp. 5441-5451, 2009.
- [16] I. Koseva, A. Yordanova, P. Tzvetkov, V. Nikolov e D. Nihtianova, “Nanosized pure and Cr doped  $\text{Al}_{2-x}\text{In}_x(\text{WO}_4)_3$  solid solutions,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, nº 2-3, pp. 808-814, 2012.
- [17] J. Evans, T. Mary e A. Sleight, “Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 275, nº 5296, pp. 61-65, 1997.
- [18] A. C. C. Esteves, A. Barros-timmons e T. Trindade, “Polymer Based Nanocomposites: Synthetic Strategies for Hybrid Materials,” *Química Nova*, vol. 27, nº 5, pp. 798-806, 2004.

- [19] A. W. Sleight e L. H. Brixner, "A new ferroelastic transition in some  $A_2(MO_4)_3$  molybdates and tungstates," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 7, nº 2, pp. 172-174, 1973.
- [20] C. P. Romao, F. A. Perras, U. Werner-Zwanziger, J. A. Lussier, K. J. Miller, C. M. Calahoo, J. W. Zwanziger, M. Bieringer, B. A. Marinkovic, D. L. Bryce e M. A. White, "Zero Thermal Expansion in  $ZrMgMo_3O_{12}$ : NMR Crystallography Reveals Origins of Thermoelastic Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 27, nº 7, pp. 2633-2646, 2015.
- [21] T. A. Mary e A. W. Sleight, "Bulk thermal expansion for tungstate and molybdates of the type  $A_2M_3O_{12}$ ," *Journal of Materials Research*, vol. 14, nº 3, pp. 912-915, 1999.
- [22] A. P. Richard e D. D. Edwards, "Subsolidus phase relations and crystal structures of the mixed-oxide phases in the  $In_2O_3-WO_3$  system," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, pp. 2740-2748, 2004.
- [23] V. Sivasubramanian, T. R. Ravindran, R. Nithya e A. K. Arora, "Structural phase transition in indium tungstate," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, nº 1, pp. 387-392, 2004.
- [24] M. Maczka, K. Hermanowicz e J. Hanuza, "Phase transition and vibrational properties of  $A_2(BO_4)_3$  compounds ( $A=Sc, In; B=Mo, W$ )," *Journal of Molecular Structure*, Vols. 744-747, pp. 283-288, 2005.
- [25] D. Ivanova, V. Nikolov e P. Peshev, "Crystallization conditions of  $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$  ( $Me=Ga, In, Sc, Y$ ) solid solutions from the systems  $Na_2O-Al_2O_3-Me_2O_3-WO_3$ ," *Journal of Crystal Growth*, vol. 308, nº 1, pp. 84-88, 2007.
- [26] P. Tzvetkov, D. Ivanova, D. Kovacheva e V. Nikolov, "Synthesis and powder XRD characterization of  $Al_{2-x}In_x(WO_4)_3$  solid solutions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 470, nº 1-2, pp. 492-496, 2009.
- [27] T. I. Baiz, C. P. Heinrich, N. A. Banek, B. L. Vivekens e C. Lind, "In-situ non-ambient X-ray diffraction studies of indium tungstate," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 187, pp. 195-199, 2012.

- [28] I. Koseva, A. Yordanova e V. Nikolov, "High-Density Ceramics of  $\text{Al}_{2-x}\text{Me}_x(\text{WO}_4)_3$ , (Me = Sc or In) Solid Solutions," *New Journal of Glass and Ceramics*, vol. 3, n° 4, pp. 104-110, 2013.
- [29] H. Liu, Z. Zhang, J. Ma, Z. Jun e X. Zeng, "Effect of isovalent substitution on phase transition and negative thermal expansion of  $\text{In}_{2-x}\text{Sc}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$  ceramics," *Ceramics International*, vol. 41, n° 8, pp. 9873-9877, 2015.
- [30] L. P. Prisco, C. P. Romao, F. Rizzo, M. A. White e B. A. Marinkovic, "The effect of microstructure on thermal expansion coefficients in powder-processed  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ," *Journal of Materials Science*, vol. 48, n° 7, pp. 2986-2996, 2013.
- [31] V. Nikolov, I. Koseva, R. Stoyanova e E. Zhecheva, "Conditions for preparation of nanosized  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 505, n° 2, pp. 443-449, 2010.
- [32] Q.-Q. Liu, X.-N. Cheng, J. Yang e X.-J. Sun, "Influence of fabrication method on the structure and thermal expansion property of  $\text{ZrW}_2\text{Mo}_8$  and its composites," *Journal of Materials Science*, vol. 46, n° 5, pp. 1253-1258, 2010.
- [33] B. A. Marinkovic, M. Ari, P. M. Jardim, R. R. de Avillez, F. Rizzo e F. F. Ferreira, " $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ : A low negative thermal expansion compound," *Thermochimica Acta*, vol. 499, n° 1-2, pp. 48-53, 2010.
- [34] A. R. Soares, P. I. Pontón, L. Mancic, J. R. M. D'Almeida, C. P. Romao, M. A. White e B. A. Marinkovic, " $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ /polyethylene composites with reduced coefficient of thermal expansion," *Journal of Materials Science*, vol. 49, n° 22, pp. 7870-7882, 2014.