



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Felipe Zanette da Silveira

**Estudo do efeito nucleante da nano zircônia produzida via síntese verde no polietileno de
baixa densidade**

Florianópolis

2024

Felipe Zanette da Silveira

**Estudo do efeito nucleante da nano zircônia produzida via síntese verde no polietileno de
baixa densidade**

Tese submetida ao Programa de Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção
do título de doutor em Engenharia Química

Orientador: Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.

Coorientador: Prof. Márcio Antônio Fiori, Dr.

Coorientador: Prof. Tiago Elias Allievi Frizon, Dr.

Florianópolis

2024

da Silveira, Felipe Zanette

Estudo do efeito nucleante da nano zircônia produzida via síntese verde no polietileno de baixa densidade / Felipe Zanette da Silveira ; orientador, Humberto Gracher Riella, coorientador, Márcio Antônio Fiori, coorientador, Tiago Elias Allievi Frizon, 2024.

77 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Nano zircônia. 3. Grau de cristalinidade. 4. Estudo não isotérmico. 5. Transições térmicas. I. Riella, Humberto Gracher . II. Fiori, Márcio Antônio. III. Frizon, Tiago Elias Allievi IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Felipe Zanette da Silveira

Estudo do efeito nucleante da nano zircônia produzida via síntese verde no polietileno de baixa densidade

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Natan Padoin, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Prof. Gustavo Lopes Colpani, Dr.

Universidade Comunitária da Região de Chapecó – Unochapecó

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2024

Este trabalho é carinhosamente dedicado à minha família. Em especial à minha esposa e filha, cujo apoio incondicional foi fundamental em cada etapa desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço toda força, carinho e suporte que recebi de minha família, em especial, à minha esposa Beatriz D'Agostin Donadel e à minha filha Lara Donadel Zanette da Silveira.

Agradeço aos colegas dos departamentos de Engenharia de Materiais e Engenharia Mecânica da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC pelo apoio ao longo de toda trajetória. Em especial agradeço à Dr^a. Ângela Beatriz Coelho Arnt pelos ensinamentos e conselhos ao longo dos anos.

Agradeço ao meu amigo e gerente do Instituto de Engenharia e Tecnologia – idt UNESC, Mateus Milanez e a toda sua equipe.

Agradeço ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pelos ensinamentos e orientações ao longo de todo o trabalho.

Agradeço aos coorientadores Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori e Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon pelos ensinamentos e conselhos ao longo de toda a jornada.

"Tudo é ousado para quem nada se atreve" (PESSOA, [s.d.])

RESUMO

A incorporação de materiais inorgânicos em matrizes poliméricas pode produzir múltiplos efeitos na estrutura e nas propriedades dos polímeros. Muitos estudos avaliando diferentes cerâmicos na matriz polimérica são encontrados na literatura, porém pouco se sabe sobre os efeitos da nano zircônia na microestrutura dos polímeros semicristalinos. O presente trabalho objetivou a avaliação do efeito nucleante da zircônia nanométrica (Zr-NP) obtido por rota de síntese verde sol-gel utilizando como redutor o extrato obtido da raiz de *Euclea natalensis*, na matriz polimérica de polietileno de baixa densidade (PEBD). A síntese da Zr-NP foi adaptada da rota descrita por Silva et al. (2019) que utilizou o extrato de *Euclea natalenses* como agente redutor. A Zr-NP foi caracterizada com difração de raio x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados confirmaram a obtenção de nano zircônia (Zr-NP) na fase cristalina cúbica com tamanho de partícula de 6,73 nm. A Zr-NP foi incorporada na matriz polimérica por solubilização em concentrações variando entre 0% e 6% em massa. As amostras foram caracterizadas por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG); análise térmica diferencial (DSC), sendo estas feitas em triplicata em modo não isotérmico. As análises térmicas de DSC indicaram alterações nas transições térmicas primárias do PEBD ocasionados pela presença da Zr-NP. Para adição de 5% de Zr-NP foi observado um aumento tanto da temperatura de fusão, quanto de cristalização na ordem de 2,0 °C e 1,0 °C, respectivamente. O grau de cristalinidade do PEBD foi fortemente impactado sendo que a adição de 1% de Zr-NP ocasionou de 20% para 44%, um aumento significativo de 119%. A tendência de aumento da cristalinidade do material foi observada até a adição de 5% de Zr-NP, sendo que para 6% observou-se a inversão da curva. As curvas “s” de desenvolvimento da cristalinidade em função do tempo mostraram que a adição de Zr-NP dificulta a velocidade de desenvolvimento da cristalinidade do PEBD e aumenta o tempo decorrido entre o início e o fim da cristalização. O aumento do tempo observado apresentou forte correlação com o grau de cristalinidade do PEBD sugerindo que o aumento da cristalinidade seja provocado pelo maior tempo disponível para desenvolvimento e crescimento da sua rede cristalina. Com base nos resultados, conclui-se que a adição da nano zircônia possui efeito nucleante na matriz de polietileno de baixa densidade ocasionando aumento da cristalinidade e das temperaturas de cristalização e fusão.

Palavras-chave: Nano zircônia. Síntese verde. Grau de cristalinidade. Estudo não isotérmico. Transições térmicas.

ABSTRACT

The incorporation of inorganic materials into polymer matrices can produce multiple effects on the structure and properties of polymers. Many studies evaluating different ceramics in the polymer matrix are found in the literature, but little is known about the effects of nano zirconia on the microstructure of semicrystalline polymers. The present work aimed to evaluate the nucleating effect of nanometric zirconia (Zr-NP) obtained by the green sol-gel synthesis route using the extract obtained from the root of *Euclea natalensis* as a reducer, in the polymeric matrix of low-density polyethylene (LDPE). The synthesis of Zr-NP was adapted from the route described by Silva et al. (2019) using *Euclea natalensis* extract as a reducing agent. The Zr-NP was characterized with x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results confirmed the obtaining of nano zirconia (Zr-NP) in the cubic crystalline phase with a particle size of 6.73 nm. Zr-NP was incorporated into the polymeric matrix by solubilization in concentrations ranging between 0% and 6% by mass. The samples were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); field emission scanning electron microscope (SEM-FEG non-isothermal differential thermal analysis (DSC) in triplicate. DSC thermal analyzes indicated changes in the primary thermal transitions of LDPE caused by the presence of Zr-NP. The addition of 5% Zr-NP caused an increase in melting and crystallization temperatures of 2 °C and 1 °C, respectively. The degree of crystallinity of LDPE was strongly impacted with the addition of 1% Zr-NP. The addition caused an increase from 20% to 44%, a significant increase of 119%. An increasing trend in the crystallinity of the material was observed until the addition of 5% Zr-NP, at 6% an inversion of the curve was observed. The “S” curves of crystallinity development showed that the addition of Zr-NP reduces the speed of development of LDPE crystallinity and increases the time elapsed between the beginning and end of crystallization. Based on the results, it is concluded that the addition of nano zirconia has a nucleating effect on the low-density polyethylene matrix, causing an increase in the crystallinity and crystallization and melting temperatures of the LDPE.

Keywords: Nano zirconia. Green synthesis. Degree of crystallinity. Non-isothermal study. Thermal transitions

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ângulo de interação entre o catalisador e o líquido na nucleação heterogênea	19
Figura 2 - Estrutura molecular de alguns agentes nucleantes (a) DMDBS, (b) NA11.....	22
Figura 3 - Comparativo das temperaturas de cristalização obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) com diferentes agentes nucleantes	22
Figura 4 - Moléculas híbridas atualmente estudadas como agente nucleante de polímero. (a) Molécula HHPA ligada com sal de alumínio estudada por Zhang et al. (2017); (b) molécula do agente nucleante NBDA30 apresentado por Zhao et al. (2017); (c) Estudo realizado por Li et al. (2018) com nanopartículas de sílica	24
Figura 5 - Correlação entre energia, tamanho do núcleo e limite crítico do núcleo.....	26
Figura 6 - Micrografia óptica (a) iPP com 0,1% de DMDBS em massa, (b) iPP com 0,2% em massa de DMDBS. Barra de escala com 100 μm	28
Figura 7 - Efeito da taxa de resfriamento na propriedade óptica do polipropileno aditivado com 1% de DMDBS. A taxa de resfriamento foi reduzida da esquerda para a direita	28
Figura 8 - Efeito da dispersão das nanopartículas na área de interface entre a matriz polimérica e o nanomaterial.....	34
Figura 9 - Ilustração esquemática da obtenção das entalpias parciais e totais de cristalização das amostras a partir dos termogramas de DSC	44
Figura 10 - Análise microscópica (MEV) de partículas após calcinação. (a) aglomerados de partículas com aumento de 50x com destaque para região "1" analisada por EDS; (b) Superfície do aglomerado com aumento de 9.000x destacando o ponto "1" analisado por EDS.....	45
Figura 11 - Micrografia TEM da Zr-NP após a calcinação; b) Dispersão de tamanho de partículas obtido a partir das micrografias de TEM	46
Figura 12 - Análise de DRX da Zr-NP com a indicação dos picos e planos cristalinos característicos da Zr-NP com estrutura cristalina cúbica	47
Figura 13 - Espectro de FTIR da Zr-NP após calcinação a 600°C	48
Figura 14 - Espectro de FTIR das amostras após incorporação da Zr-NP	50
Figura 15 - Micrografia de superfície do PEBD obtida por MEV-FEG mostrando a dispersão de Zr-NP na matriz polimérica e a formação de aglomerados e defeitos. a) Adição de 3% em massa de Zr-NP e aumento de 1000x; b) Adição de 6% em massa de Zr-NP e aumento de 1600x; C) Detalhe do defeito observado na amostra com 06.....	51

Figura 16 - Micrografia obtida por MEV-FEG a) da amostra de PEBD com 1% de Zr-NP e ampliação de 500x; (b) ampliação de 30 mil vezes destacando a formação de pequenos aglomerados; c) detalhe do aglomerado presente na região R2 com ampliação de 200 mil vezes demonstrando a presença de múltiplas partículas nanométricas em sua composição.....	52
Figura 17 - Termogramas DSC do aquecimento segundo ciclo térmico a uma taxa de 10 °C/min apresentando a energia de fusão das amostras.....	54
Figura 18 - Termogramas DSC do resfriamento do segundo ciclo térmico a uma taxa de 5 °C/min apresentando a energia de cristalização das amostras.....	54
Figura 19 - Médias das temperaturas de cristalização de amostras de PEBD com diferentes concentrações de Zr-NP.....	56
Figura 20 - Médias das temperaturas de fusão das amostras de PEBD com diferentes concentrações de Zr-NP.....	57
Figura 21 - Valores do grau de cristalinidade do PEBD determinados a partir da Equação 1 com base na entalpia de fusão observada nos termogramas de DSC obtidos no segundo ciclo de aquecimento.....	58
Figura 22 - Curvas de cristalização não isotérmica para diferentes concentrações de Zr-NP. a) Comparação da evolução da cristalinidade para as amostras 00, 01 e 02 em relação ao tempo; b) Comparação da evolução da cristalinidade para as amostras 00, 03, 04, 05 e 06 em relação ao tempo	60
Figura 23 - Tempo necessário para obtenção de 50% da cristalinidade da amostra ($t_{0,5}$) em função da concentração de Zr-NP	61
Figura 24 - Representação gráfica em uma linha temporal comum a todas as amostras mostrando o início e o fim da cristalização ao longo do resfriamento	62
Figura 25 - Comparativo da variação do grau de cristalinidade com os tempos de cristalização das amostras com diferentes concentrações de Zr-NP	63
Figura 26 - Termograma DSC de cristalização do PEBD.....	75
Figura 27 - Termograma DSC de fusão do PEBD.....	76
Figura 28 - Termograma DSC de cristalização das amostras “0x”	77
Figura 29 - Termograma DSC de cristalização das amostras “0x-1”	78
Figura 30 - Termograma DSC de cristalização das amostras “0x-2”	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras contendo diferentes percentuais de nanopartículas de zircônia (Zr-NP) incorporadas no polietileno de baixa densidade (PEBD)	42
Tabela 2 - Temperatura inicial de cristalização (T_c^{Onset}), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) para diferentes concentrações de Zr-NP	55
Tabela 3 - Entalpias de fusão e cristalização do PEBD com diferentes concentrações de Zr-NP	58
Tabela 4 - Grau de Cristalinidade (X_c) do PEBD com diferentes concentrações de Zr-NP. Esses valores foram determinados a partir da Equação 1 com base na entalpia de fusão observada nos termogramas de DSC obtidos no segundo ciclo de aquecimento.....	58
Tabela 5 - Tempo total de cristalização das amostras	63

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo dos efeitos de diversos agentes nucleantes.....	24
Quadro 2 - Resumo de alguns precursores, redutores e condições de síntese hidrotermal encontradas na literatura.....	30
Quadro 3 - Resumo de alguns precursores, redutores e condições de síntese sonoquímica encontradas na literatura.....	32
Quadro 4 - Resumo de alguns precursores, redutores e condições de síntese sol-gel encontradas na literatura.....	33
Quadro 5 - Relação entre a resina empregada e o método utilizado para dispersão e homogeneização da Zr-NP	35
Quadro 6 - Exemplos do binário modificadores/polímero empregados na compatibilização da Zr-NP	35
Quadro 7 - Efeitos descritos na literatura de nanocompósitos de zircônia com diversas matrizes poliméricas	37
Quadro 8 - Resumo dos possíveis efeitos da Zr-NP nas transições térmicas de diversas matrizes poliméricas	39
Quadro 9 - Comparativo dos resultados obtidos neste trabalho com a literatura	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBS – Dibenzilideno Sorbitol

DRX – Difração de raio X

DSC – Análise térmica diferencial

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

iPP – Polipropileno isotático

MEG – Monoetilenoglicol

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo

N – Taxa de nucleação

NP – Nanopartícula

PE – Polietileno

PEBD – Polietileno de baixa densidade

$t_{(0,5)}$ – Tempo necessário para que o material alcance 50% de sua cristalinidade total

T_c – Temperatura de cristalização

t_c^{offset} – Tempo final da cristalização

T_c^{Onset} – Temperatura inicial de cristalização

t_c^{Onset} – Tempo inicial de cristalização

TG – Análise termogravimétrica

T_m – Temperatura de fusão

X_c – Grau de cristalinidade

X_t – Cristalinidade relativa

Zr-NP – Zircônia com tamanho de partícula manométrico

γ_{SL} – Energia interfacial sólido-líquido

γ_{CL} – Energia interfacial catalizador -líquido

γ_{CS} – Energia interfacial catalizador -sólido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	NUCLEAÇÃO.....	18
2.2	AGENTES NUCLEANTES	20
2.2.1	Agentes nucleantes orgânicos	20
2.2.2	Agentes nucleantes inorgânicos	22
2.3	EFEITOS DO AGENTE NUCLEANTE NOS POLÍMEROS SEMICRISTALINOS.....	25
2.4	ZIRCÔNIA	28
2.4.1	Métodos de obtenção da nano zircônia.....	29
2.4.1.1	<i>Síntese hidrotermal.....</i>	29
2.4.1.2	<i>Sonoquímica</i>	31
2.4.1.3	<i>Sol-Gel.....</i>	32
2.5	EFEITOS DA ZIRCÔNIA EM POLÍMEROS.....	34
2.5.1	Efeito do tamanho de partícula e dispersão	34
2.5.2	Influência da zircônia nas propriedades mecânicas dos polímeros	35
2.5.3	Influência da zircônia nas transições térmicas dos polímeros.....	38
3	METODOLOGIA.....	40
3.1	MATERIAIS.....	40
3.2	SÍNTESE VERDE DA NANO ZIRCÔNIA	40
3.2.1	Caracterização das nanopartículas de zircônia	41
3.3	INCORPORAÇÃO DA NANO ZIRCÔNIA NO PEBD	41

3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POLIMÉRICAS	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA NANO ZIRCÔNIA	45
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO PEBD COM ZIRCÔNIA.....	49
4.2.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	49
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)	50
4.2.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	53
4.2.4	Grau de cristalinidade (X_c)	57
4.2.5	Cristalinidade relativa (X_t)	59
4.2.6	Tempo total de cristalização (t_t)	61
5	CONCLUSÃO.....	65
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	66
	REFERÊNCIAS.....	67
	APÊNDICE A – Termogramas de DSC	75

1 INTRODUÇÃO

Agentes nucleantes são substâncias que ao serem adicionadas interagem com a massa polimérica para criação de núcleos cristalinos estáveis em níveis energéticos mais altos, ou seja, em maiores temperaturas. No ano de 1970, Binsbergen publicou seu estudo denominado “*Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins. Part 1. Chemical and physical nature of nucleating agents*”, onde avaliou o efeito de mais de 2000 substâncias na nucleação de poliolefinas. Sua contribuição para o desenvolvimento do tema foi de suma importância. Binsberger (1970) destacou alguns grupos funcionais junto às características físicas e químicas das partículas que apresentaram efeito nucleante heterogêneo para as resinas estudadas. Com base em seus estudos, inúmeras pesquisas foram realizadas e uma infinidade de substâncias nucleantes para polímeros foram descobertas.

Embora as primeiras pesquisas sobre agentes nucleantes em polímeros tenham acontecido há aproximadamente meio século, o tema ainda hoje produz inovações tecnológicas. A ação nucleante de partículas inorgânicas, tais como sílica e óxidos metálicos, possui um abrangente estudo, porém pouco se sabe sobre o efeito da zircônia na microestrutura da matriz polimérica. A zircônia pode ser encontrada em três diferentes fases cristalinas: tetragonal, monoclinica e cúbica; ou ainda no estado amorfo. A diferenciação da estrutura cristalina da zircônia é dependente das condições da síntese, da temperatura de calcinação e dos reagentes utilizados. Entre os métodos de obtenção da zircônia destacam-se as rotas sol-gel que empregam reagentes menos nocivos ao ambiente e dão origem às partículas de nano zircônia com dimensão que podem chegar a 5 nm utilizando ácido cítrico, glicose, frutose, maltose, sacarose ou extrato de plantas como agente redutor. Estas são denominadas “rotas verdes” (AHMAD; SHAHAZAD; PHUL, 2017; BUMAJDAD, 2018; CHAKRAVARTY, 2010; CUI et al., 2012; DA SILVA et al., 2019; DWIVEDI, 2011; FATHIMA; PUGAZHENDHI; VENIS, 2017; GOHARSHADI; HADADIAN, 2012; KAZEMI et al., 2020; MANOHARAN, 2015; PRASAD, 2018; RAHIM et al., 2019; REDDY et al., 2018; SAGADEVAN; PODDER; DAS, 2016; ZHU et al., 2007; ZINATLOO-AJABSHIR; SALAVATI-NIASARI, 2016).

Estudos mostram que a adição de zircônia em matrizes poliméricas ocasiona aumento da resistência à tração, aumento do módulo de elasticidade, aumento da dureza e aumento da resistência ao desgaste. Os polímeros com zircônia incorporada em sua estrutura são estudados para aplicações diversas, tais como: sistemas de proteção de metais, próteses dentárias; ou em outras aplicações que necessitem de boa resistência mecânica e ao desgaste. Estudos ainda

mostram que a incorporação de zircônia ocasiona acréscimo na temperatura de cristalização (T_c) e acréscimo na temperatura de transição vítrea (T_g), indicando possíveis alterações na cristalinidade de diversas resinas tais como ABS, PMMA e poliolefinas (AMRISHRAJ; SENTHILVELAN, 2018a; CAO et al., 2019; CHAUDHARI et al., 2007; EDUOK; SZPUNAR; EBENSO, 2019; ELMADANI et al., 2019; KUMAR et al., 2014; NABIYEV et al., 2020a; ROSTAMIYAN; FERASAT, 2017; WANG; WU; LI, 2010).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), as poliolefinas são as resinas poliméricas mais consumidas no Brasil atualmente e correspondem a mais de 50% do total consumido no país. Por sua vez, o Polietileno (PE) é a resina mais consumida e corresponde a aproximadamente 39% desse total. A indústria de transformação plástica em 2021 era formada por 11.339 empresas que no ano de 2022 empregaram mais de 343 mil trabalhadores. O estado de Santa Catarina possui grande destaque neste setor, sendo o segundo maior empregador do Brasil com mais de 44 mil vagas. Dentro deste cenário, a cidade de Joinville despontou em 2017 como a terceira maior empregadora do setor, com mais de 8 mil trabalhadores, atrás apenas de São Paulo - SP e Guarulhos - SP. A grande importância da indústria do plástico e do polietileno para economia regional e nacional acarreta a necessidade de diferenciais tecnológicos para os processos produtivos. O presente estudo se enquadra neste cenário buscando melhores propriedades e eficiência no processo de transformação, avaliando os efeitos das nanopartículas de zircônia (Zr-NP) obtida por síntese verde como agente nucleante do polietileno de baixa densidade (PEBD) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2017, 2021; HELMAN, 2017).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito nucleante de diferentes concentrações de nanopartículas de zircônia obtidas por rota verde, utilizando como redutor o extrato obtido da raiz de *Euclea natalensis*, no polietileno de baixa densidade (PEBD).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as nanopartículas de zircônia obtidas por rota verde utilizando como redutor o extrato obtido da raiz de *Euclea natalensis*;
- Obter e caracterizar amostras de polietileno de baixa densidade (PEBD) com diferentes concentrações de nanopartículas de zircônia;
- Avaliar o efeito nucleante de diferentes concentrações de nanopartículas de zircônia nas transições térmicas primárias do polietileno de baixa densidade (PEBD);
- Avaliar o efeito nucleante de diferentes concentrações de nanopartículas de zircônia no grau de cristalinidade do polietileno de baixa densidade (PEBD);

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NUCLEAÇÃO

A nucleação é a etapa que inicia a cristalização dos materiais, neste estágio, os primeiros núcleos estáveis que servirão de base para o crescimento do grão são formados. O processo nucleação é regido pela termodinâmica segundo a Equação 1, onde o termo $4\pi r^2 \gamma_{SL}$ representa o trabalho necessário para formação da interface sólido-líquido ao redor do cristal enquanto o termo $\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta H| \frac{(T_M - T)}{T_M}$ representa o calor latente liberado quando se forma o volume unitário do sólido. Caso a energia liberada pela estruturação do sólido seja maior que a energia necessária para estabilizar a superfície sólido/líquido ($W_f < 0$), o sistema terá trabalho livre e tenderá a crescer, resultando em um núcleo estável. Analisando os termos acima descritos é possível identificar que ambos são função do raio. Ao diferenciar a Equação 1 é obtida a Equação 2 que ao utilizar a condição $\left(\frac{dW_f}{dr} = 0\right)$ em $(r = r^*)$, sendo r o raio da superfície e r^* o raio crítico, chega-se à Equação 3. Para esta nova condição, quando $(r < r^*)$ teremos $\left(\frac{dW_f}{dr} > 0\right)$ e, portanto, o núcleo tenderá a perder átomos, enquanto $(r > r^*)$ teremos $\left(\frac{dW_f}{dr} < 0\right)$ que significará a existência de trabalho livre, e, portanto, tenderá a crescer. Por se tratar da estabilidade de núcleos contendo uma única substância em sua composição, este mecanismo é denominado nucleação homogênea. Com base no raio crítico também podemos calcular o volume crítico (V^*) do sistema conforme Equação 4 (ASHBY; JONES, 2008).

$$W_f = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta H| \frac{(T_M - T)}{T_M} \quad (1)$$

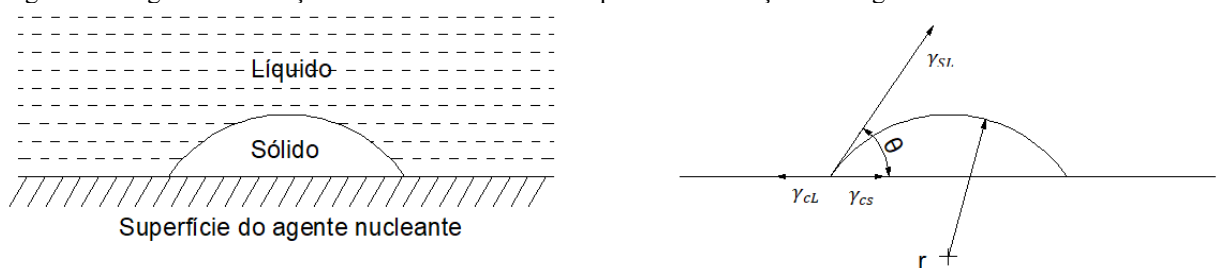
$$\frac{dW_f}{dr} = 8\pi r \gamma_{SL} - 4\pi r^2 |\Delta H| \frac{(T_M - T)}{T_M} \quad (2)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL} T_M}{|\Delta H| (T_M - T)} \quad (3)$$

$$V_{hom}^* = \frac{4}{3}\pi(r_{hom}^*)^3 \quad (4)$$

Quando impurezas estão presentes na poça do fundido, estas podem agir muitas vezes como uma espécie de catalisador no processo de nucleação e, diferentemente do processo de nucleação homogênea descrito anteriormente, o núcleo agora será constituído do material fundido junto com uma segunda fase no estado sólido. Para ocorrência da nucleação heterogênea o material fundido e a segunda fase adicionada devem possuir afinidade físico-química que possibilite boa molhabilidade. O ângulo de contato entre o líquido e o sólido pode ser representado por θ conforme mostra a Figura 1. Quanto melhor a interação entre os componentes, menor será o ângulo θ e, conseqüentemente, o particulado terá uma forte tendência de ser molhado, reduzindo a área superficial e o trabalho necessário para formar e estabilizar a superfície. O novo raio crítico para uma nucleação heterogênea pode ser descrito conforme a Equação 5, que demonstra a redução da necessidade de super-resfriamento do fundido para obtenção da estabilidade devido ao aumento na dimensão do raio. A nucleação heterogênea será predominante em relação a homogênea devido à redução da área superficial proporcionada pela partícula de impureza. Esta relação reduz a energia de superfície do núcleo que conseqüentemente facilita a ocorrência de núcleos estáveis (ASHBY; JONES, 2008; FENG; JIN; HAY, 1998; MARCO et al., 2002).

Figura 1 - Ângulo de interação entre o catalisador e o líquido na nucleação heterogênea



Fonte: Adaptado de Ashby e Jones (2008)

$$r_{het}^* = \frac{r_{hom}^*}{\left(\frac{1}{2}\left\{1 - \frac{3}{2}\cos\theta + \frac{1}{2}\cos^3\theta\right\}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (5)$$

2.2 AGENTES NUCLEANTES

Os agentes nucleantes são substâncias que interagem com o polímero durante seu resfriamento auxiliando na nucleação heterofásica. Esses compostos podem ser classificados conforme sua natureza em orgânicos ou inorgânicos ou conforme sua interação com a matriz polimérica em solúveis ou insolúveis. Os primeiros estudos acerca de substâncias nucleantes de polímeros indicaram uma maior eficiência das substâncias insolúveis, porém atualmente é sabido que substâncias solúveis também podem ser bastante eficazes (BINSBERGEN, 1970; NAGARAJAN; LEVON; MYERSON, 2000; WANG; SONG; BAO, 2010).

Os primeiros agentes nucleantes inorgânicos desenvolvidos foram derivados de minerais tais como talco e caulim. Por outro lado, os orgânicos inicialmente estudados foram hidrocarbonetos funcionalizados, principalmente com os grupos carboxilato, sulfonato e fosfonato. Estes agentes são insolúveis na matriz polimérica e são exemplos da primeira geração de aditivos modificadores de cristalização desenvolvidos (BINSBERGEN, 1970; MARCO et al., 2002).

2.2.1 Agentes nucleantes orgânicos

Aditivos orgânicos atualmente são amplamente utilizados na indústria de transformação do plástico. Sua utilização está constantemente ligada com a busca de melhores propriedades ópticas, mecânicas, estabilidade dimensional e otimização da produção.

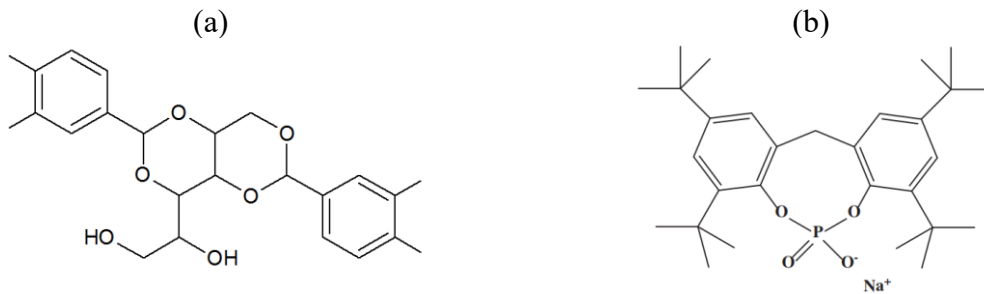
Um dos mais estudados aditivos solúveis, o 1,3:2,4-dibenzilideno sorbitol (DBS), foi apresentado na década de 80 como um poderoso nucleante de polipropileno e, ainda hoje, tem suas variantes comercializadas. Os desenvolvimentos tecnológicos das últimas décadas originaram três gerações de derivados de sorbitol. O composto 1,2,3,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene sorbitol) (DMDBS) é um exemplo da terceira geração dos derivados de sorbitol e apresenta uma eficiência em torno de 35% maior que o talco ou o próprio DBS. Uma representação esquemática de sua molécula pode ser observada na Figura 2 (a) (AZEREDO, 2010; MARCO et al., 2002; WANG; SONG; BAO, 2010).

Ao ser processado junto com o polímero o DMDBS se solubiliza na massa polimérica fundida e, no resfriamento, cristaliza-se formando uma rede complexa de fibras com cerca de 100 nm de extensão e 10 nm de seção em uma temperatura um pouco superior a T_c da matriz polimérica. Esta estrutura, formada por fibras extremamente pequenas possuem uma ótima dispersão no meio originando inúmeros sítios de nucleação heterogênea. Vale ressaltar que a nucleação heterogênea do polímero ocorre apenas onde sua rede fibrilar é formada. Tendo uma solubilidade na massa polimérica em torno de 800 a 1000 ppm, a eficácia do DBS e seus derivados está limitada à abrangência da rede formada pela quantia máxima da substância solubilizada na matriz polimérica (AZEREDO, 2010; PATIL et al., 2013; QUAN; LI; YAN, 2013a).

Novos compostos são citados na literatura como de ultra eficiência. Entre esses pode-se citar: 2,4,6-trimetil-1,3,5-benzeno-isamidas; sais metálicos de fosfato heterocíclico aromático substituído, tais como: o sódio 2,20-metileno bis-(4,6-di-terc-butilfenil), fosfato fabricado pela BASF e conhecido comercialmente por Irgastab NA11; fibras sintéticas como a do poli-(tetrafluoroetileno) (PTFE) e do PP; polímeros como o poli (vinilciclohexano) isotático (PVCH) (ABRAHAM et al., 2013; ALCAZAR et al., 2006; MENYHÁRD et al., 2009; PATIL et al., 2013; QUAN; LI; YAN, 2013a).

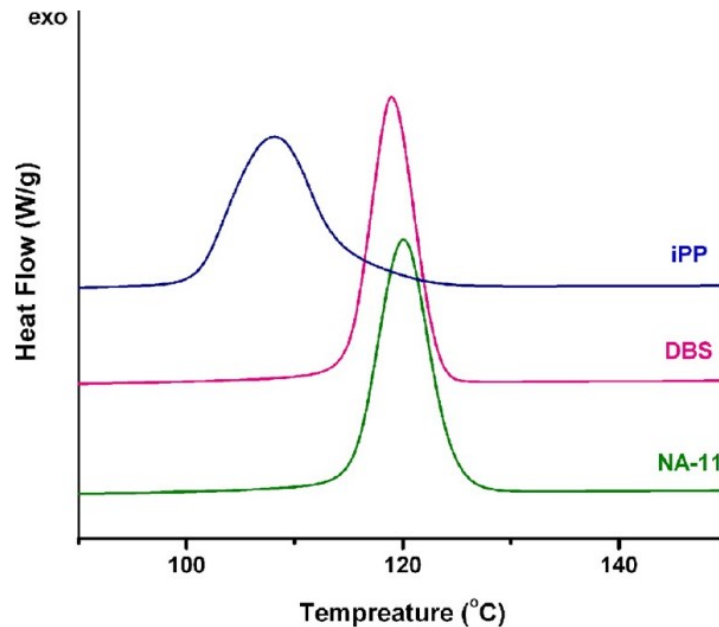
Diferentemente do DBS e seus derivados, o NA11 não é limitado por sua solubilidade na massa polimérica. Estudos realizados por Quan, Li e Yan (2013) demonstram que a eficiência do DBS e NA-11 na redução do super-resfriamento necessário para cristalização é semelhante. Este fato pode ser observado na Figura 3, que mostra as análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) realizadas durante o resfriamento do polipropileno isotático (iPP) com diferentes aditivos. O mecanismo de atuação do NA e seus derivados advém da dissociação e associação de hidrogênios ligados, proporcionado pelo aquecimento do material, que causam mudanças conformacionais na molécula. A representação da molécula do NA11 pode ser observada na Figura 2 (b) (HU et al., 2016).

Figura 2 - Estrutura molecular de alguns agentes nucleantes (a) DMDBS, (b) NA11



Fonte: Adaptado de (a) Azeredo (2010) e (b) Patil et al. (2013)

Figura 3 - Comparativo das temperaturas de cristalização obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) com diferentes agentes nucleantes



Fonte: Quan; Li; Yan (2013)

2.2.2 Agentes nucleantes inorgânicos

Há tempos a ação nucleante de partículas minerais é estudada. Substâncias inorgânicas como o talco, a sílica e os óxidos metálicos, por vezes utilizados como pigmentos, são exemplos de agentes nucleantes que constam na literatura. Em geral, devido ao caráter iônico, tais substâncias não possuem solubilidade nas poliolefinas. Visando uma melhor dispersão e maior

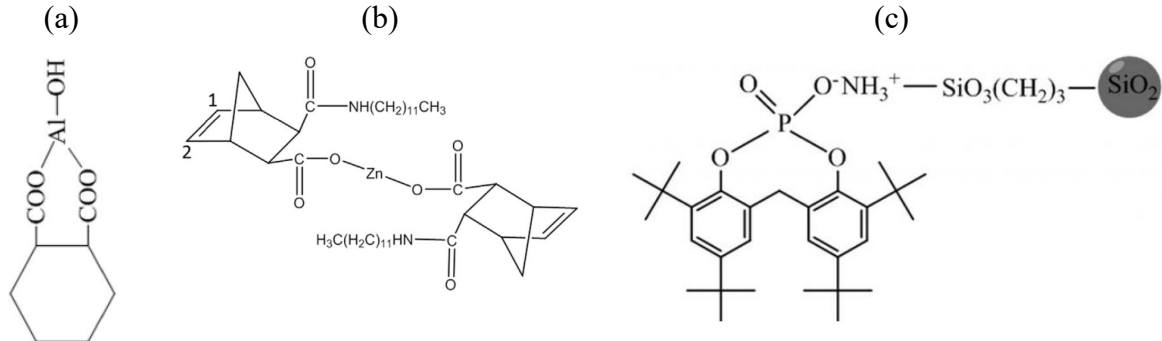
eficiência a utilização de óxidos nanométricos e a incorporação de modificadores de superfície tem sido foco de pesquisas na área (BINSBERGEN, 1970; MARCO et al., 2002; YAKHNIN et al., 1969).

Um exemplo de aditivo inorgânico industrialmente utilizado é o CaCO_3 . Sua adição em poliolefinas afeta a nucleação e, dessa forma, pode ser utilizado como agente nucleante. O efeito nucleante do CaCO_3 nanométrico no polipropileno isotático (iPP) é diretamente dependente da forma cristalina em que o material se encontra e do tipo de modificador de superfície empregado. Sua eficiência na redução do super-resfriamento é de até 4 °C, o que é considerada baixa quando comparado ao DBS que pode atingir até 18 °C (AVELLA et al., 2006a, 2006b; JU et al., 2017).

A utilização de sílica também é relatada na literatura como eficiente aditivo para o melhoramento das propriedades mecânicas das poliolefinas. Assim como ocorre com CaCO_3 , a presença da sílica ocasiona uma redução da mobilidade das cadeias poliméricas proporcionada pela presença do particulado sólido em sua matriz que, por consequência, alteram as propriedades mecânicas do polímero. Estudos de cristalinidade nestes materiais indicaram alteração no tamanho dos esferulitos na matriz polimérica e demonstraram que a sílica não apenas altera as propriedades mecânicas, mas também a nucleação. Sua eficiência é dependente do tamanho das partículas, da dispersão, do tipo de modificador de superfície empregado e da concentração. O número de núcleos induzidos pela sílica cresce junto com sua concentração no polímero até atingir 6% em massa. A sílica não possui boa dispersão na matriz polimérica e normalmente se encontra em forma de aglomerados. Visando a melhor eficiência, estudos buscam a criação de nanopartículas (NP) híbridas contendo uma estrutura orgânica que atua como compatibilizante. Estas novas substâncias possuem melhor afinidade com a matriz polimérica e proporcionam melhores dispersões (LI et al., 2018; PUSTAK et al., 2013).

Conhecido como bom agente retardante de chama, o óxido de alumínio também é um eficiente nucleante sendo que sua incorporação no fundido pode reduzir em até 10 °C o super-resfriamento do polímero. Estudos de diversos outros sais e óxidos metálicos, tais como: zinco, sódio, cádmio, magnésio, lítio e bário, como agentes nucleantes, também são encontrados na literatura. Em geral, seus estudos exploram a incorporação em molécula híbrida buscando melhor compatibilidade com a matriz polimérica. A melhor afinidade ajuda na redução dos aglomerados de aditivo e, conseqüentemente, melhora a dispersão. Algumas moléculas híbridas encontradas na literatura podem ser observadas na Figura 4 (LI et al., 2018; ZHANG; LI; CHEN, 2017; ZHANG et al., 2017; ZHAO et al., 2017).

Figura 4 - Moléculas híbridas atualmente estudadas como agente nucleante de polímero. (a) Molécula HHPA ligada com sal de alumínio estudada por Zhang et al. (2017); (b) molécula do agente nucleante NBDA30 apresentado por Zhao et al. (2017); (c) Estudo realizado por Li et al. (2018) com nanopartículas de sílica



Fonte: Adaptado de (a) Zhang, Li e Chen (2017), (b) Zhao et al. (2017) e (c) Li et al. (2018)

Efeitos sinérgicos envolvendo substâncias com diferentes mecanismos de nucleação também são focos de pesquisas. Os trabalhos na área buscam a sinergia entre os diferentes mecanismos de ação, normalmente envolvendo um aditivo solúvel e um segundo insolúvel. Nestes trabalhos, fibras naturais ou poliméricas tem seus efeitos estudados em conjunto com aditivos solúveis a fim de obter melhor efeito nucleante (ABRAHAM et al., 2013; BERNLAND; SMITH, 2009; BINSBERGEN, 1970; MAI et al., 2002; MARCO et al., 2002; QUAN; LI; YAN, 2013b). Um resumo dos efeitos de diversos agentes nucleantes encontrados na literatura está apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 - Resumo dos efeitos de diversos agentes nucleantes

Matriz polimérica	Agente nucleante	Efeito reportado	Referência
Polipropileno homopolímero	DMDBS 2200ppm	Aumento T _c : de 113 °C para 132 °C; Aumento X _c : de 58% para 60%;	(AZEREDO, 2010)
	NaBz 1600ppm	Aumento T _c : de 113 °C para 130 °C; Aumento X _c : de 58% para 57%;	
	HYPER 2200ppm	Aumento T _c : de 113 °C para 136 °C; Aumento X _c : de 58% para 60%;	
Polipropileno isostático	MILLAD 3988 %=0,5	Aumento T _c : de 110.1 °C para 129.6 °C; Aumento da entalpia de fusão: de 93,5 J/g para 100,2 J/g;	(MARCO et al., 2002)
	STEAMIC 00S %=1,5	Aumento T _c : de 110,1 °C para 122.4 °C; Aumento da entalpia de fusão: de 93.5 J/g para 98,4 J/g;	
Polipropileno linear	Sílica modificada 0.2%	Aumento T _c : de 116.35 °C para 124.17 °C; Aumento X _c : de 39.6% para 45.67%;	(LI et al., 2018)

Matriz polimérica	Agente nucleante	Efeito reportado	Referência
Polipropileno	hidróxido de alumínio-pimelato de cálcio	1% Aumenta tc: de 113 °C para 120.4 °C 5% Aumenta tc: de 113 °C para 121 °C 10% Aumenta tc: de 113 °C para 122.7 °C	(ZHANG et al., 2017)

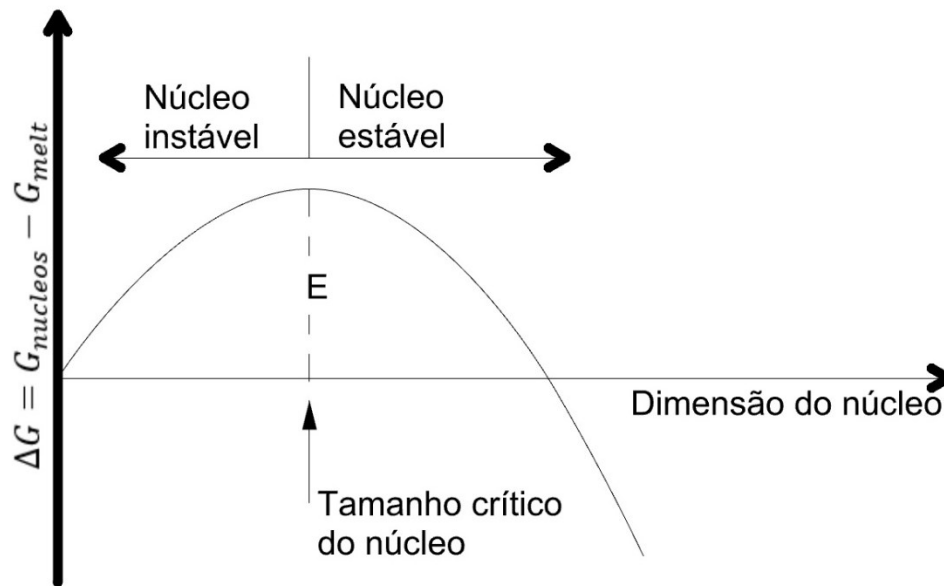
Fonte: O Autor (2024)

2.3 EFEITOS DO AGENTE NUCLEANTE NOS POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

Grande parte dos materiais poliméricos termoplásticos se caracterizam pela coexistência da fase amorfa e cristalina em sua microestrutura e, por isso, são intitulados materiais semicristalinos. Por sua vez, a quantificação da fase cristalina deste material é denominada grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade é normalmente representado em termos percentuais, sendo dependente do tipo da resina, dos parâmetros de processamento e da taxa de resfriamento do fundido. Alterações na microestrutura dos polímeros podem proporcionar alterações nas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas (ASHBY; JONES, 2008; CALLISTER JR; RETHWISCH DAVID G., 2012).

A adição de impurezas na massa fundida do polímero pode acarretar uma cristalização heterogênea durante seu resfriamento. Esses elementos que quando adicionados influenciam a cristalização do polímero são denominados agentes nucleantes. A nucleação heterogênea ocorre preferencialmente à nucleação homogênea devido a menor energia de superfície necessária para estabilizar a nova fase. A Figura 5 exemplifica a relação entre energia, dimensão do núcleo e tamanho crítico do núcleo, onde se observa a existência de uma energia livre mínima para estabilização do núcleo. O agente nucleante reduz a necessidade desta energia permitindo que os cristais iniciem seu crescimento em níveis energéticos maiores. Desta forma, a cristalização heterogênea pode ocorrer em temperaturas superiores à homogênea e, assim, conceder à massa polimérica uma forma física estável em temperaturas mais elevadas. Outros efeitos comuns ao uso de agente nucleante são: alteração da cinética de cristalização, alteração tanto no tamanho quanto na quantidade de cristais, e a formação de fases cristalinas distintas (KERSCH; SCHMIDT; ALTSTÄDT, 2016; MOLLOVA et al., 2013).

Figura 5 - Correlação entre energia, tamanho do núcleo e limite crítico do núcleo



Fonte: Adaptado de Rabello e De Paoli (2013)

O controle da nucleação e do crescimento dos esferulitos são atualmente importantes fatores de desempenho e produtividade na indústria de transformações de plástico. A possibilidade de redução do super-resfriamento da massa polimérica ocasionada pela adição de agentes nucleantes corrobora com a redução do tempo de resfriamento da peça fabricada e, conseqüentemente, com a melhoria na produtividade do processo fabril. Como já visto anteriormente, a nucleação heterogênea é preferencial frente à homogênea. Portanto, uma das principais formas de controle destas propriedades é por meio da adição de agentes nucleantes (ASHBY; JONES, 2008).

Incrementos no percentual de cristalinidade ou modificações no tipo de fase formada no material podem acarretar alterações nas propriedades mecânicas do material, enquanto a quantidade, formato e tamanho dos cristais podem ocasionar mudança nas propriedades ópticas. Em virtude deste último efeito citado, alguns agentes nucleantes também podem ser denominados “agentes clarificantes” (AZEREDO, 2010; ERIK ANDREASSEN et al., 2002; IMAMURA, 2010; KRISTIANSEN et al., 2003).

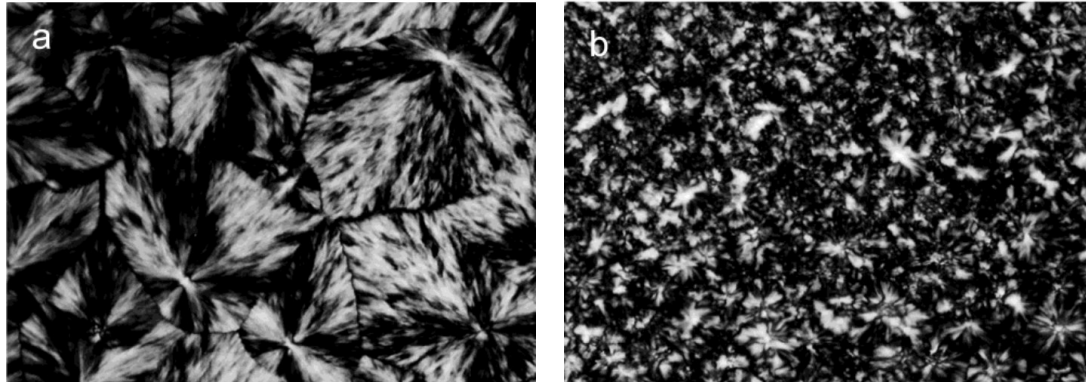
A nucleação heterogênea em polímeros é conhecida e estudada há muito tempo. Estudos datados do início do século XX já evidenciaram testes com centenas de possíveis agentes nucleantes, porém, as características necessárias para uma substância atuar como agente nucleante ainda não possuem uma definição exata. Inicialmente dizia-se que esses agentes teriam que ser cristalinos com boa compatibilidade química e insolúveis na massa polimérica,

mas a descoberta dos agentes nucleantes solúveis, como o Sorbitol, modificaram estes conceitos iniciais (BINSBERGEN, 1970; NAGARAJAN; LEVON; MYERSON, 2000).

Não somente a eficiência do processo produtivo é visada ao optar pelo uso de agentes nucleantes. Minerais como o talco, sílica e carbonato de cálcio são normalmente empregados industrialmente visando melhores propriedades mecânicas. O mecanismo que aumenta as propriedades mecânicas do polímero, em parte, é devido às alterações ocasionadas pelo aditivo na mobilidade das cadeias poliméricas. Outro fator determinante para as propriedades é o tipo e o percentual de estrutura cristalina criada no processo de cristalização (IMAMURA, 2010; WANG et al., 2015).

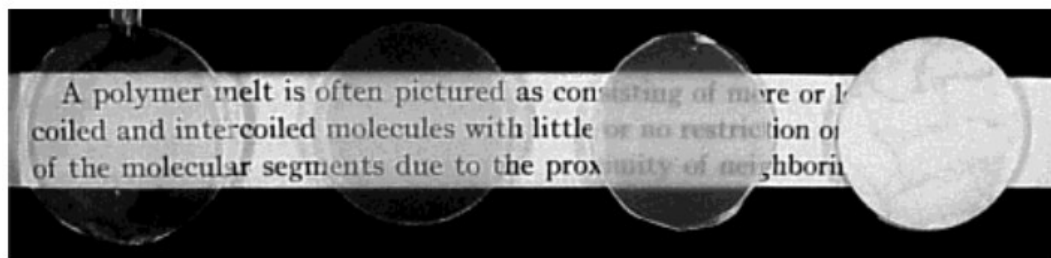
Alguns agentes nucleantes são denominados de clarificantes pela indústria de transformação de plástico quando sua aplicação é para controle da opacidade do produto processado. A adição de substâncias como o DMDBS e NA11, comumente comercializados para esse fim, geram grande número de esferulitos durante o super-resfriamento do polímero. A grande quantidade de núcleos gerada inibe o crescimento dos esferulitos e gera alteração na propriedade óptica do polímero. A Figura 6 mostra em (a) o processo de cristalização do polipropileno com 0,1% em massa de DMDBS que apresenta grandes esferulitos, porém, em pequena quantidade. Em (b) observa-se esferulitos pequenos e em grande quantidade produzidos no resfriamento do polipropileno com adição de 0,2% em massa do mesmo aditivo. A taxa de resfriamento também é fator determinante para formação da microestrutura dos polímeros. Resfriamento lento proporciona ao polímero longo tempo de crescimento dos esferulitos, enquanto altas taxas inibem o crescimento. A Figura 7 mostra o efeito da taxa de resfriamento na propriedade óptica do polipropileno aditivado com 1% de DMDBS. Observa-se na imagem que a opacidade aumenta nas amostras da esquerda para a direita na medida que as taxas de resfriamento permitem um maior tempo para a cristalização do material (KRISTIANSEN et al., 2003; MARCO et al., 2002; RAAB; ŠČUDLA; KOLAŘÍK, 2004).

Figura 6 - Micrografia óptica (a) iPP com 0,1% de DMDBS em massa, (b) iPP com 0,2% em massa de DMDBS. Barra de escala com 100 μm



Fonte: KRISTIANSEN et al., (2003)

Figura 7 - Efeito da taxa de resfriamento na propriedade óptica do polipropileno aditivado com 1% de DMDBS. A taxa de resfriamento foi reduzida da esquerda para a direita



Fonte: KRISTIANSEN et al., (2003)

2.4 ZIRCÔNIA

A zircônia é um material cerâmico que pode ser obtido por meio de síntese hidrotérmica, sonoquímica e sol-gel. Na literatura é possível encontrar três diferentes fases cristalinas correlacionada a zircônia: cúbica, tetragonal e monoclinica, ou ainda a zircônia na fase amorfa (AHMAD; SHAHAZAD; PHUL, 2017; BUMAJDAD, 2018; CHAKRAVARTY, 2010; CUI et al., 2012; DA SILVA et al., 2019; DWIVEDI, 2011; FATHIMA; PUGAZHENDHI; VENIS, 2017; GOHARSHADI; HADADIAN, 2012; KAZEMI et al., 2020; MANOHARAN, 2015; PRASAD, 2018; RAHIM et al., 2019; REDDY et al., 2018; SAGDEVAN; PODDER; DAS, 2016; ZHU et al., 2007; ZINATLOO-AJABSHIR; SALAVATI-NIASARI, 2016).

Um dos fatores que demonstra influência direta nas fases cristalinas é a temperatura de calcinação. Amostras calcinadas a temperaturas acima de 400 °C apresentaram fases cristalinas que variam conforme os parâmetros do processo de calcinação, enquanto amostras

calcinadas abaixo desta temperatura se apresentam como amorfas (GOHARSHADI; HADADIAN, 2012). A calcinação resulta em uma ligeira redução na concentração de água fisicamente adsorvida no ZrO_2 junto à reorganização estrutural da zircônia. Isso sugere que a principal fonte de perda de massa durante o aquecimento corresponde à remoção inicial da água fisicamente adsorvida (RAHIM et al., 2019).

2.4.1 Métodos de obtenção da nano zircônia

Em geral, os métodos utilizados para a obtenção de nanopartículas são podem ser de dois diferentes tipos: (i) *top-down* e (ii) *botton-up*. A primeira consiste no fracionamento de objetos macroscópicos até a obtenção dos nanomateriais, enquanto na segunda, a obtenção das nanopartículas é feita por meio de manipulação química em nível atômico para construir gradativamente a estrutura nanométrica. Devido aos problemas físicos intrínsecos relacionados à energia necessária para quebrar objetos macroscópicos até o nível nanométrico, a abordagem (ii) *botton-up* é mais aplicada, e por esta razão, esta será enfatizada.

2.4.1.1 Síntese hidrotérmal

A síntese hidrotérmica é amplamente utilizada para obter uma grande variedade de nanopartículas. Neste processo são utilizados reatores pressurizados para permitir que a água, em alta temperatura e pressão, seja capaz de dissolver componentes da reação, o que não seria possível em condições normais.

Para a síntese hidrotérmica de nanopartículas de zircônia (Zr-NP) podem ser utilizados dois precursores diferentes: nitrato de zircônio e oxiclreto de zircônio. Para o agente redutor, também chamado de mineralizador, normalmente é empregada uma base como amônia, hidróxido de sódio, ureia ou hidrazina. A condição de síntese pode variar dependendo do tipo e concentração do precursor e mineralizador, mas são necessárias temperaturas superiores a 150 °C e tempos de reação de até 24 h. Embora a água seja o solvente mais comumente utilizado, as mesmas variações usando álcoois como metanol ou n-propanol são relatadas. Para esses casos o termo síntese solvotérmica é mais apropriado (AHMAD; SHAHAZAD; PHUL, 2017;

CUI et al., 2012; FATHIMA; PUGAZHENDHI; VENIS, 2017; LI et al., 2008; PRASAD, 2018; REDDY et al., 2018; SAGADEVAN; PODDER; DAS, 2016; ZHU et al., 2007).

Os diferentes reagentes e condições de reação dão origem a diferenças no tamanho das partículas, na porosidade e na microestrutura da Zr-NP, que pode se apresentar como amorfo ou com diferentes sistemas cristalinos. A nanopartícula obtida a partir da síntese utilizando 0,035 mol de oxicloreto de zircônio em solução aquosa com adição de amônia em solução de 25% em peso à temperatura de 150 °C por 3 horas sob agitação pode originar Zr-NP com área superficial de 327,1 m²/g e porosidade com dimensões variando entre 2 nm e 18 nm (CUI et al., 2012). Outra via semelhante descrita na literatura utilizou 0,85 g de oxicloreto de zircônio em 60 mL de solução aquosa com adição de 60 mL de amônia em solução com pH 10 à temperatura de 200 °C por 12 horas. Após a síntese, o material foi tratado termicamente por 1 hora a 450 °C. Ao final, foi obtido Zr-NP tetragonal com tamanho de ~12,7 nm. A atividade fotocatalítica deste material impregnado com matriz foi avaliada sob irradiação de luz UV usando laranja de metila (MO) como poluente orgânico modelo. Os resultados mostraram que 99% de degradação foi alcançada em 50 min (REDDY et al., 2018). Um resumo dos principais precursores, redutores e condições de síntese encontrados na literatura pode ser visto no Quadro 2.

Quadro 2 - Resumo de alguns precursores, redutores e condições de síntese hidrotermal encontradas na literatura

Precursor	Agente Redutor	Condição de síntese	Indicação do tamanho de partícula (método)	Referência
nitrate de zircônio	hidróxido de sódio	150 °C; 24 h	5 nm -20 nm (MET)	(ZHU et al., 2007)
nitrate de zircônio	ureia	180 °C; 12 h	~24 nm (MET)	(FATHIMA; PUGAZHENDHI; VENIS, 2017)
oxicloreto de zircônio	amônia	150 °C; 3 h	~5 nm (MET); área específica de 327,1 m ² /g (BET)	(CUI et al., 2012)
oxicloreto de zircônio	hidróxido de potássio	180 °C; 16 h	~24 nm (MET)	(SAGADEVAN; PODDER; DAS, 2016)
oxicloreto de zircônio	amônia	200 °C; 12 h	~12,7 nm (MET)	(REDDY et al., 2018)

Fonte: O Autor (2024)

2.4.1.2 Sonoquímica

O processo ultrassônico é uma rota simples que tem sido amplamente empregada para produzir novos materiais nanoestruturados em condições ambientes. A irradiação de ondas sonoras ultrassônicas causa cavitação no meio líquido possibilitando a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas. O colapso de bolhas com vida útil curta (menos de um nanossegundo) produz intenso aquecimento local e alta pressão (ZINATLOO-AJABSHIR; SALAVATI-NIASARI, 2014).

O termo síntese sonoquímica refere-se ao uso de ondas sonoras de alta frequência (> 20 kHz), também conhecidas como ondas de ultrassom, para favorecer reações químicas. O uso do ultrassom induz o fenômeno da cavitação acústica promovendo a geração de pontos quentes que podem atingir altas pressões e temperaturas. A síntese sonoquímica da nano zircônia é realizada sem surfactante e dá origem a nanopartículas esféricas uniformes com distribuição de tamanho estreita (MANOHARAN, 2015; ZINATLOO-AJABSHIR; SALAVATI-NIASARI, 2016). Vale ressaltar que o ultrassom também pode ser utilizado para ressuspender e estabilizar nanopartículas, sendo assim uma técnica muito importante também no pós-tratamento de nanomateriais.

O primeiro relato da síntese de um complexo de Zr via método sonoquímico utilizou metanol e Monoetilenoglicol (MEG) como solventes para produção de Zr-NP. Quando comparada as mais tradicionais rotas de síntese, a sonoquímica se revela simples, eficiente, de baixo custo e ecologicamente correta para coordenação de compostos supramoleculares em nanoescala. Os resultados mostraram que a zircônia obtida utilizando o metanol possuía sistema cristalino monoclinico com tamanho de partícula de 53 nm. Ao substituir o meio por MEG foram obtidas partículas com dimensões de 25 nm (RANJBAR et al., 2014, 2016). O método sonoquímico foi ainda relatado para a síntese do complexo nanoestruturado de Zr, usando $[\text{ZrO}(\text{dmph})\text{I}_2]$ (dmph = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) e empregando como solventes o metanol junto com o MEG. Os resultados demonstram que ao utilizar MEG o t-ZrO₂ produzido apresentou partículas menores (RANJBAR et al., 2014, 2016). A zircônia nanocristalina com morfologia esponjosa homogênea e com tamanho pequeno de nanocristalitos foi sintetizada com sucesso via método sonoquímico a partir de nitrato de zirconila e propilenodiamina como precursores em meio aquoso (ZINATLOO-AJABSHIR; SALAVATI-NIASARI, 2014).

Um resumo dos principais precursores, redutores e condições de síntese encontrados em alguns dos estudos citados pode ser visto no Quadro 3.

Quadro 3 - Resumo de alguns precursores, redutores e condições de síntese sonoquímica encontradas na literatura

Precursor	Agente Redutor	Condição de síntese	Indicação do tamanho de partícula	Referência
ZrO(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	Minoxidil, KI	1H, US:600W, 2 5KHZ	25 nm – 53 nm – (MEV)	(RANJBAR et al., 2016)
ZrO(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	Propileno diamina	70 W/m ² por 20 min	20 nm (MET)	(ZINATLOO-AJABSHIR; SALAVATI-NIASARI, 2014)
ZrO(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	KI, Ligante neocuproína	1H, 400W, 20 KHZ.	39 nm – 59 nm – (MEV)	(RANJBAR et al., 2014)
ZrO(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	NH ₃ .H ₂ O	30 min, 380 W	-	(LIANG et al., 2003)

Fonte: O Autor (2024)

2.4.1.3 Sol-Gel

A técnica sol-gel consiste em uma suspensão coloidal de baixa viscosidade (fase sol) que é convertida em uma fase gel reticulada. Este procedimento é utilizado na síntese de uma ampla gama de nanopartículas. A rota sol-gel de nanopartículas envolve essencialmente o uso de um precursor de zircônia, normalmente disperso em água (fase sol), e um catalisador adequado para promover a formação da fase gel, principalmente por meio de uma reação de hidrólise. Para o processo, o n-propóxido de zircônio e o oxiclreto de zircônio são relatados como precursor de zircônia, enquanto soluções de amônia ou ácido cítrico são usadas como agentes de formação da fase de gel. A amônia também é descrita como um agente de hidrolisação do acetilacetonato de zircônio. A aplicação de síntese sol-gel não hidrolítica de tetracloreto de zircônio (IV) também é relatada na literatura como método de obtenção de nanopartículas de zircônia (BUMAJDAD, 2018; CHAKRAVARTY, 2010; DWIVEDI, 2011; MAJEDI; DAVAR; ABBASI, 2018; TANA et al., 2017; V. DOS SANTOS; N.P. DA SILVEIRA; C.P. BERGMANN, 2014).

A síntese não hidrolítica é realizada à temperatura de 200° C por 7 h e apresenta rendimento de aproximadamente 76%. Esta rota originou as menores partículas encontradas nesta pesquisa bibliográfica com tamanho médio de 2,1 nm e pequena dispersão variando entre 1,5 nm e 3 nm (TANA et al., 2017).

A dimensão e a fase cristalina das Zr-NP obtida pela síntese sol-gel podem ser controladas pelo tipo de reagentes utilizados e pela temperatura de calcinação. Ao realizar a síntese da Zr-NP utilizando oxicloreto de zircônio com amônia em solução com pH 1 a 50 °C com adição de glicose-frutose em proporção 1:1 em uma solução aquosa de 10%, é possível obter Zr-NP amorfa, monoclinica ou tetragonal com tamanho partícula variando de 8 nm a 75 nm (BASHIR et al., 2018).

A técnica sol-gel atualmente tem sido empregada no estudo e desenvolvimento de rotas verdes de síntese da Zr-NP. A utilização de reagentes à base de ácido cítrico, glicose, frutose, maltose, sacarose ou extrato de plantas como a *Rosmarinus officinalis* e *Euclea natalensis* são encontrados na literatura (DA SILVA et al., 2019; DAVAR; MAJEDI; MIRZAEI, 2018; TANA et al., 2017). Estas rotas verdes de forma geral originam nanopartículas esféricas de dimensões variando entre 7 nm e 20 nm com tamanho de cristalitos muito próximo aos tamanhos médios das partículas. Um resumo dos principais precursores, redutores e condições de síntese dos estudos citados é apresentado no Quadro 4.

Quadro 4 - Resumo de alguns precursores, redutores e condições de síntese sol-gel encontradas na literatura

Precursor	Agente Redutor	Indicação do tamanho de partícula	Referência
oxicloreto de zircônia octahidratado	<i>Rosmarinus officinalis</i> (rosemary) extrato	12-17 nm (MEV-FEG); tamanho de cristalito ~16 nm (Scherrer)	(DAVAR; MAJEDI; MIRZAEI, 2018)
Hidrozircônia	ácido cítrico	11,2 nm – 39,1 nm (MET)	(KAZEMI et al., 2020)
oxicloreto de zircônia	amônia	8 nm – 75 nm (MEV); tamanho de cristalito 12.7 nm – 47 nm (Scherrer)	(BASHIR et al., 2018)
oxicloreto octahidratado	Ácido oxálico di-hidratado	–	(BHAGYANATHAN; KARUPPUSWAMY; KRISHNARAJ, 2018)
oxicloreto de zircônia octahidratado	amônia	Média de 11 nm (analisador a laser de tamanho de partículas); tamanho de cristalito 13.5 nm (Scherrer)	(MA et al., 2018)
Etóxido de zircônio	Ácido benzoico	2,1 nm (TEM)	(TANA et al., 2017)
oxicloreto de zircônia	<i>Euclea Natalensis</i> extrato	~5 nm – ~9 nm (MET); tamanho de cristalito ~5.9 nm – ~8.5 nm (Scherrer)	(DA SILVA et al., 2019)

Fonte: O Autor (2024)

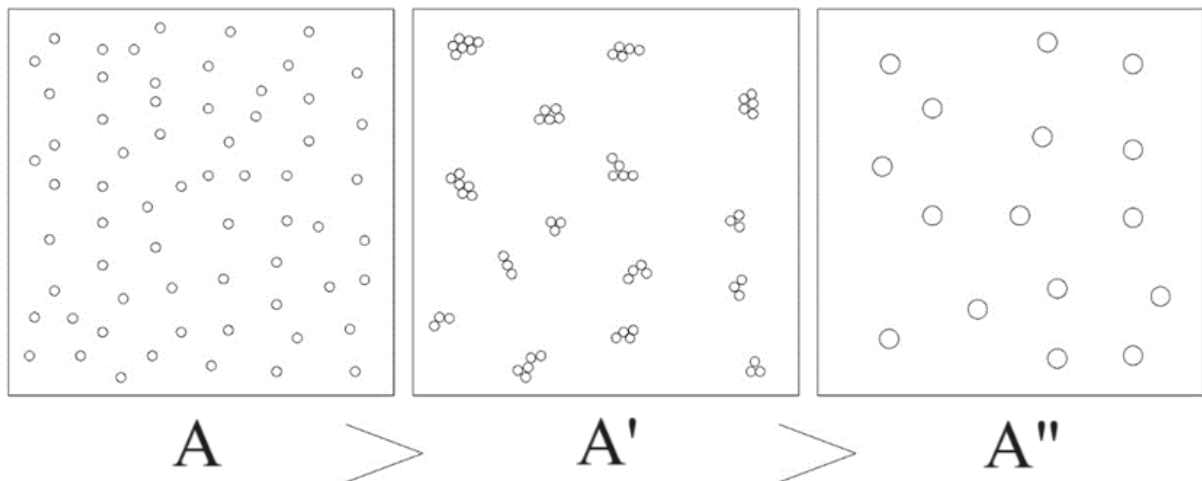
2.5 EFEITOS DA ZIRCÔNIA EM POLÍMEROS

A incorporação da zircônia em matrizes polimérica é atualmente foco de diferentes estudos. Este capítulo apresenta um levantamento bibliográfico dos diversos efeitos e aplicações referentes a incorporação de Zr-NP em matrizes poliméricas.

2.5.1 Efeito do tamanho de partícula e dispersão

A redução do tamanho de partícula e sua dispersão dentro da matriz polimérica costuma ter uma grande influência nos resultados obtidos. A formação de aglomerados reduz a área de interface entre os materiais e pode ocasionar redução dos efeitos esperados, além de perda das propriedades mecânicas do material nanocompósitos. A ilustração apresentada na Figura 8 demonstra o efeito do tamanho de partícula e formação de aglomerados na área superficial das partículas.

Figura 8 - Efeito da dispersão das nanopartículas na área de interface entre a matriz polimérica e o nanomaterial



Fonte: O Autor (2024)

Os nanocompósitos obtidos pela adição de Zr-NP em uma matriz polimérica normalmente apresentam aglomerados devido à dificuldade de dispersão. Os mecanismos utilizados para realizar a homogeneização do composto são variados e dependentes do tipo da

resina polimérica empregada no processo. O Quadro 5 mostra uma relação das resinas empregadas e os possíveis métodos utilizados para dispersão e homogeneização da Zr-NP.

Quadro 5 - Relação entre a resina empregada e o método utilizado para dispersão e homogeneização da Zr-NP

Polímero	Método de dispersão	Referência
Policarbonato (PC)	Extrusora dupla rosca	(ROSTAMIYAN; FERASAT, 2017)
Polipropileno (PP)	Extrusora dupla rosca	(WANG; WU; LI, 2011)
Polietileno (PE)	Dispersão durante a síntese do PEBDL	(JONGSOMJIT; PANPRANOT; PRASERTHDAM, 2006)
Blenda de Polietileno	Extrusão Balão	(KUMAR et al., 2014)
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	Dispersão durante a síntese do PMMA	(WANG; WU; LI, 2010)
EPOXY	Agitação mecânica	(MEDINA; HAUPERT; SCHLARB, 2008)
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	Extrusora dupla rosca	(AMRISHRAJ; SENTHILVELAN, 2018b)

Fonte: O Autor (2024)

Visando uma melhor dispersão e a redução de aglomerados cerâmicos na matriz, diversas substâncias são utilizadas como modificadores de superfície para auxiliar na compatibilização da matriz polimérica com a nano zircônia. Os agentes utilizados são variados e dependem da matriz polimérica utilizada. O Quadro 6 demonstra alguns exemplos do binário modificadores/polímero observados na literatura.

Quadro 6 - Exemplos do binário modificadores/polímero empregados na compatibilização da Zr-NP

Matriz polimérica	Agente compatibilizante	Referência
Epoxy	Silano	(MA et al., 2018)
Polietileno (PE)	Titanato	(KUMAR et al., 2014)
Poli(metacrilato de metila) (PMMA))	Silano	(ELMADANI et al., 2019)
Borracha nitrílica	Tris Hidroximetil Aminometano	(AMBILKAR; DAS, 2023)

Fonte: O Autor (2024)

2.5.2 Influência da zircônia nas propriedades mecânicas dos polímeros

Conhecer sobre as propriedades mecânicas dos materiais é essencial para grande parte das aplicações comerciais das resinas poliméricas. O controle ou melhora das propriedades

mecânicas dos polímeros pode ser obtido por meio de mecanismos que ocasionem redução da mobilidade das cadeias poliméricas que modificam propriedades, tais como: módulo de elasticidade, alongamento, resistência a tração, e resistência ao impacto. Estes efeitos são dependentes da natureza, dispersão e tamanho das partículas utilizadas e da compatibilidade entre as fases. Um mal acoplamento entre os componentes poderá gerar regiões concentradoras de tensões que facilitam a formação de micro trincas mesmo sob baixas tensões ocasionando uma piora de propriedades mecânicas (AMRISHRAJ; SENTHILVELAN, 2018b; CAO et al., 2019; IMAMURA, 2010).

Outro mecanismo que afeta diretamente as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos semicristalinos é a cristalinidade do material e os tipos de fases cristalinas. A adição de partículas sólidas em meio à matriz polimérica pode ocasionar cristalização heterogênea durante o resfriamento da massa fundida podendo alterar a cinética de cristalização, o grau de cristalinidade, e o tipo de fase cristalina gerada (ASHBY; JONES, 2008; IMAMURA, 2010; NIU; WANG; LI, 2018)

Neste sentido, diversos estudos correlacionados à incorporação de materiais cerâmicos em matrizes poliméricas são encontrados na literatura. A seguir serão citados alguns que enfocam a aplicação de Zr-NP em diferentes matrizes a fim de modificar as propriedades do material original.

O compósito obtido a partir da blenda politetrafluoretileno (PTFE)/PPS com nano zircônia é um exemplo citado na literatura. O politetrafluoretileno (PTFE) é amplamente utilizado na indústria devido às suas excelentes propriedades mecânicas, estabilidade química e térmica. A adição de Zr-NP na blenda de PTFE/PPS apresentou uma melhoria significativa na resistência ao desgaste. Os resultados demonstraram que adição de 10% em volume de Zr-NP reduziu a taxa de desgaste em estado estacionário para $4,3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ resultando em uma melhoria de 195 vezes quando comparado ao PTFE/PPS puro (CAO et al., 2019).

A adição de 3% em peso de Zr-NP à matriz polimérica de ABS provocou um ganho de resistência à tração (de $\sim 35,4 \text{ MPa}$ para $\sim 39,6 \text{ MPa}$); do módulo de elasticidade (de $\sim 2535 \text{ MPa}$ para $\sim 2650 \text{ MPa}$); e da dureza (de $\sim 87,5 \text{ Shore-D}$ para $\sim 90,5 \text{ Shore-D}$). Também foi observado que nas mesmas condições houve redução na resistência ao impacto (de $\sim 34 \text{ kJ/m}^2$ para $\sim 21 \text{ kJ/m}^2$) e no alongamento (de $\sim 22,5\%$ para $\sim 1,65\%$) do material. Tais indicativos demonstraram que ao adicionar 3% de Zr-NP o material alterou seu mecanismo de fratura de plástico para frágil (AMRISHRAJ; SENTHILVELAN, 2018b).

O polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) é utilizado na fabricação de filmes poliméricos e embalagens por extrusão de balão. A resistência ao rasgamento apresentou aumento com a adição de 0,5% em peso de Zr-NP (de 15,29 N/m para 15,55 N/m) quando comparado ao material puro. A resistência à tração apresentou valores máximos com a adição de 1,5% Zr-NP (22,3 MPa para 27,5 MPa com adição de 1,5% em peso de Zr-NP). O alongamento na ruptura mostrou uma redução junto ao aumento do percentual de Zr-NP adicionado ao material. A adição de 2% de Zr-NP ocasionou a redução de 543% para 413%. As propriedades ópticas do filme polimérico sofreram um aumento de opacidade com a adição de Zr-NP, sendo que 2% em peso de Zr-NP ocasionaram o aumento da opacidade de 31,9% para 71,9%. Embora o artigo não possua foco no estudo da cristalinidade do polímero, estes efeitos observados são fortes indícios de um possível efeito nucleante do Zr-NP no polipropileno (KUMAR et al., 2014).

A redução de peso em equipamentos de alta performance é um desafio constante para os engenheiros. O policarbonato (PC) é amplamente empregado em substituição ao vidro devido a sua baixa densidade, boa propriedade óptica e resistência mecânica. A adição em baixa concentração de Zr-NP em uma matriz de PC resultou na melhora de diversas propriedades mecânicas do polímero, tais como dureza, resistência a tração e flexão. Porém, adições em concentrações maiores que 3% em massa ocasionaram uma drástica redução destas (ROSTAMIYAN; FERASAT, 2017).

Estudos envolvendo resinas termofixas também são encontrados na literatura. Entre estes destacam-se os materiais obtidos com resina epóxi. A adição das nanopartículas rígidas induz mecanismos específicos de fratura na matriz epóxi, o que significa maior absorção de energia antes da falha. Aumento nos módulos de elasticidade, resistência a tração, e dureza são também efeitos observados nos nanocompósitos (MA et al., 2018; MEDINA; HAUPERT; SCHLARB, 2008). Um resumo dos efeitos ocasionados pela adição de nano zircônia nas diversas matrizes poliméricas pode ser observado no Quadro 7.

Quadro 7 - Efeitos descritos na literatura de nanocompósitos de zircônia com diversas matrizes poliméricas

Matrix polimérica	Efeito reportado	Referência
PTFE/ PPS	O estudo mostrou que a adição de 10% em volume de nano zircônia à blenda PTFE/PPS reduziu a taxa de desgaste em estado estacionário para $4,3 \times 10^{-6}$ mm ³ /Nm. Este resultado mostrou uma melhora de 195 vezes quando comparado à blenda PTFE/PPS	(CAO et al., 2019)

Matrix polimérica	Efeito reportado	Referência
A adição de 3% de ZrO ₂ no ABS:	Resistência a tração (MPa): aumento de 35,4 para 39,6; Dureza (ShoreD): aumento de 87,5 para ~90,5; Alongamento: redução de 22,5% para ~1,65%; Resistência ao impacto (kJ/m ²): redução de 34 para ~21;	(AMRISHRAJ; SENTHILVELAN, 2018b)
Blenda de PEBDL com adição de Zr-NP	Resistência ao rasgo (N/m): aumentou de 15,29 para 15,55 com adição de 0,5% em peso de Zr-NP Resistência à tração (MPa): aumento de 22,3 para 27,5 com adição de 1,5% em peso Zr-NP Força de ruptura (psi): aumento de 32,71 para 41,26 com adição de 1,5% em peso Zr-NP Alongamento na ruptura: redução de 543% para 413% com adição de 2% em peso de Zr-NP Opacidade: aumento de 31,9% para 71,9% com adição de 2% em peso de Zr-NP	(KUMAR et al., 2014)
Polycarbonato (PC)	Resistência à tração (MPa): aumento de 5% para adição de 1% em massa de Zr-NP Módulo de elasticidade (MPa): Aumento de 61% para adição de 5% em massa de Zr-NP; Resistência ao impacto Izod: aumento de 35% para adição de 2% em massa;	(ROSTAMIYAN; FERASAT, 2017)
Epóxi	Resistência à tração (MPa): aumento de 73 para 105 com adição de 4% em massa de Zr-NP; Módulo de elasticidade (GPa): aumento de 2,7 para 3,5 com adição de 4% em massa de Zr-NP	(MA et al., 2018)

Fonte: O Autor (2024)

2.5.3 Influência da zircônia nas transições térmicas dos polímeros

Os polímeros são materiais semicristalinos que em geral apresentam transições de primeira e segunda ordem durante seu aquecimento e resfriamento. As principais transições características destes materiais são a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), e temperatura de transição vítrea (T_g).

Diversos estudos com Zr-NP relatam alterações nas transições térmicas de matrizes poliméricas. Estudos apresentam relatos de alterações na T_m e T_c em blendas de polietileno. Tais indícios apontam um possível efeito nucleante da Zr-NP (KUMAR et al., 2014; NABIYEV et al., 2020a). Alterações na T_g provocadas pela incorporação de Zr-NP foram também observadas para diversas resinas. Estas alterações podem sugerir a formação de uma forte interação da matriz com a nano zircônia ocasionando uma redução do movimento interno do material (AMRISHRAJ; SENTHILVELAN, 2018b). No ABS foi observado um aumento de até 5 °C na T_g do material após a adição da nano zircônia (AMRISHRAJ; SENTHILVELAN, 2018b). Para o PMMA e o epóxi, resultados similares também são descritos na literatura

(MEDINA; HAUPERT; SCHLARB, 2008; WANG; WU; LI, 2010). Dentre as publicações consultadas, observa-se que inúmeros estudos sinalizam os fortes indícios do efeito nucleante da Zr-NP em resinas poliméricas diversas. Porém, estudos mais aprofundados comprovando tal efeito não foram encontrados. Um resumo dos efeitos relatados pode ser observado no Quadro 8.

Quadro 8 - Resumo dos possíveis efeitos da Zr-NP nas transições térmicas de diversas matrizes poliméricas

Matriz polimérica	Concentração de Zr-NP / Efeito reportado	Referência
PEBDL	Indica alterações térmicas, ópticas e mecânicas que podem estar correlacionadas com um possível efeito de nucleação do Zr-NP	(KUMAR et al., 2014)
PEAD	1 vol.% /Reduz Tc: de 118,2 °C para 117,9 °C 5vol.% /Aumenta Tc: de 118,2 °C para 132,7 °C) 20vol.%/ Aumenta Tc: de 118,2 °C para 131,3 °C) <hr/> 1 vol.%/ Aumenta Tc: de 112,9 °C para 113,7 °C 5vol.%/ Reduz Tc: de 112,9 °C para 112,8 °C 20vol.%/ Aumenta Tc: de 112,9 °C para 113,5 °C	(NABIYEV et al., 2020b)
ABS	3%/ aumenta Tg: de 96,6°C para 101,8°C	(AMRISHRAJ; SENTHILVELAN, 2018)
EPOXY	8%/ aumenta Tg: de 100°C para 108°C	(MEDINA; HAUPERT; SCHLARB, 2008)
PMMA	5%/ aumenta Tg: de 112,7°C para 115,2°C	(WANG; WU; LI, 2010)

Fonte: O Autor (2024)

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

A nano zircônia foi obtida via síntese verde utilizando como precursor o oxiclreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) (Neon/Brasil, 99,9%) e, como redutor, o extrato obtido da raiz de *Euclea natalensis*. A matriz polimérica utilizada foi o polietileno de baixa densidade PEBD EB853 produzido pela Brasken com índice de fluidez de 2.7 g/10min e densidade de 0,923 g/cm³.

3.2 SÍNTESE VERDE DA NANO ZIRCÔNIA

A preparação da nano zircônia teve início com a produção do extrato de *Euclea natalenses* utilizado como redutor no processo de síntese. Após a moagem a raiz foi lavada com água destilada em abundância, seca a 60 °C por 24 h em estufa com atmosfera ambiente e posteriormente triturada no moinho. A raiz após moagem apresentou formas fibrosas com aproximadamente 5mm de comprimento. A raiz triturada foi posta sob agitação a 80 °C por 1 h em solução de água destilada com concentração de 75 g/L. Na sequência o sistema foi filtrado a vácuo com papel filtro e a solução resultante foi denominada de extrato da raiz.

Para a síntese foi utilizada a metodologia adaptada de Silva et. al. (2019). Uma solução aquosa de 300 ml com oxiclreto de zircônio 0,2 mol/L à temperatura ambiente foi preparada em reator de vidro e mantida sob agitação mecânica. O extrato de raiz de *Euclea natalenses* foi adicionado à solução com fluxo de 3,5 mL/min durante três horas. O precipitado resultante foi extraído com o processo de filtração a vácuo e posteriormente seco em estufa a 105 °C por 24 h, sendo desaglomerado na sequência por maceração. Para calcinação o material foi submetido em forno mufla a um aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 600 °C onde foi mantido por 3 horas. Ao fim do processo foram obtidas nanopartículas de zircônia (Zr-NP). A temperatura adotada para o processo de calcinação foi estabelecida com base nos estudos de Dwivedi et al. (2011), da Silva et al. (2019) e Bashir et al. (2018). Salienta-se que a temperatura

de calcinação estabelecida para este estudo visou minimizar a ocorrência de diferentes fases cristalinas da zircônia.

3.2.1 Caracterização das nanopartículas de zircônia

As nanopartículas de óxido de zircônio foram caracterizadas com difração de raio X (DRX: RIGAKU MiniFlex600) após o processo de calcinação. O método de Rietveld foi empregado para a identificação e quantificação das fases cristalinas e o método de Scherer foi empregado para estimar o tamanho médio do cristalito das estruturas de zircônia (BASHIR et al., 2018; DA SILVA et al., 2019; DAVAR; MAJEDI; MIRZAEI, 2018).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV: Jeol JSM-6390) foi empregada para estudar a morfologia dos aglomerados e das nanopartículas de zircônia após o processo de calcinação. Os estudos com MEV foram realizados com energia de feixe 15 keV e com diferentes magnificações. Simultaneamente a técnica de energia dispersiva de fluorescência de raios-x (EDS) foi empregada para a identificação química. Nestes procedimentos, as nanopartículas de zircônia foram dispersadas por ultrassom em álcool etílico e posteriormente colocada no porta amostras, sendo então recobertas com ouro para a garantia da condução elétrica.

Para os estudos mais detalhados do formato e tamanho médio das nanopartículas de zircônia foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET: JEM-1011). Neste procedimento as nanopartículas de zircônia foram dispersadas por ultrassom em álcool etílico e postas no porta amostras.

3.3 INCORPORAÇÃO DA NANO ZIRCÔNIA NO PEBD

Para incorporação da nano zircônia na matriz polimérica, o PEBD foi solubilizado em tolueno à temperatura de 90 °C, sob agitação mecânica. Após a total solubilização do polímero as nanopartículas de zircônia (Zr-NP) foram adicionadas lentamente com auxílio de uma espátula ao meio e mantidas sob constante agitação para evaporação do solvente. A extração final do solvente foi realizada em estufa a 60 °C durante 24h.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POLIMÉRICAS

Para caracterização foram produzidas 7 diferentes amostras de PEBD variando o percentual de nano zircônia 0% a 6%, sendo estas codificadas como “0x”; onde x representa o percentual de zircônia incorporada ao PEBD.

As análises de calorimetria exploratório diferencial (DSC) foram realizadas em triplicatas sendo a 1ª e a 2ª repetição das amostras nomeadas como “0x-1” e “0x-2”, respectivamente. A Tabela 1 apresenta o planejamento completo com as amostras e as repetições aplicadas para o DSC.

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras contendo diferentes percentuais de nanopartículas de zircônia (Zr-NP) incorporadas no polietileno de baixa densidade (PEBD)

Amostra	Amostras adicionais analisadas por DSC		PEBD (%)	Zr-NP (%)
	1ª Repetição	2ª Repetição		
00	00-1	00-2	100%	0%
01	01-1	01-2	99%	1%
02	02-1	02-2	98%	2%
03	03-1	03-2	97%	3%
04	04-1	04-2	96%	4%
05	05-1	05-2	95%	5%
06	06-1	06-2	94%	6%

Fonte: O Autor (2024)

A técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR) (Bruker) foi utilizada para caracterização e identificação da matriz polimérica. Esta análise também visou a detecção de possíveis alterações químicas na matriz em decorrência da presença da Zr-NP ou do processo de incorporação empregado na dispersão das nanopartículas.

A avaliação da dispersão das nanopartículas de zircônia na matriz de PEBD foi realizada empregando microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG: Magellan 400 L FEG). As amostras foram recobertas com ouro para a garantia da condução elétrica e analisadas com energia de feixe de 2.0 e 5.0 keV em diferentes ampliações.

As amostras de PEBD contendo diferentes percentuais de Zr-NP foram avaliadas por calorimetria exploratório diferencial (DSC: Perkin Elmer). Os termogramas foram obtidos com dois ciclos térmicos no intervalo de temperatura de 35 °C a 180 °C; com atmosfera de

nitrogênio; taxa de aquecimento de 10 °C/min; e taxa de resfriamento de 5 °C/min. Os ensaios foram realizados em triplicatas para cada composição. A partir dos termogramas do segundo ciclo térmico foram determinadas as temperaturas de início e de fim da cristalização e fusão, bem como os valores das respectivas entalpias de cristalização e de fusão.

O grau de cristalinidade foi determinado para todas as amostras a partir dos valores de entalpia obtidos dos termogramas por meio da Equação 6. O valor de referência para entalpia de fusão do material com 100% de cristalinidade (ΔH_f°) foi de 290 J/g (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006). Esta metodologia de cálculo foi realizada em acordo com Kong e Hay (2002).

$$X_c = \frac{[\Delta H_f - \Delta H_c]}{[\Delta H_f^\circ]} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

X_c : grau de cristalinidade da amostra

ΔH_f : calor de fusão da amostra

ΔH_f° : calor de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino

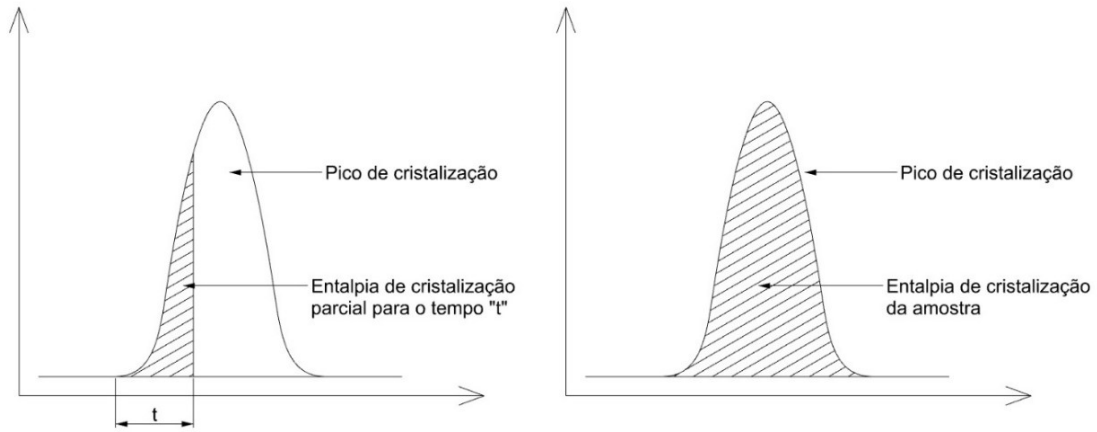
ΔH_c : calor de cristalização da amostra

A cristalinidade relativa (X_t) demonstra a evolução da cristalinidade do material em relação ao tempo. Sua determinação é feita fracionando o pico de cristalização do material em tempos intermediários para determinar cristalinidade do polímero em cada tempo “t” (WELLEN; RABELLO, 2010). Para o cálculo do X_t foi utilizada a Equação 7.

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\Delta H_c} \quad (7)$$

Onde o numerador representa a entalpia parcial de cristalização gerado no intervalo arbitrário de tempo “t”, e o denominador representa a entalpia total observada da cristalização. A Figura 9 demonstra de forma esquemática a obtenção da entalpia parcial a partir das áreas dos termogramas de DSC para o tempo “t” e a entalpia total de cristalização da amostra.

Figura 9 - Ilustração esquemática da obtenção das entalpias parciais e totais de cristalização das amostras a partir dos termogramas de DSC



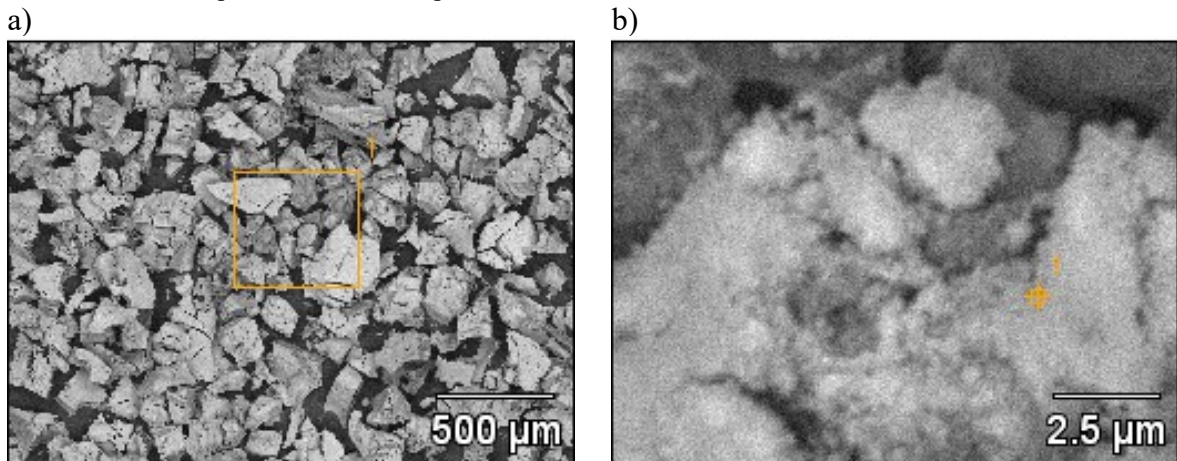
Fonte: O Autor (2024)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA NANO ZIRCÔNIA

O material obtido na síntese foi submetido a calcinação a uma temperatura de 600 °C em forno tipo mufla. As amostras calcinadas foram analisadas com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e suas imagens são apresentadas na Figura 10, com ampliação de 50 vezes, e na Figura 10b com ampliação de 9000 vezes. As micrografias revelam a formação de grandes aglomerados após o processo de calcinação. Os aglomerados são constituídos por pequenas partículas, da ordem de dezenas de nanômetros. O EDS da região 1 demarcada na Figura 10a revela a presença de oxigênio e zircônia. O EDS feito pontualmente no aglomerado observado com ampliação de 9 mil vezes e assinalado na Figura 10b também indica a presença de zircônia juntamente com outros componentes, como carbono e cálcio. Estas substâncias observadas são residuais e oriundos do uso do extrato da raiz de *Euclea natalenses* na síntese da nanopartícula.

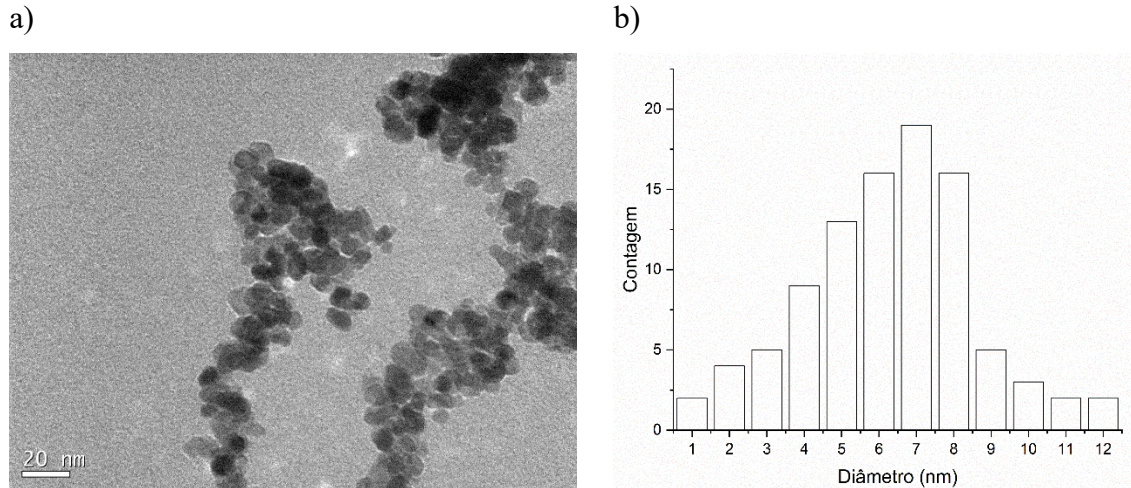
Figura 10 - Análise microscópica (MEV) de partículas após calcinação. (a) aglomerados de partículas com aumento de 50x com destaque para região "1" analisada por EDS; (b) Superfície do aglomerado com aumento de 9.000x destacando o ponto "1" analisado por EDS



Fonte: O Autor (2024)

Uma micrografia da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é apresentada na Figura 11 e confirma que os aglomerados observados são compostos por nanopartículas com tamanho médio de 6,7 nm. A Figura 11a mostra de forma notória a formação das nanopartículas, enquanto a Figura 11b mostra a distribuição unimodal para o tamanho das nanopartículas observadas.

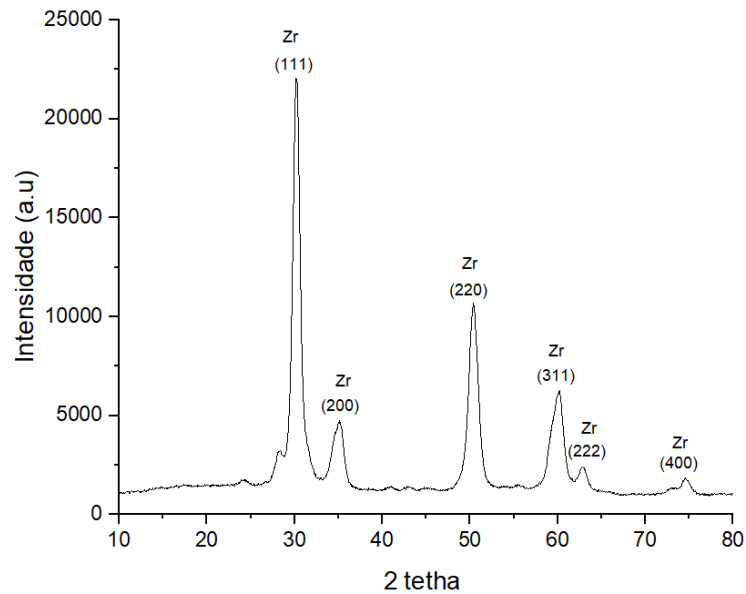
Figura 11 - Micrografia TEM da Zr-NP após a calcinação; b) Dispersão de tamanho de partículas obtido a partir das micrografias de TEM



Fonte: O Autor (2024)

Na Figura 12 é apresentado o difratograma de raios x do material obtido após o processo de calcinação. O difratograma revela picos de difração em 2θ igual a $30,18^\circ$, $34,93^\circ$, $50,36^\circ$, $59,94^\circ$, $62,89^\circ$ e $74,68^\circ$ associados respectivamente aos planos (111), (200), (220), (311), (222) e (400) das estruturas cristalinas cúbicas de zircônia (JCPDS No. 27-0997) (DA SILVA et al., 2019; SALAVATI-NIASARI; DADKHAH; DAVAR, 2009; SHAIK et al., 2019). A partir do refinamento com o método de Rietveld, confirma-se a presença de zircônia com fase amorfa e fase cristalina cúbica nos percentuais de 36,59% e 55,94%, respectivamente. Empregando o método de Scherrer tendo como padrão o silício monocristalino, o tamanho médio de cristalito determinado foi de 8,74 nm (BASHIR et al., 2018; DA SILVA et al., 2019; DAVAR; MAJEDI; MIRZAEI, 2018). Os picos de menor intensidade observados muito se assemelham aos do carbonato de cálcio (JCPDS card No. 01-086-0174), indicando a possível presença destas impurezas na amostra (BURCIAGA-DÍAZ, 2019; TANGBORIBOON; KUNANURUKSAPONG; SIRIVAT, 2012).

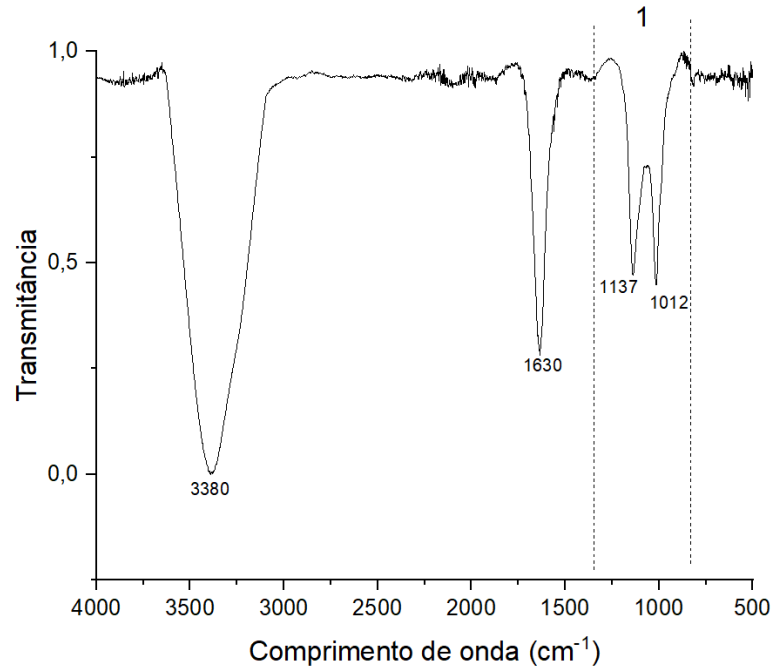
Figura 12 - Análise de DRX da Zr-NP com a indicação dos picos e planos cristalinos característicos da Zr-NP com estrutura cristalina cúbica



Fonte: O Autor (2024)

O espectro de FTIR da Zr-NP após a calcinação a 600 °C é apresentado na Figura 13, onde pode-se observar bandas na região de 900 cm^{-1} a 1150 cm^{-1} (região 1 em destaque) características da zircônia. Estes picos foram também relatados por Dwivedi et al. (2011) e da Silva et al. (2019). A banda observada na região de 1630 cm^{-1} indica a possível presença de carbonila na amostra que pode estar correlacionada com a utilização do extrato da raiz utilizada como agente redutor na síntese da Zr-NP (GUGLIELMINOTTI et al., 1997; PLATERO; MENTRUIT, 1997). A banda observada na região de 3380 cm^{-1} está correlacionada à presença de hidroxilas e a moléculas de água adsorvidas na amostra (RAHIM et al., 2019).

Figura 13 - Espectro de FTIR da Zr-NP após calcinação a 600°C



Fonte: O Autor (2024)

Os resultados obtidos nas diferentes técnicas utilizadas para caracterização comprovaram a formação de nanopartículas de zircônia com estruturas cristalinas cúbicas de tamanho inferior a 10 nm. Resultados similares foram obtidos por da Silva et al. (2019) que reportou a obtenção de nanopartículas de zircônia com tamanho variando entre 5,9 nm e 8,54 nm usando o método sol-gel de síntese no qual este trabalho se baseou.

Outros trabalhos encontrados na literatura relatam resultados que se assemelham aos alcançados no presente trabalho. Bashir et al. (2018) empregou o método sol-gel com precursor de oxiclreto de zircônio e agente redutor de amônia para obtenção de Zr-NP com dimensão variando entre 8 nm e 75 nm. Após calcinação a temperaturas variadas entre 100 °C e 1000 °C constatou-se a obtenção das estruturas cristalinas tetragonal e monoclinica junto a fase amorfa, sendo que a fase amorfa variou de 39,3% a 89,3%. De modo geral, a rota de síntese verde empregada neste trabalho se mostrou bastante satisfatória ao originar nanopartículas de zircônia com percentual cristalino superior a 50% e dimensões médias abaixo de 10 nm. Um resumo dos resultados obtidos com um paralelo com os dados da literatura pode ser observado no Quadro 9.

Quadro 9 - Comparativo dos resultados obtidos neste trabalho com a literatura

Na literatura	Resultados obtido neste trabalho
Obtenção de nanopartículas de óxido de zircônia com tamanho variando entre 5.9 nm e 8.54 nm (da Silva et al., 2019);	Nanopartículas de óxido de zircônia com estruturas cristalinas cúbicas de tamanho inferior a 10 nm;
Obtenção de nanopartículas de óxido de zircônia com tamanho variando 8 nm e 75 nm (Bashir et al., 2018);	Tamanho médio de cristalito de 8,74 nm
Obtenção de estruturas cristalinas tetragonal e monoclinica junto a fase amorfa. A proporção da fase amorfa variou entre 39,3% e 89,3% (Bashir et al., 2018);	Nano óxido de zircônia com estrutura cúbica junto a fase amorfa; Percentual cristalino superior a 50%;

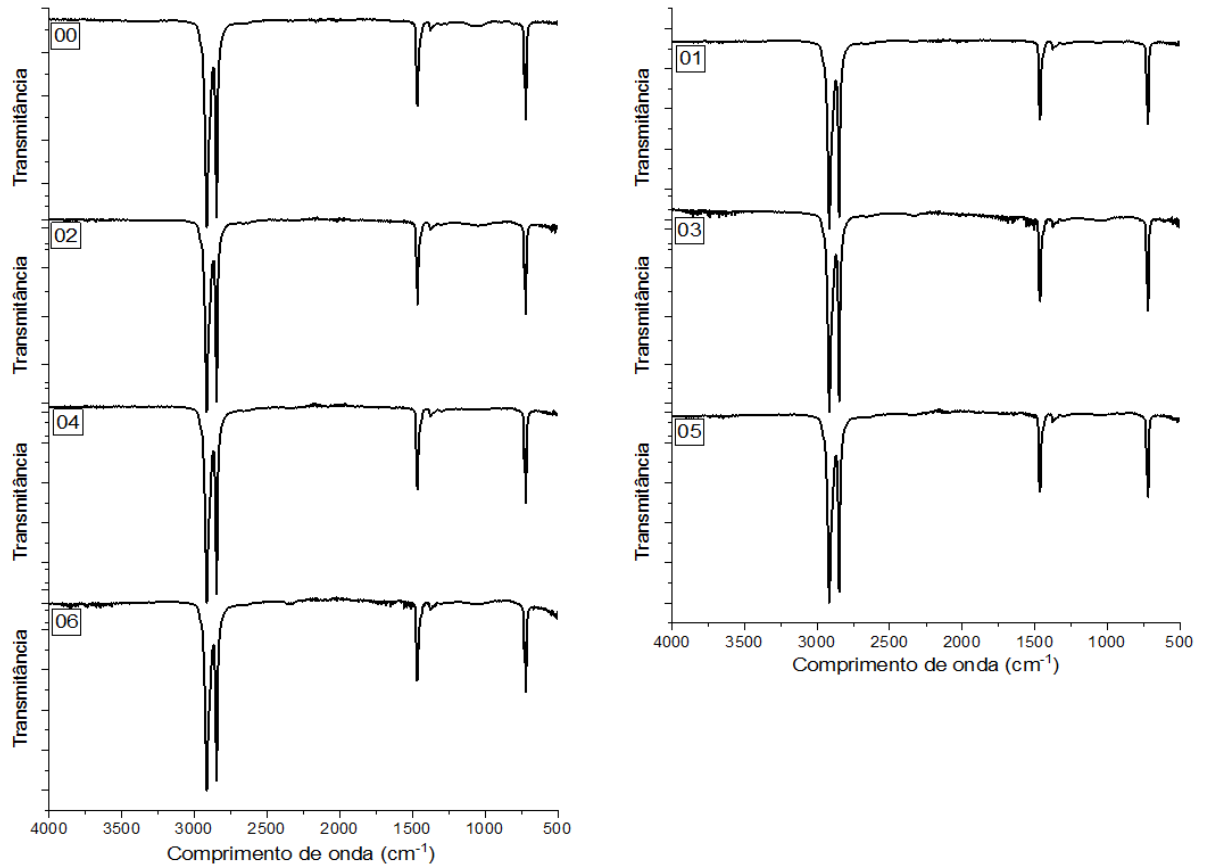
Fonte: O Autor (2024)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PEBD COM ZIRCÔNIA

4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR obtidos para os filmes de PEBD puro e contendo diferentes concentrações de zircônia são apresentados na Figura 14. O espectro de todas as amostras apresentou as bandas de transmitâncias típicas do PEBD em 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} (CH_2), 1450 cm^{-1} (CH) e em 710 cm^{-1} (CH_2) (DA SILVA; WIEBECK, 2018). Nos espectros de FTIR não foi observado bandas de transmitâncias na região de 1500 cm^{-1} (C-H), características do tolueno (HAN et al., 2010), e nem as bandas características na Zr-NP. Estas por sua vez foram observadas no espectrograma devido aos baixos percentuais incorporados. Os resultados de FTIR não indicaram mudanças significativas das bandas típicas do PEBD sugerindo não haver alterações significativas ocasionadas pela presença de Zr-NP na matriz de PEBD.

Figura 14 - Espectro de FTIR das amostras após incorporação da Zr-NP



Fonte: O Autor (2024)

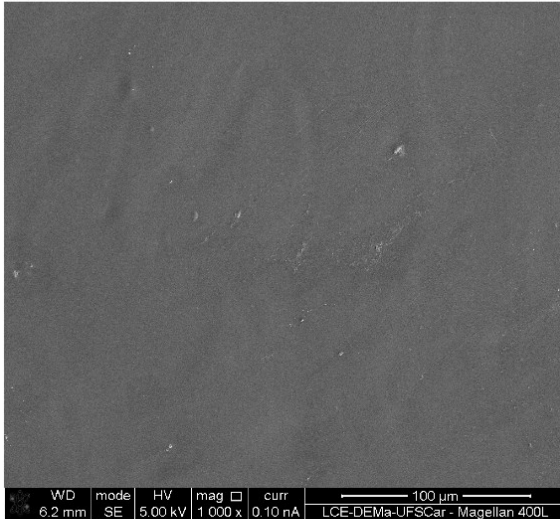
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

As amostras poliméricas com 3% e 6% de nano zircônia na composição tiveram suas superfícies analisadas por MEV-FEG. As micrografias são apresentadas na Figura 15. A Figura 15 (a) apresenta a micrografia com ampliação de 1000x da amostra com 3% de Zr-NP. A imagem demonstra não haver a formação de grandes aglomerados ou defeitos significativos na estrutura do material. A Figura 15 (b) apresenta a micrografia da amostra com 6% de Zr-NP com ampliação de 1600x onde se observa a formação de aglomerados. A Figura 15 (c), com ampliação de 6000x apresenta os detalhes da superfície da amostra na região próxima aos aglomerados. Nesta região é possível observar a formação de defeitos na organização molecular do PEBD indicando uma maior dificuldade de dispersão para amostras com concentrações maiores de Zr-NP. Em destaque na Figura 15 (c) amplia e apresenta os detalhes da região R1

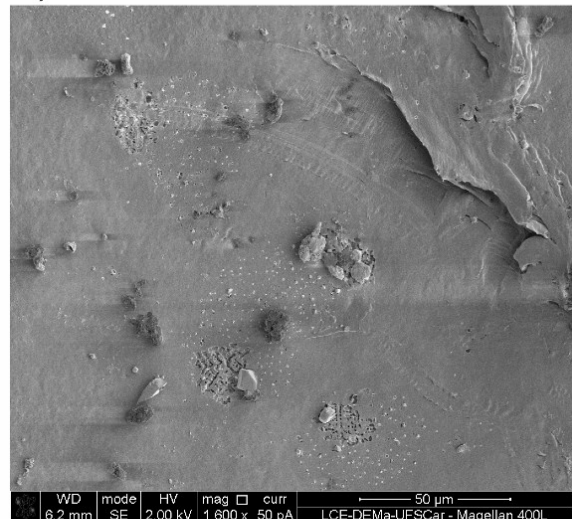
de forma ampliada. Nesta imagem é possível observar uma das regiões afetadas pela presença de grandes aglomerados de Zr-NP nas imediações.

Figura 15 - Micrografia de superfície do PEBD obtida por MEV-FEG mostrando a dispersão de Zr-NP na matriz polimérica e a formação de aglomerados e defeitos. a) Adição de 3% em massa de Zr-NP e aumento de 1000x; b) Adição de 6% em massa de Zr-NP e aumento de 1600x; C) Detalhe do defeito observado na amostra com 06

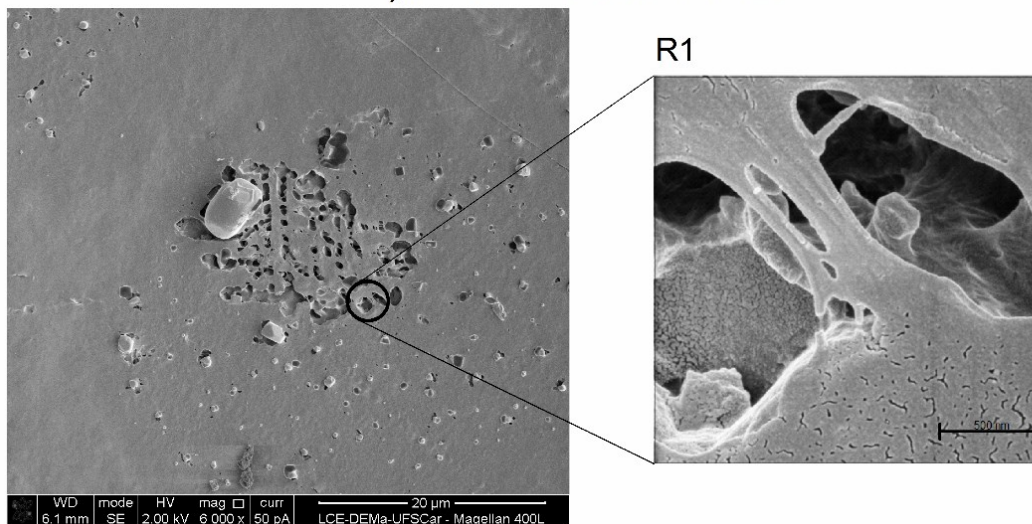
a) PEBD + 3wt% Zr-NP



b) PEBD + 6wt% Zr-NP



c) PEBD + 6wt% Zr-NP

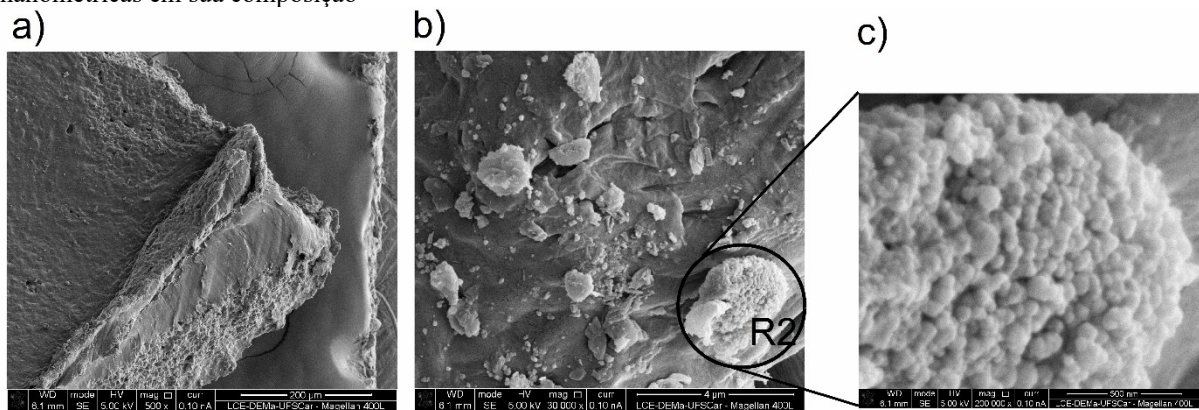


Fonte: O Autor (2024)

Imagens de SEM-FEG obtidas de uma seção transversal na borda da amostra do filme de PEBD contendo 1% em massa de Zr-NP são apresentadas na Figura 16. Em 16(a) observa-se a imagem da borda da seção transversal com ampliação de 500 vezes. Em 16(b) é apresentada

uma imagem ampliada em 30 mil vezes mostrando a presença de aglomerados com dimensões entre 50 nm a 3 μm distribuídos ao longo da matriz polimérica. Uma maior ampliação desta pode ser observada na Figura 16 (c) que apresenta um aglomerado da região R2 com ampliações de 30 mil vezes mostrando a presença de múltiplos particulados de Zr-NP em sua estrutura.

Figura 16 - Micrografia obtida por MEV-FEG a) da amostra de PEBD com 1% de Zr-NP e ampliação de 500x; (b) ampliação de 30 mil vezes destacando a formação de pequenos aglomerados; c) detalhe do aglomerado presente na região R2 com ampliação de 200 mil vezes demonstrando a presença de múltiplas partículas nanométricas em sua composição



Fonte: O Autor (2024)

A dificuldade de dispersão e a formação de aglomerados observados já eram esperadas devido à incompatibilidade química das espécies e a pequena dimensão das partículas obtidas (KUMAR et al., 2014; MA et al., 2018). A incompatibilidade observada induz defeitos de orientações moleculares que podem se comportar como centros concentradores de tensão interna. No entanto, com concentrações relativamente baixas, até 3%, a incompatibilidade entre as espécies provocou a formação de aglomerados de Zr-NP, mas não ocasionou defeitos significativos na estrutura. As micrografias demonstram que adições maiores que 3% de Zr-NP podem induzir a formação de defeitos conforme foi observado para a amostra com 6% de Zr-NP. A dificuldade de dispersão da Zr-NP e a formação de defeitos na superfície também foi observado por Kumar et al. (2014) que ao dispersar 2% em massa de Zr-NP em uma matriz polimérica de LLDPE/LDPE/PLA/MA-g-PE observou a presença de defeitos semelhantes na matriz polimérica junto a redução da resistência a tração do material possivelmente correlacionado à presença destes defeitos.

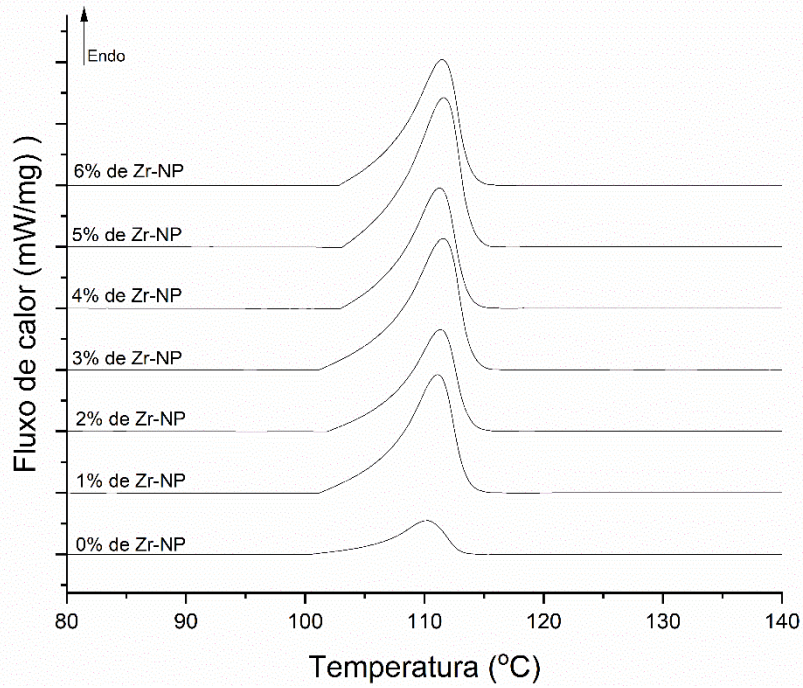
Embora os resultados demonstrem que o uso de maiores concentrações de Zr-NP ocasiona o aumento dos aglomerados e de defeitos, estudos utilizando modificadores de

superfícies apontam que é possível melhorar a dispersão e, conseqüentemente, permitir o aumento da concentração de Zr-NP em matrizes poliméricas. Estes modificadores são substâncias que agem na compatibilização entre a Zr-NP e a resina polimérica auxiliando na dispersão dos particulados ao longo da matriz. Estudos relatam uma melhora na dispersão da Zr-NP quando utilizado silano e titanato como agentes compatibilizantes. Este indicativo aponta que o uso destas substâncias pode inibir a ocorrência de grandes aglomerados e defeitos permitindo adição de maiores concentrações de Zr-NP (AMBILKAR; DAS, 2023; ELMADANI et al., 2019; KUMAR et al., 2014; MA et al., 2018).

4.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

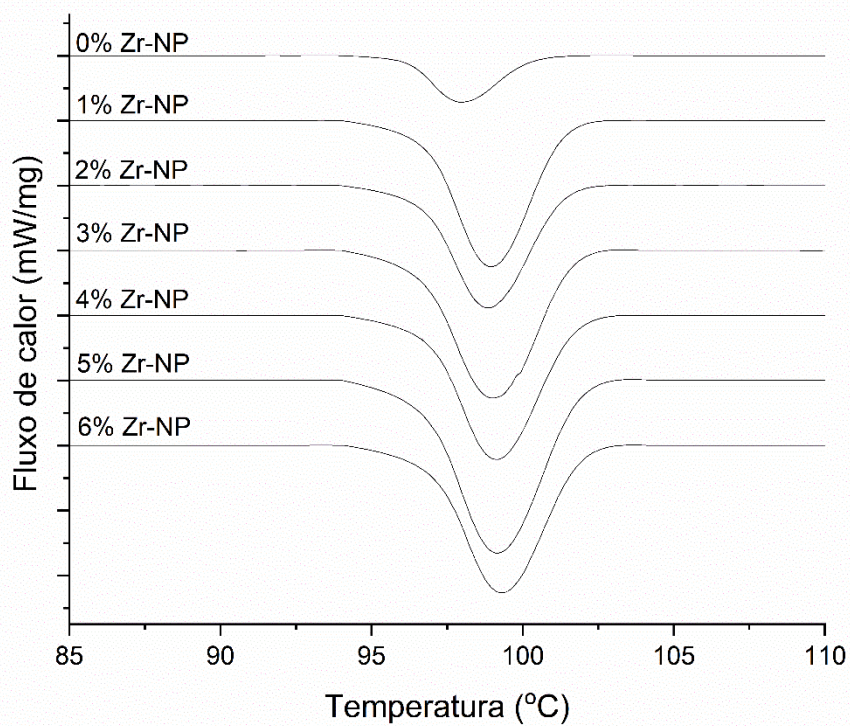
Os filmes de PEBD contendo diferentes percentuais de Zr-NP foram submetidos a análises térmicas por DSC. As análises foram realizadas com dois ciclos térmicos subsequentes de aquecimento e de resfriamento, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e taxa de resfriamento de 5 °C/min. Os termogramas de aquecimento do segundo ciclo para as diferentes concentrações estudadas são apresentados na Figura 17, onde o pico endotérmico demonstra a energia de fusão do material, enquanto na Figura 18 é apresentado o resfriamento, onde o pico exotérmico representa a energia de cristalização. Os termogramas demonstram claramente que as energias envolvidas tanto na fusão quanto na cristalização do PEBD são afetadas pelo percentual de Zr-NP, sendo que a adição deste tende a aumentar a energia envolvida nos fenômenos. Nota-se que tanto para a cristalização quanto para a fusão, a maior diferença se dá entre a amostra com 0% e 1% de Zr-NP onde a energia de fusão e cristalização sofrem uma grande variação. Observa-se ainda um deslocamento das temperaturas de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) para temperaturas mais altas que as obtidas com o PEBD puro. Os termogramas completos de cristalização e fusão estão apresentados no Apêndice deste trabalho.

Figura 17 - Termogramas DSC do aquecimento segundo ciclo térmico a uma taxa de 10 °C/min apresentando a energia de fusão das amostras



Fonte: O Autor (2024)

Figura 18 - Termogramas DSC do resfriamento do segundo ciclo térmico a uma taxa de 5 °C/min apresentando a energia de cristalização das amostras



Fonte: O Autor (2024)

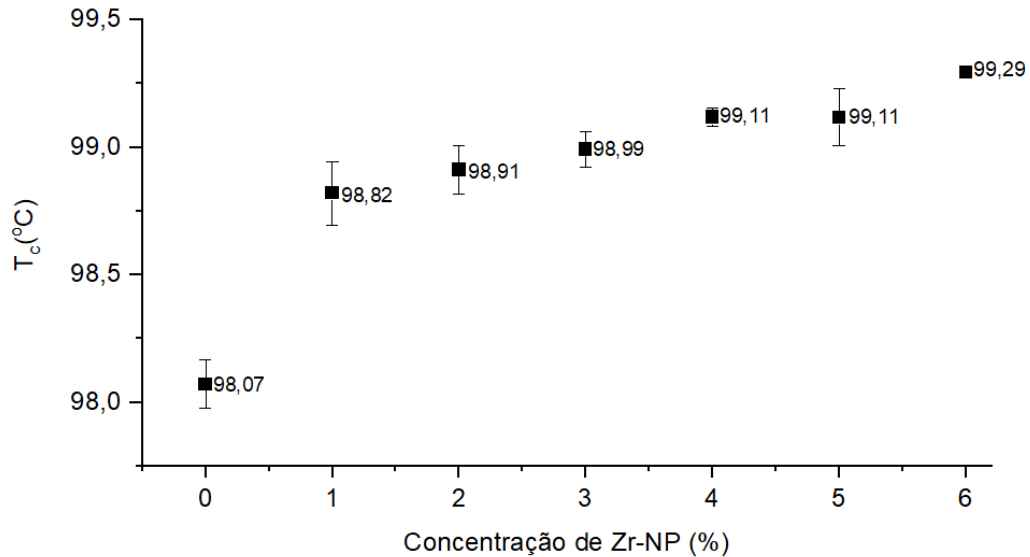
Na Tabela 2 são apresentados os valores da temperatura de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) das amostras com diferentes concentrações de Zr-NP. O teste Tukey demonstra que os valores da temperatura de cristalização e fusão sofrem alteração significativa com a adição de Zr-NP, sendo que o aumento do percentual das nanopartículas eleva ambas as temperaturas. A temperatura média inicial de cristalização do PEBD puro é de 98,07 °C, sendo que com a adição de 6% de Zr-NP é possível obter valores médios de 99,29 °C, um aumento de 1,24%. De forma semelhante a temperatura média de cristalização do PEBD puro apresentou valor é de 98,07 °C e subiu para 99,29 °C com adição de 6% de Zr-NP, um aumento de 1,2%. Na Figura 19 são apresentados os valores médios da temperatura T_c onde é possível observar o aumento médio de T_c do PEBD. Ressalta-se que a mudança mais significativa já ocorre com o menor percentual de Zr-NP (1%), sendo que adições maiores ocasionam pequenas variações desta temperatura.

Tabela 2 - Temperatura inicial de cristalização (T_c^{Onset}), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) para diferentes concentrações de Zr-NP

Amostra	T_c^{Onset}			T_c			T_m		
	(°C)	Média	Desvio Padrão	(°C)	Média	Desvio Padrão	(°C)	Média	Desvio Padrão
0	101,40			97,97			110,18		
00-1	101,41	101,40	0,003	98,09	98,07	0,094	110,13	110,1	0,099
00-2	101,41			98,15			109,99		
01	102,67			98,96			111,18		
01-1	102,44	102,57	0,117	98,725	98,82	0,125	111,89	111,66	0,418
01-2	102,59			98,78			111,92		
02	102,57			98,83			111,39		
02-1	102,76	102,72	0,134	98,88	98,91	0,096	111,77	111,45	0,289
02-2	102,83			99,02			111,20		
03	102,93			98,97			111,64		
03-1	102,77	102,85	0,080	98,91	98,99	0,068	111,93	111,68	0,232
03-2	102,84			99,07			111,47		
04	103,08			99,13			111,32		
04-1	103,09	103,14	0,096	99,08	99,11	0,036	111,71	111,56	0,206
04-2	103,25			99,14			111,64		
05	103,10			99,18			111,76		
05-1	103,27	103,16	0,095	99,18	99,11	0,111	111,93	112,01	0,305
05-2	103,11			98,99			112,35		
06	103,18			99,30			111,65		
06-1	103,25	103,25	0,080	99,28	99,29	0,011	111,78	111,69	0,080
06-2	103,34			99,30			111,64		

Fonte: O Autor (2024)

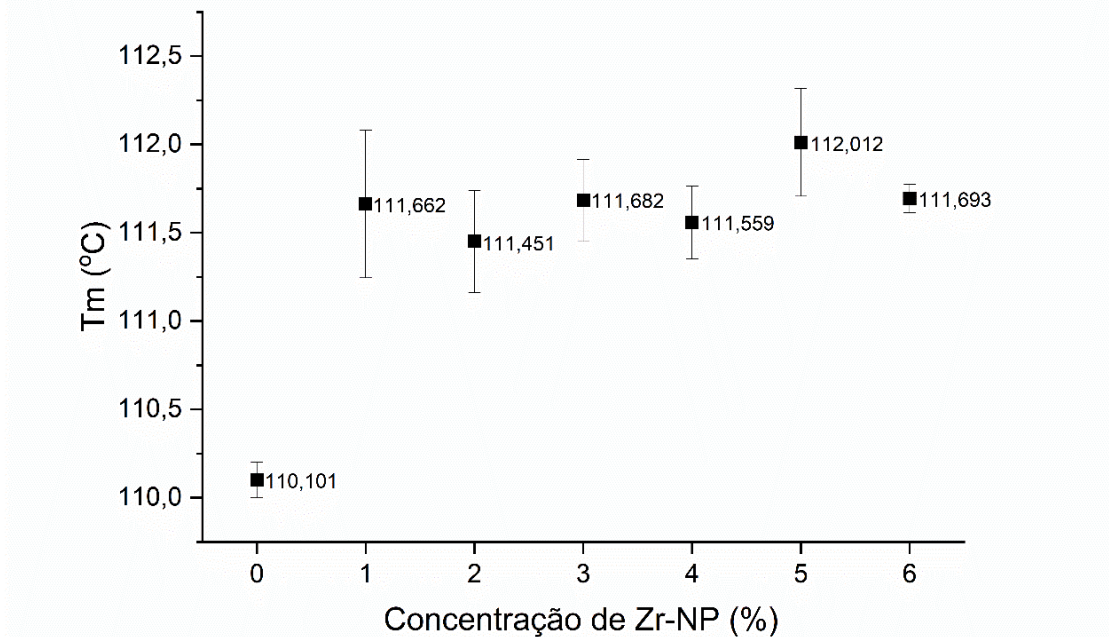
Figura 19 - Médias das temperaturas de cristalização de amostras de PEBD com diferentes concentrações de Zr-NP



Fonte: O Autor (2024)

As temperaturas de fusão determinadas a partir dos termogramas do segundo ciclo de aquecimento também sofreram significativa alteração com a adição de Zr-NP ao PEBD. Pode-se observar um aumento significativo na T_m com adições a partir de 1% de Zr-NP. O PEBD puro apresentou um valor médio de 110,10 °C. Após adição de 1% de Zr-NP o valor médio foi para 111,66°C, aumento estatisticamente significativo de 1,4%. Na Figura 20 são mostrados os valores médios da T_m em função do percentual de Zr-NP no PEBD, onde se pode observar um maior aumento com a adição de 1% de Zr-NP, sendo que maiores concentrações não influenciam significativamente na temperatura de fusão do PEBD.

Figura 20 - Médias das temperaturas de fusão das amostras de PEBD com diferentes concentrações de Zr-NP



Fonte: O Autor (2024)

4.2.4 Grau de cristalinidade (X_c)

O grau de cristalinidade (X_c) do PEBD puro e com diferentes concentrações de Zr-NP foram calculados para todas as amostras a partir da entalpia de fusão obtida dos termogramas DSC do segundo aquecimento com a Equação 1. As entalpias são apresentadas na Tabela 3, enquanto o grau de cristalinidade (X_c) na Tabela 4 e na Figura 21. Conforme o esperado, a adição de Zr-NP aumenta o grau de cristalinidade do PEBD, alcançando o maior valor com a adição de 5%. Ao adicionar 6% de Zr-NP se observou uma redução significativa no grau de cristalinidade do PEBD. A redução de X_c deve-se possivelmente à redução da mobilidade das cadeias poliméricas durante o processo de solidificação e aos defeitos induzidos na matriz polimérica devido à formação de grandes aglomerados de Zr-NP, que dificultam o processo de cristalização do PEBD (KUMAR et al., 2014; KUMAR; PUROHIT; MALIK, 2015; SURESHA et al., 2019).

Tabela 3 - Entalpias de fusão e cristalização do PEBD com diferentes concentrações de Zr-NP

Zr-NP (%)	Entalpia de Fusão (J.g-1)					Entalpia Cristalização (J.g-1)				
	0x	0x-1	0x-2	Média	Desvio Padrão	0x	0x-1	0x-2	Média	Desvio Padrão
0	66,200	71,380	67,910	68,497	2,639	7,346	12,026	9,505	9,626	2,342
1	161,050	160,990	166,880	162,973	3,383	26,522	38,935	35,602	33,686	6,425
2	154,220	163,580	171,790	163,197	8,791	22,596	27,744	24,310	24,883	2,621
3	163,080	180,810	173,280	172,390	8,898	29,728	33,707	29,891	31,109	2,252
4	160,850	169,480	163,580	164,637	4,411	27,759	32,498	30,759	30,339	2,397
5	179,670	183,240	183,930	182,280	2,287	35,121	33,681	42,846	37,216	4,928
6	140,600	145,270	143,810	143,227	2,389	29,064	27,218	30,116	28,799	1,467

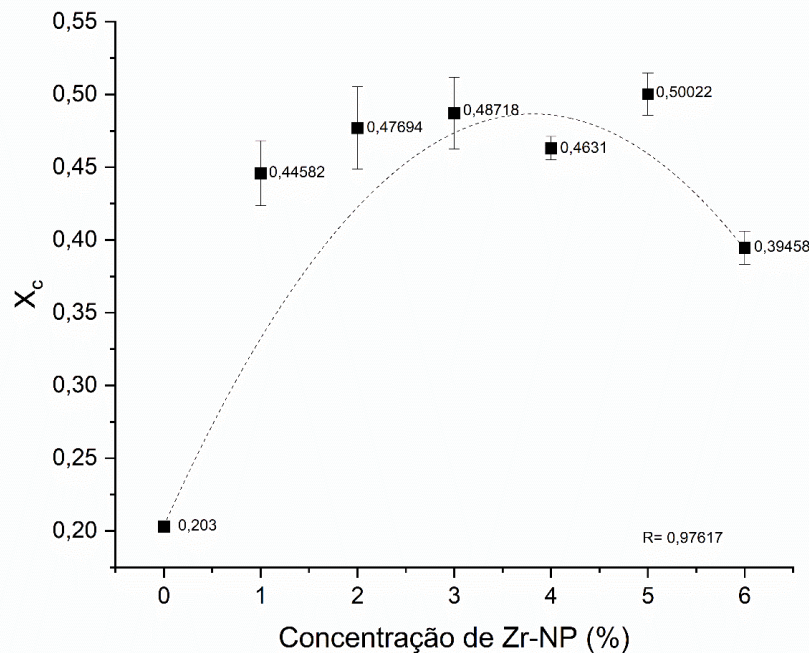
Fonte: O Autor (2024)

Tabela 4 - Grau de Cristalinidade (X_c) do PEBD com diferentes concentrações de Zr-NP. Esses valores foram determinados a partir da Equação 1 com base na entalpia de fusão observada nos termogramas de DSC obtidos no segundo ciclo de aquecimento

Zr-NP (%)	Grau de Cristalinidade (X_c)						
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%
Amostra 0x	20,29%	46,39%	45,39%	45,98%	45,89%	49,84%	38,46%
1ª Repetição	20,47%	42,09%	46,84%	50,73%	47,24%	51,57%	40,71%
2ª Repetição	20,14%	45,27%	50,86%	49,44%	45,80%	48,65%	39,21%
Média	20,30%	44,58%	47,69%	48,71%	46,31%	50,02%	39,46%
Desvio padrão	0,1637	2,2312	2,8321	2,4530	0,8028	1,4692	1,1447

Fonte: O Autor (2024)

Figura 21 - Valores do grau de cristalinidade do PEBD determinados a partir da Equação 1 com base na entalpia de fusão observada nos termogramas de DSC obtidos no segundo ciclo de aquecimento



Fonte: O Autor (2024)

Diversos estudos envolvendo a adição de Zr-NP em matrizes poliméricas relatam alterações nas transições térmicas das matrizes poliméricas estudadas. Kumar et al. (2014) observaram que a adição de 1,5% em massa de Zr-NP em uma blenda de LLDPE/LDPE/PLA/MA-g-PE causou um aumento de 1,8% na T_m . Neste mesmo estudo foram observadas alterações nas propriedades mecânicas de tração, módulo de elasticidade e opacidade, efeitos estes semelhantes aos ocasionados pelo aumento do grau de cristalinidade da matriz. Alterações na T_g de matrizes poliméricas também são conhecidas, Amrishraj e Senthilvelan (2018) relataram um aumento de 5% na T_g do ABS após a adição de 3% em peso de nano zircônia. Efeito semelhante também foi constatado para PMMA e para o epóxi (AMRISHRAJ; SENTHILVELAN, 2018b; MEDINA; HAUPERT; SCHLARB, 2008; WANG; WU; LI, 2011). Embora os estudos citados não tenham como objetivo avaliar o efeito nucleante do Zr-NP, os efeitos descritos são condizentes com os observados no presente estudo, onde foi observado aumento na T_m , na T_c e no grau de cristalinidade ocasionado por pequenas concentrações de Zr-NP.

4.2.5 Cristalinidade relativa (X_t)

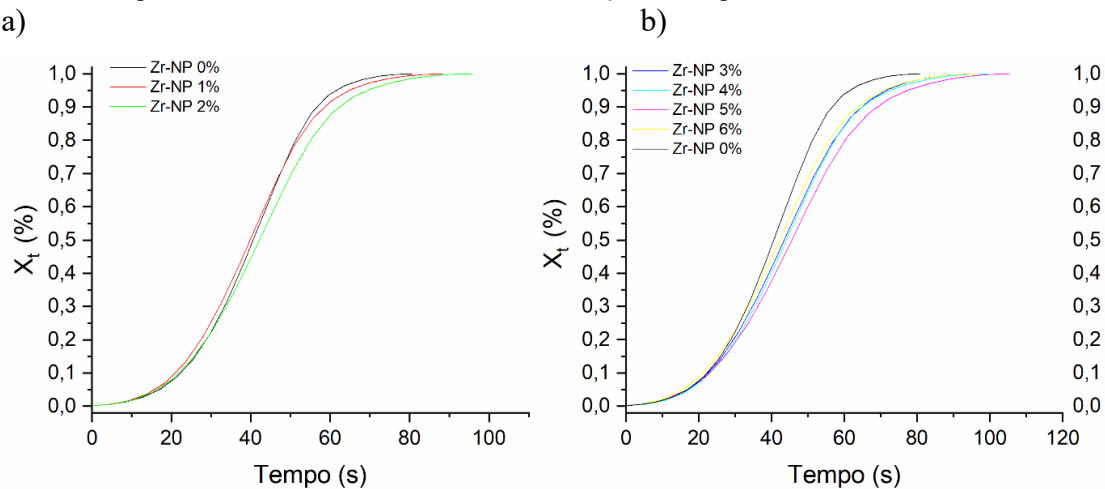
A cristalinidade relativa foi determinada para o PEBD puro e contendo diferentes percentuais de Zr-NP empregando a metodologia reportada por Wellen et al. (2010). Os resultados são apresentados na Figura 22. Para melhor visualização, as curvas “s” foram divididas em dois comparativos, sendo que em (a) observa-se o PEBD puro junto com as amostras com concentração de 1% e 2% de Zr-NP, enquanto em (b), é apresentado um comparativo do PEBD puro junto com as amostras contendo 3%, 4%, 5% e 6% de Zr-NP. Analisando as imagens é possível observar um pequeno ganho de tempo para a amostra com 1% de Zr-NP alcançar 80% de sua cristalinidade ($t_{0,8}$), porém, a amostra pura obteve sua cristalinidade mais rapidamente para todas as demais condições estudadas.

O tempo necessário para obtenção de 50% da cristalinidade da amostra ($t_{0,5}$) foi determinado e apresentado na Figura 23. É perceptível uma tendência praticamente linear no aumento do tempo necessário para obtenção de 50% da cristalinidade das amostras para concentração de Zr-NP entre 0% e 5%. A condição com 6% de nanopartículas é exceção. De

modo geral, a adição das Zr-NP promove um aumento do tempo necessário para o desenvolvimento da cristalinidade da amostra.

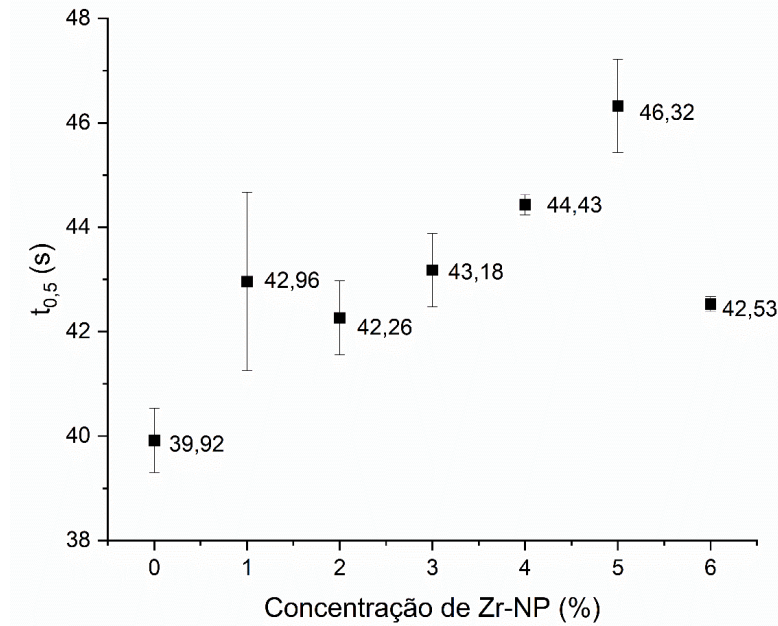
O aumento da $t_{0,5}$ é um importante indicador de alterações na cinética de cristalização do PEBD influenciado pela presença das Zr-NP. A cinética de cristalização é alterada de modo que a velocidade do processo de cristalização é reduzida com a adição de Zr-NP até um limite percentual, neste caso até 5%. Abaixo deste limite percentual os resultados indicam que as Zr-NP induzem o processo de nucleação das fases cristalinas para temperaturas maiores no processo de resfriamento e, ao mesmo tempo, aumentam o $t_{0,5}$. Estes efeitos associados proporcionam o aumento do grau de cristalinidade do PEBD, devido provavelmente ao favorecimento do crescimento dos cristalitos poliméricos. Porém, para valores percentuais acima de 5% a quantidade de defeitos induzidos pelos aglomerados na matriz polimérica proporciona efeitos antagônicos.

Figura 22 - Curvas de cristalização não isotérmica para diferentes concentrações de Zr-NP. a) Comparação da evolução da cristalinidade para as amostras 00, 01 e 02 em relação ao tempo; b) Comparação da evolução da cristalinidade para as amostras 00, 03, 04, 05 e 06 em relação ao tempo



Fonte: O Autor (2024)

Figura 23 - Tempo necessário para obtenção de 50% da cristalinidade da amostra ($t_{0,5}$) em função da concentração de Zr-NP



Fonte: O Autor (2024)

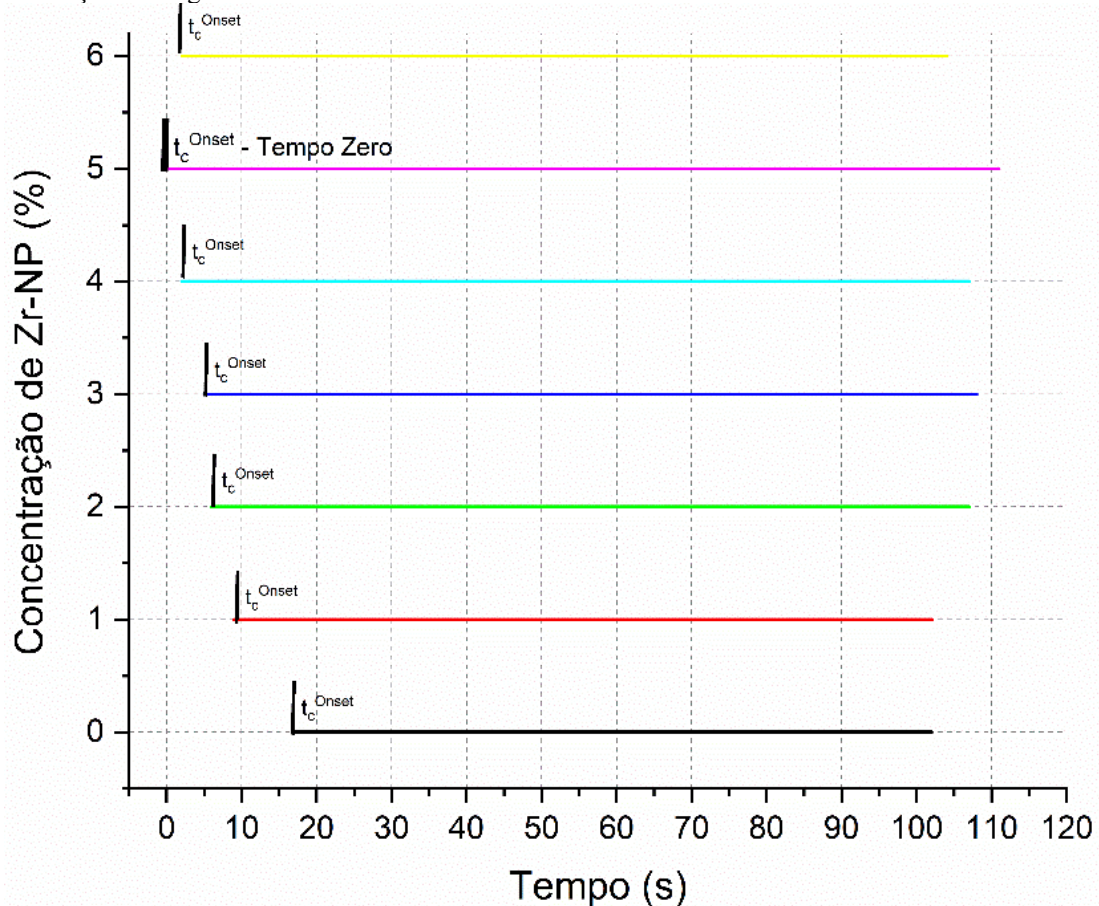
Considerando que a adição das Zr-NP ocasiona efeitos importantes na cinética de cristalização, a correlação entre as energias de cristalização observadas por DSC e o tempo de resfriamento do material podem proporcionar informações importantes a respeito dos mecanismos de cristalização do PEBD quando aditivado com as nanopartículas. Dessa forma, um parâmetro importante para estudo é o tempo necessário para a cristalização completa do PEBD (tempo de cristalização) em função da adição de diferentes percentuais de Zr-NP.

4.2.6 Tempo total de cristalização (t_t)

O tempo total de cristalização (t_t) foi determinado a partir dos termogramas de DSC associados com o ciclo de resfriamento e estão apresentados na Tabela 5. Os resultados indicam que o tempo de cristalização do PEBD possui tendência de aumento com a adição de Zr-NP. A Figura 24 apresenta em uma linha temporal comum a todas as amostras ao longo do processo de resfriamento, onde o tempo zero foi determinado como o tempo em que a primeira amostra iniciou sua cristalização (t_c^{onset}). Observa-se que o tempo de início do processo de nucleação da fase de cristalização (t_c^{onset}) é menor para as amostras com Zr-NP, enquanto o tempo para a finalização do processo de cristalização (t_c^{offset}) é maior para as amostras com Zr-NP.

É notório que o grau de cristalinidade do PEBD é afetado positivamente pelas Zr-NP, até o limite percentual de 5%. Este efeito deve-se possivelmente à redução do tempo de início do processo de nucleação e às alterações cinéticas indicadas pelo aumento da $t_{0,5}$. Estes efeitos corroboram com a capacidade da Zr-NP atuar como agente nucleante do PEBD. A Figura 25 apresenta a relação entre o grau de cristalinidade (X_c) e o tempo decorrente da cristalização (t_t) para as diferentes concentrações Zr-NP no PEBD. Os resultados mostram forte correlação entre o tempo de cristalização completo do PEBD com o grau de cristalinidade do polímero em função da concentração de Zr-NP.

Figura 24 - Representação gráfica em uma linha temporal comum a todas as amostras mostrando o início e o fim da cristalização ao longo do resfriamento



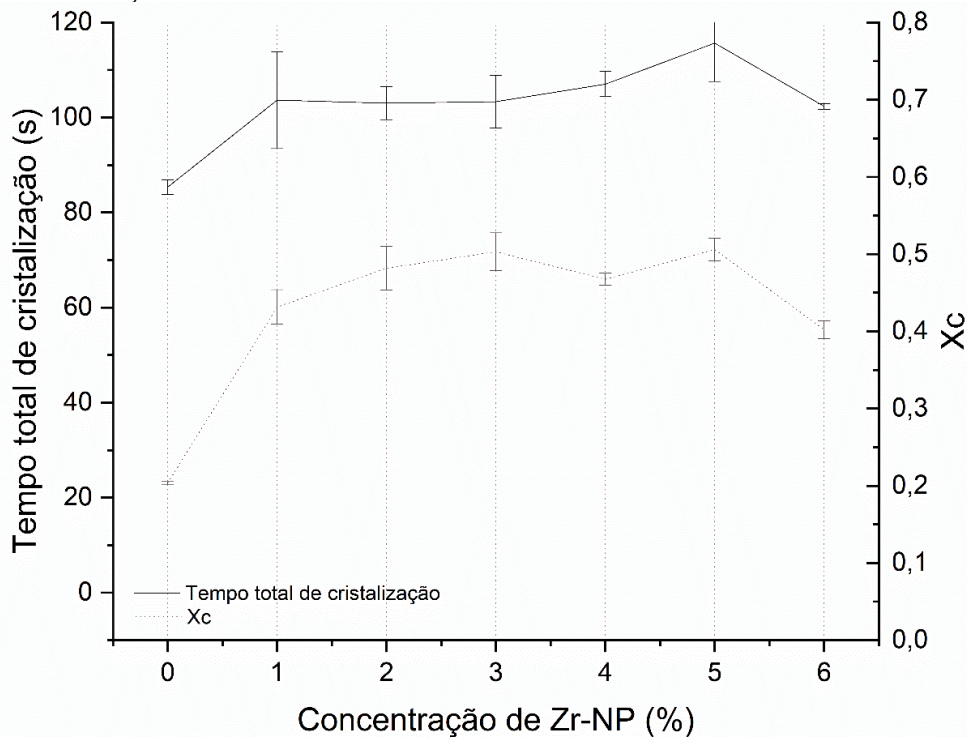
Fonte: O Autor (2024)

Tabela 5 - Tempo total de cristalização das amostras

Tempo total de cristalização (t_i)					
Zr-NP (%)	Amostras (triplicata)			Média (s)	Desvio Padrão
	0x (s)	0x-1 (s)	0x-2 (s)		
0%	85,00	87,00	84,00	85,33	0,88
1%	93,00	113,00	105,00	103,67	5,81
2%	101,00	107,00	101,00	103,00	2,00
3%	103,00	109,00	98,00	103,33	3,18
4%	105,00	110,00	106,00	107,00	1,53
5%	111,00	111,00	125,00	115,67	4,67
6%	102,00	103,00	102,00	102,33	0,33

Fonte: O Autor (2024)

Figura 25 - Comparativo da variação do grau de cristalinidade com os tempos de cristalização das amostras com diferentes concentrações de Zr-NP



Fonte: O Autor (2024)

O comparativo demonstra que o PEBD com Zr-NP em sua composição possui um maior tempo decorrente entre o início e o fim da cristalização, permitindo um maior desenvolvimento e crescimento de sua rede cristalina, resultando em maiores percentuais de cristalinidade no polímero. Tal fato pode ser observado no PEBD contendo 5% de Zr-NP que

levou em média 115 segundos para obter um percentual de cristalinidade de 50%. Tendo como referência o polímero puro, constata-se que houve um aumento na ordem de 35% no tempo de cristalização ocasionando um aumento de 140% no grau de cristalinidade do polímero. Portanto, estes resultados comprovam que as nanopartículas de zircônia (Zr-NP) atuam como agentes nucleantes do PEBD.

5 CONCLUSÃO

A análise de DRX juntamente com o FTIR e EDS comprovaram a obtenção de zircônia com estrutura cristalina cúbica pela rota de síntese verde utilizando a raiz de *Euclea natalensis* como agente redutor. As imagens microscópicas indicaram um tamanho médio de partículas inferior a 10 nm comprovando a obtenção de Zr-NP com dimensões nanométricas.

As microscopias demonstraram que a Zr-NP incorporada no PEBD formaram aglomerados constituídos por inúmeras partículas nanométricas. Para a concentração de 6% foi observada a formação de aglomerados de tamanho maior que ocasionaram defeitos na organização molecular do PEBD.

As análises de DSC comprovaram que a adição da nano zircônia acarreta alterações significativas nas transições térmicas primárias do PEBD. O teste Tukey comprovou um significativo aumento tanto para a temperatura de fusão, quanto para a de cristalização associado à presença de Zr-NP.

A cristalinidade do material teve um significativo aumento com a adição da Zr-NP, sendo que a maior diferença de cristalinidade observada foi entre a amostra pura e a amostra com 1% de nano zircônia, que ocasionou um aumento de 100% no grau de cristalinidade do PEBD. Para adições entre 1% e 5%, o grau de cristalinidade apresentou pequena variação com tendência ao crescimento. Para concentrações acima de 5%, foi observada tendência para inversão da curva com um decréscimo na cristalinidade do PEBD. Tal fato pode ser relativo à dificuldade de mobilidade das cadeias poliméricas no fundido ocasionada pela presença dos aglomerados e a formação de defeitos observados na microscopia.

Os gráficos “s” observados junto com os $t_{0,5}$ indicaram que a presença de Zr-NP aumenta os tempos necessários para o desenvolvimento da cristalinidade do PEBD. Esses resultados sugerem que a adição de Zr-NP provoca alterações cinéticas no processo de cristalização do material.

Ao analisar o processo de resfriamento da amostra observou-se que os tempos iniciais e finais de cristalização do PEBD foram afetados pela presença de Zr-NP fazendo com que as amostras apresentassem diferentes tempos de desenvolvimento da estrutura cristalina. Estes tempos foram tratados como tempo total de cristalização (t_t). Quando comparado o efeito ocasionado pela Zr-NP com a t_t e X_c , foi constatada uma forte correlação entre estes. Tal fato sugere que o aumento da cristalinidade do PEBD é provocado pelo aumento do tempo de

crystalização que proporciona ao material um período maior para desenvolvimento e crescimento da sua rede cristalina, e dessa forma, implica no aumento do grau de cristalinidade.

Com base nos resultados, conclui-se que a nano zircônia possui efeito nucleante na matriz de polietileno de baixa densidade, sendo que sua adição ocasiona o aumento da cristalinidade, da temperatura de cristalização, da temperatura de fusão, e do tempo total da cristalização.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de nano zircônia nas propriedades mecânicas do PEBD;
- Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de nano zircônia na cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica do PEBD;
- Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de nano zircônia nas propriedades ópticas do PEBD;
- Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de nano zircônia nos parâmetros do processo de injeção do PEBD;
- Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de nano zircônia na cristalinidade e nas propriedades mecânicas do Polipropileno (PP);

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, F. et al. A new class of ultra-efficient supramolecular nucleating agents for isotactic polypropylene. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 214, n. 1, p. 17–24, 2013.
- AHMAD, T.; SHAHAZAD, M.; PHUL, R. Hydrothermal Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of Zirconia Nanoparticles. **Material Sci & Eng Int**, v. 27, n. 6, p. 5622–5627, 2017.
- ALCAZAR, D. et al. Structural matching between the polymeric nucleating agent isotactic poly(vinylcyclohexane) and isotactic polypropylene. **Macromolecules**, v. 39, n. 8, p. 2832–2840, 2006.
- AMBILKAR, S. C.; DAS, C. Surface modification of zirconia by various modifiers to investigate its reinforcing efficiency toward nitrile rubber. **Polymer Composites**, v. 44, n. 3, p. 1512–1521, 7 mar. 2023.
- AMRISHRAJ, D.; SENTHILVELAN, T. Fracture Behavior of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Hybrid Composites Reinforced with Nano Zirconia and Poly Tetra Fluoro Ethylene (PTFE). **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 71, p. 2251–2259, 2018a.
- AMRISHRAJ, D.; SENTHILVELAN, T. Acrylonitrile butadiene styrene composites reinforced with nanozirconia and PTFE: Mechanical and thermal behavior. **Polymer Composites**, v. 39, p. E1520–E1530, 2018b.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engenharia de Materiais**. 4a. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2017**. [s.l: s.n.].
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2021**. [s.l: s.n.].
- AVELLA, M. et al. iPP based nanocomposites filled with calcium carbonate nanoparticles: Structure/properties relationships. **Macromolecular Symposia**, v. 234, p. 156–162, 2006a.
- AVELLA, M. et al. Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 7, p. 1548–1557, 2006b.
- AZEREDO, A. P. Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e propriedades de polipropileno. 116 pag., dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BASHIR, M. et al. Synthesis of bone implant substitutes using organic additive based zirconia nanoparticles and their biodegradation study. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 88, p. 48–57, dez. 2018.

BERNLAND, K.; SMITH, P. Nucleating polymer crystallization with poly(tetrafluoroethylene) nanofibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 1, p. 281–287, 2009.

BHAGYANATHAN, C.; KARUPPUSWAMY, P.; KRISHNARAJ, C. Investigation of zirconium coating by sol–gel processes on A216 steel. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 99, n. 9–12, p. 2647–2657, 11 dez. 2018.

BINSBERGEN, F. L. Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins: Part 1. Chemical and physical nature of nucleating agents. **Polymer**, v. 11, n. 5, p. 253–267, 1970.

BUMAJDAD, A. ET AL. Controlled Synthesis of ZrO₂ Nanoparticles with Tailored Size, Morphology and Crystal Phases via Organic / Inorganic Hybrid Films. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2018.

BURCIAGA-DÍAZ, O. Parameters affecting the properties and microstructure of quicklime (CaO) - Activated slag cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 104–111, out. 2019.

CALLISTER JR, W.; RETHWISCH DAVID G. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. v. 1

CAO, W. et al. Tribological Behavior of Nano-ZrO₂ Reinforced PTFE-PPS Composites. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.** www.jwutms, 2019.

CHAKRAVARTY, R. ET AL. Practicality of Tetragonal Nano-Zirconia as a Prospective Sorbent in the Preparation of ⁹⁹Mo/^{99m}Tc Generator for Biomedical Applications. **Chromatographia**, v. 72, n. 9–10, p. 875–884, 2010.

CHAUDHARI, S. et al. Use of poly(o-toluidine)/ZrO₂ nanocomposite coatings for the corrosion protection of mild steel. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 1, p. 220–229, 5 out. 2007.

CUI, H. et al. Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 1418–1427, jul. 2012.

DA SILVA, A. F. V. et al. Green synthesis of zirconia nanoparticles based on *Euclea natalensis* plant extract: Optimization of reaction conditions and evaluation of adsorptive properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 583, n. September, p. 123915, 2019.

DA SILVA, D. J.; WIEBECK, H. CARS-PLS regression and ATR-FTIR spectroscopy for eco-friendly and fast composition analyses of LDPE/HDPE blends. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 5, p. 112, 11 maio 2018.

DAVAR, F.; MAJEDI, A.; MIRZAEI, A. Polyvinyl alcohol thin film reinforced by green synthesized zirconia nanoparticles. **Ceramics International**, v. 44, n. 16, p. 19377–19382, 1 nov. 2018.

DWIVEDI, R. ET AL. Microwave assisted sol – gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 6848–6851, 2011.

EDUOK, U.; SZPUNAR, J.; EBENSO, E. Synthesis and characterization of anticorrosion zirconia/acrylic nanocomposite resin coatings for steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 137, p. 105337, dez. 2019.

ELMADANI, A. A. et al. Hybrid denture acrylic composites with nanozirconia and electrospun polystyrene fibers. **PLoS ONE**, v. 14, n. 12, p. 1–19, 2019.

ERIK ANDREASSEN et al. Haze of polyethylene films--effects of material parameters and clarifying agents. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 5, p. 1082–1097, 2002.

FATHIMA, J. B.; PUGAZHENDHI, A.; VENIS, R. Synthesis and characterization of ZrO₂ nanoparticles-antimicrobial activity and their prospective role in dental care. **Microbial Pathogenesis**, v. 110, p. 245–251, set. 2017.

FENG, Y.; JIN, X.; HAY, J. N. Effect of nucleating agent addition on crystallization of isotactic polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 10, p. 2089–2095, 1998.

GOHARSHADI, E. K.; HADADIAN, M. Effect of calcination temperature on structural, vibrational, optical, and rheological properties of zirconia nanoparticles. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 1771–1777, 2012.

GUGLIELMINOTTI, E. et al. The Effect of Potassium Addition on the Surface Chemical Structure and Activity of Supported Iron. **JOURNAL OF CATALYSIS**, n. 167, p. 153–163, 1997.

HAN, L. et al. Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 199–206, 2010.

HELMAN, H. **Há 50 anos transformando a indústria do plástico no brasil**. 1. ed. São Paulo: Definição, 2017.

HU, D. et al. Exploring supramolecular self-assembly of a bisamide nucleating agent in polypropylene melt: The roles of hydrogen bond and molecular conformation. **Polymer**, v. 93, p. 123–131, 2016.

IMAMURA, R. **Análise comparativa de fadiga mecânica em compósitos de polipropileno com talco e com nanoargila**. Dissertação—[s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2010.

JONGSOMJIT, B.; PANPRANOT, J.; PRASERTHDAM, P. Effect of nanoscale SiO₂ and ZrO₂ as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via in situ polymerization with zirconocene. 2006.

JU, J. et al. Extension decelerated crystallization in γ -irradiated isotactic polypropylene: The role of asymmetric chain relaxation. **Polymer**, v. 131, p. 68–72, 2017.

KAZEMI, F. et al. Effects of chelating agents on the sol-gel synthesis of nano-zirconia: Comparison of the Pechini and sugar-based methods. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 27, n. 5, p. 693–702, 12 maio 2020.

KERSCH, M.; SCHMIDT, H. W.; ALTSTÄDT, V. Influence of different beta-nucleating agents on the morphology of isotactic polypropylene and their toughening effectiveness. **Polymer**, v. 98, p. 320–326, 2016.

KRISTIANSEN, M. et al. The binary system isotactic polypropylene/bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol: Phase behavior, nucleation, and optical properties. **Macromolecules**, v. 36, n. 14, p. 5150–5156, 2003.

KUMAR, R. et al. Effect of Chemically Modified Nano Zirconia Addition on Properties of LLDPE/LDPE/PLA/MA-g-PE Bio-nanocomposite Blown Films for Packaging Applications. **International Journal of Chemical and Physical Sciences**, v. 3, p. 2319–6602, 2014.

KUMAR, S.; PUROHIT, R.; MALIK, M. M. **Properties and Applications of Polymer Matrix Nano Composite Materials**. Materials Today: Proceedings. **Anais...Elsevier Ltd**, 2015. . Acesso em: 4 fev. 2020

LI, J. et al. A novel silica-based nucleating agent for polypropylene: Preparation, characterization, and application. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 24, n. 1, p. 58–67, 2018.

LI, W. et al. Facile Synthesis of Pure Monoclinic and Tetragonal Zirconia Nanoparticles and Their Phase Effects on the Behavior of Supported Molybdena Catalysts for Methanol-Selective Oxidation. **Langmuir**, v. 24, n. 15, p. 8358–8366, 1 ago. 2008.

LIANG, J. et al. Characterization and synthesis of pure ZrO₂ nanopowders via sonochemical method. **Materials Research Bulletin**, v. 38, p. 161–168, 2003.

MA, X. et al. Synthesis and mechanical properties of the epoxy resin composites filled with sol-gel derived ZrO₂ nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 88, p. 442–453, 2018.

- MAI, K. et al. Study on the thermal stability of heterogeneous nucleation effect of polypropylene nucleated by different nucleating agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, n. 8, p. 1643–1650, 2002.
- MAJEDI, A.; DAVAR, F.; ABBASI, A. Citric acid-silane modified zirconia nanoparticles: Preparation, characterization and adsorbent efficiency. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 701–709, 2018.
- MANOHARAN, D. ET AL. Unique sharp photoluminescence of size-controlled sonochemically synthesized zirconia nanoparticles. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 23, p. 174–184, 2015.
- MARCO, C. et al. Comparative study of the nucleation activity of third-generation sorbitol-based nucleating agents for isotactic polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 13, p. 2440–2450, 2002.
- MEDINA, R.; HAUPERT, F.; SCHLARB, A. K. Improvement of tensile properties and toughness of an epoxy resin by nanozirconium-dioxide reinforcement. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 9, p. 3245–3252, 2008.
- MENYHÁRD, A. et al. The influence of nucleus density on optical properties in nucleated isotactic polypropylene. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 11, p. 3138–3148, 2009.
- MOLLOVA, A. et al. Crystallization of isotactic polypropylene containing beta-phase nucleating agent at rapid cooling. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 5, p. 1057–1065, 2013.
- NABIYEV, A. A. et al. Nano-ZrO₂ filled high-density polyethylene composites: Structure, thermal properties, and the influence γ -irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 171, 1 jan. 2020a.
- NABIYEV, A. A. et al. Nano-ZrO₂ filled high-density polyethylene composites: Structure, thermal properties, and the influence γ -irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 171, 1 jan. 2020b.
- NAGARAJAN, K.; LEVON, K.; MYERSON, A. S. Nucleating agents in polypropylene. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, n. 1, p. 497–508, 2000.
- NIU, H.; WANG, N.; LI, Y. Influence of β -nucleating agent dispersion on the crystallization behavior of isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 150, p. 371–379, 2018.
- PATIL, N. et al. Influence of a particulate nucleating agent on the quiescent and flow-induced crystallization of isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 54, n. 21, p. 5883–5891, 2013.
- PLATERO, E. E.; MENTRUIT, M. P. FTIR characterisation of Re, (CO)₁₀ adsorbed on sulfated zirconium dioxide. **Polyhedron**, n. 20, p. 3489–3492, 1997.

PRASAD, M. S. ET AL. Zirconia nanoparticles embedded spinel selective absorber coating for high performance in open atmospheric condition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 174, p. 423–432, 2018.

PUSTAK, A. et al. Morphology of polypropylene/silica nano- and microcomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 3099–3106, 2013.

QUAN, Y.; LI, H.; YAN, S. Comparison study on the heterogeneous nucleation of isotactic polypropylene by its own fiber and α nucleating agents. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 13, p. 4772–4778, 2013.

RAAB, M.; ŠČUDLA, J.; KOLAŘÍK, J. The effect of specific nucleation on tensile mechanical behaviour of isotactic polypropylene. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 7, p. 1317–1323, 2004.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M. A. **Aditivação de termoplásticos**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013. v. 1

RAHIM, N. H. et al. Structure and dielectric properties of polyethylene nanocomposites containing calcined zirconia. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 26, n. 5, p. 1541–1548, 2019.

RANJBAR, M. et al. Sonochemical synthesis and characterization of nano-sized zirconium(IV) complex: new precursor for the preparation of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 11, n. 5, p. 1257–1264, 14 out. 2014.

RANJBAR, M. et al. Synthesis of pure monoclinic zirconia nanoparticles using ultrasound cavitation technique. **Particle Science and Technology**, p. 69–77, 2016.

REDDY, CH. V. et al. Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6940–6948, abr. 2018.

ROSTAMIYAN, Y.; FERASAT, A. High-speed impact and mechanical strength of ZrO₂ /polycarbonate nanocomposite. **International Journal of Damage Mechanics**, v. 26, n. 7, p. 989–1002, 11 set. 2017.

SAGADEVAN, S.; PODDER, J.; DAS, I. Hydrothermal synthesis of zirconium oxide nanoparticles and its characterization. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 6, p. 5622–5627, 26 jun. 2016.

SALAVATI-NIASARI, M.; DADKHAH, M.; DAVAR, F. Pure cubic ZrO₂ nanoparticles by thermolysis of a new precursor. **Polyhedron**, v. 28, n. 14, p. 3005–3009, set. 2009.

SHAIK, M. et al. Solvothermal Preparation and Electrochemical Characterization of Cubic ZrO₂ Nanoparticles/Highly Reduced Graphene (HRG) based Nanocomposites. **Materials**, v. 12, n. 5, p. 711, 28 fev. 2019.

SURESHA, B. et al. Role of Zirconia Filler on Mechanical Properties of HDPE/UHMWPE Blend Composites. **Applied Mechanics and Materials**, v. 895, p. 272–277, nov. 2019.

TANA, F. et al. Synthesis and characterization of scratch-resistant hybrid coatings based on non-hydrolytic sol-gel ZrO₂ nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 103, p. 60–68, fev. 2017.

TANGBORIBOON, N.; KUNANURUKSAPONG, R.; SIRIVAT, A. Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. **Materials Science-Poland**, v. 30, n. 4, p. 313–322, 14 dez. 2012.

V. DOS SANTOS; N.P. DA SILVEIRA; C.P. BERGMANN. In-situ evaluation of particle size distribution of ZrO₂-nanoparticles obtained by sol–gel. **Powder Technology**, v. 267, p. 392–397, 2014.

WANG, W. et al. Effect of rapid heating cycle injection mold temperature on crystal structures, morphology of polypropylene and surface quality of plastic parts. **Journal of Polymer Research**, v. 22, n. 5, 2015.

WANG, X.; SONG, Y.; BAO, J. Synergistic effects of ZrO₂ or B₂O₃ on flame-retarded poly (butyl methacrylate) with tricresylphosphate. **Fire and Materials**, v. 34, n. 7, p. 357–366, 1 nov. 2010.

WANG, X.; WU, L.; LI, J. Influence of nanozirconia on the thermal stability of poly(methyl methacrylate) prepared by in situ bulk polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 1, p. 163–170, 5 jul. 2010.

WANG, X.; WU, L.; LI, J. Synergistic flame retarded poly(methyl methacrylate) by nano-ZrO₂ and triphenylphosphate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, n. 2, p. 741–746, 2011.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. Non-isothermal cold crystallization kinetics and morphology of PET + SAN blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 2, p. 1077–1087, 15 abr. 2010.

YAKHNIN, E. D. et al. Crystallisation of polyamide in alcohol suspensions of mineral particles. **Journal of Crystal Growth**, v. 5, n. 3, p. 184–188, 1969.

ZHANG, Y. F.; LI, D.; CHEN, Q. J. Preparation and nucleation effects of nucleating agent hexahydrophthalic acid metal salts for isotactic polypropylene. **Colloid and Polymer Science**, v. 295, n. 10, p. 1973–1982, 2017.

ZHANG, Z. et al. Preparation and crystallization of aluminum hydroxide-filled β -polypropylene composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 2, p. 773–780, 2017.

ZHAO, S. et al. A novel self-dispersed β nucleating agent for isotactic polypropylene and its unique nucleation behavior and mechanism. **Polymer**, v. 132, p. 69–78, 2017.

ZHU, H. et al. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zirconia Nanocrystallites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 4, p. 1334–1338, 30 abr. 2007.

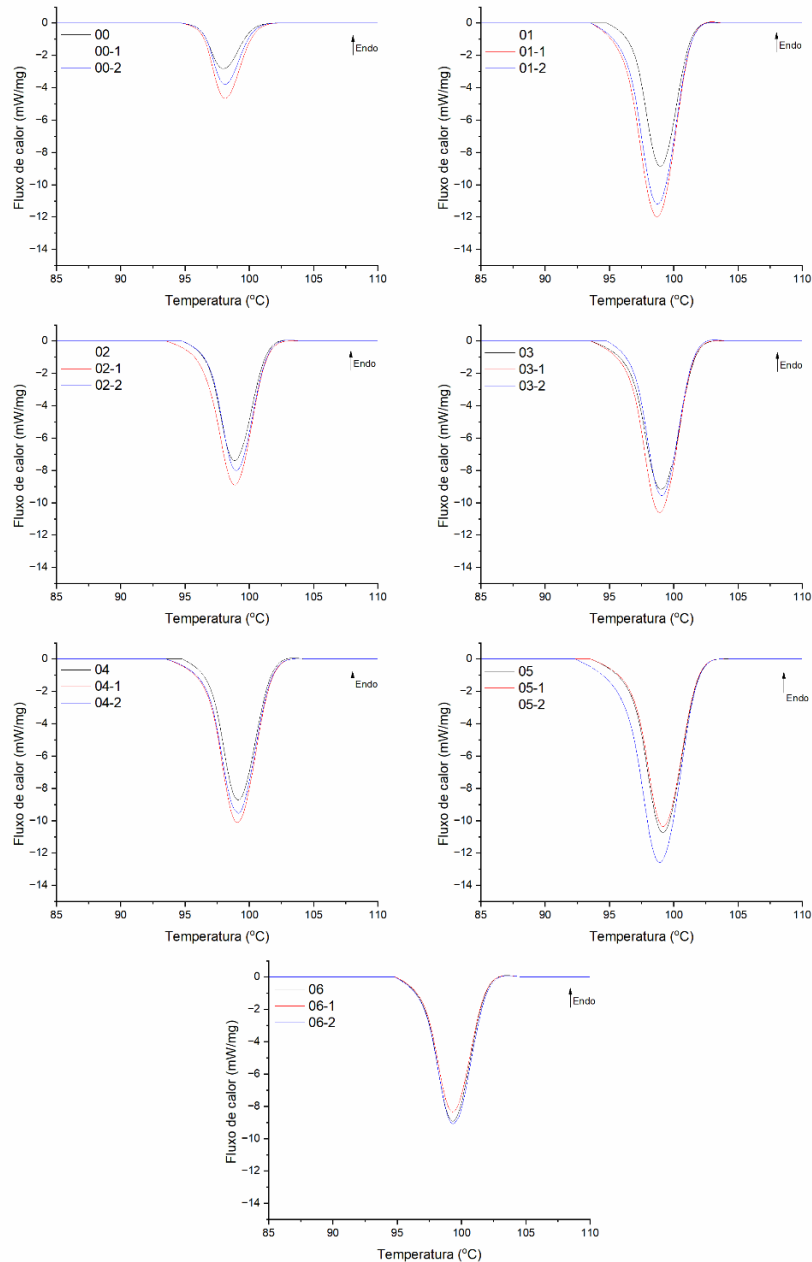
ZINATLOO-AJABSHIR, S.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis of pure nanocrystalline ZrO_2 via a simple sonochemical-assisted route. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3313–3319, set. 2014.

ZINATLOO-AJABSHIR, S.; SALAVATI-NIASARI, M. Facile route to synthesize zirconium dioxide (ZrO_2) nanostructures: Structural, optical and photocatalytic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 545–551, 2016.

APÊNDICE A – Termogramas de DSC

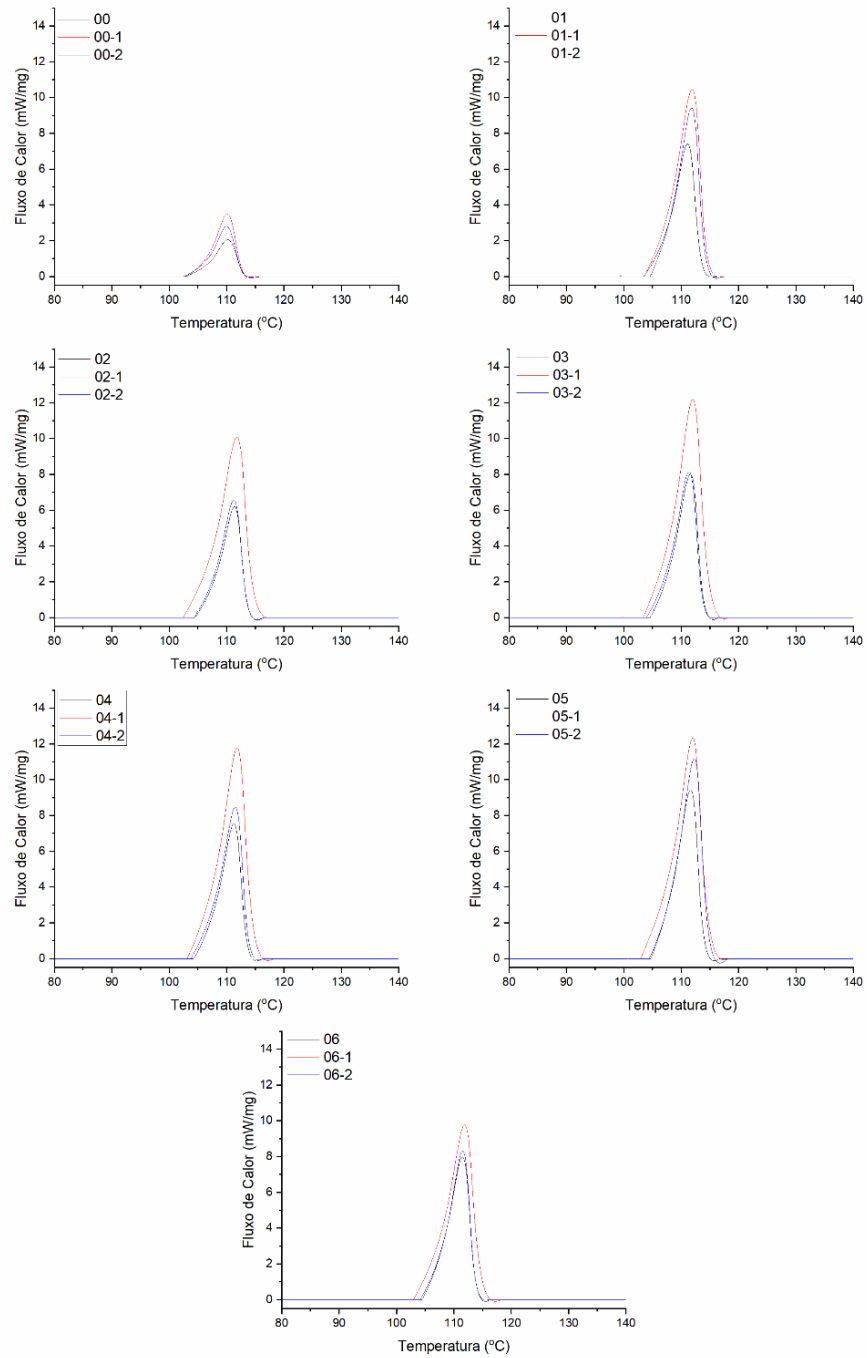
Termogramas de DSC em triplicata das amostras de PBD com diferentes concentrações de Zr-NP.

Figura 26 - Termograma DSC de cristalização do PEBD.



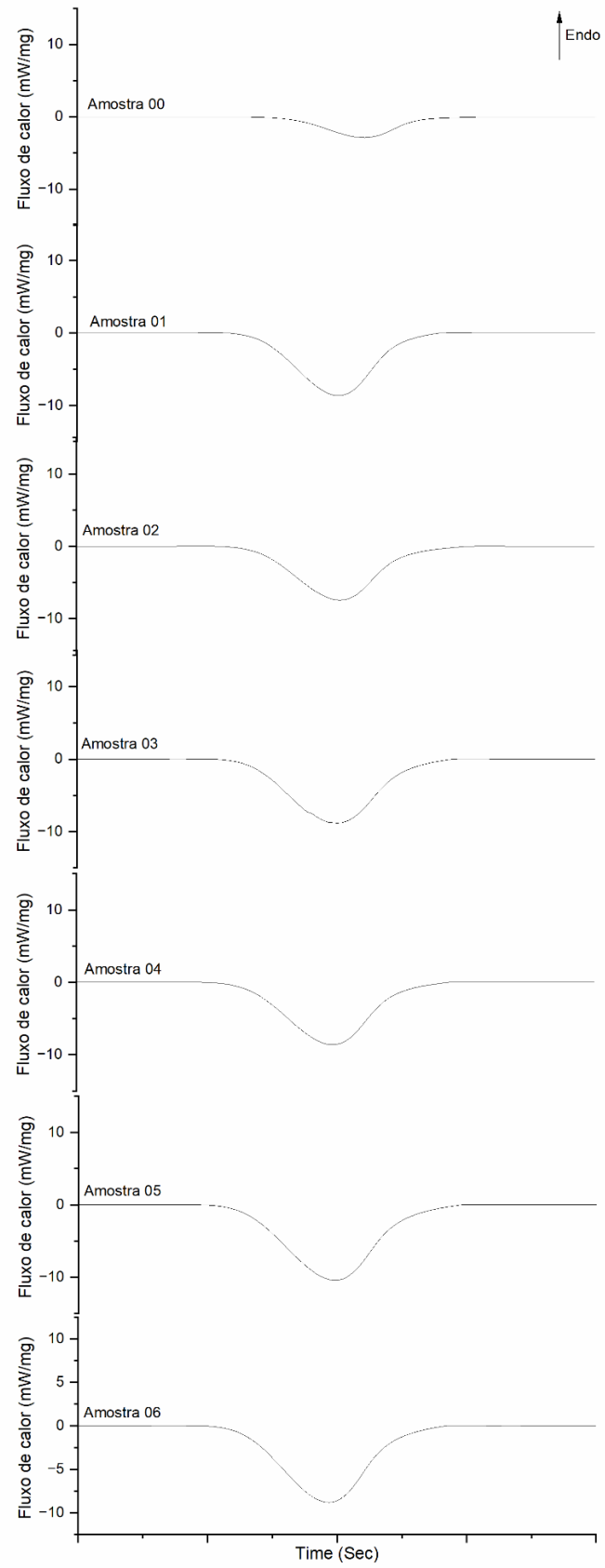
Fonte: O Autor (2024)

Figura 27 - Termograma DSC de fusão do PEBD.



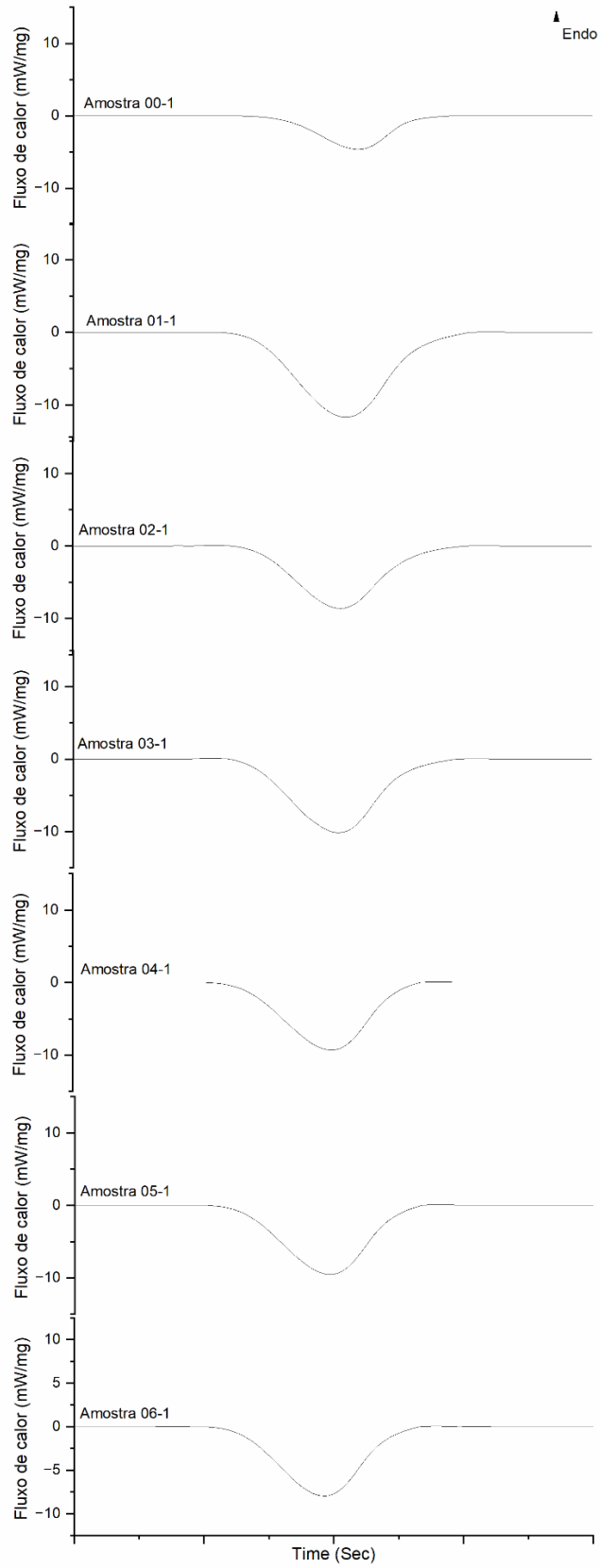
Fonte: O Autor (2024)

Figura 28 - Termograma DSC de cristalização das amostras "0x"



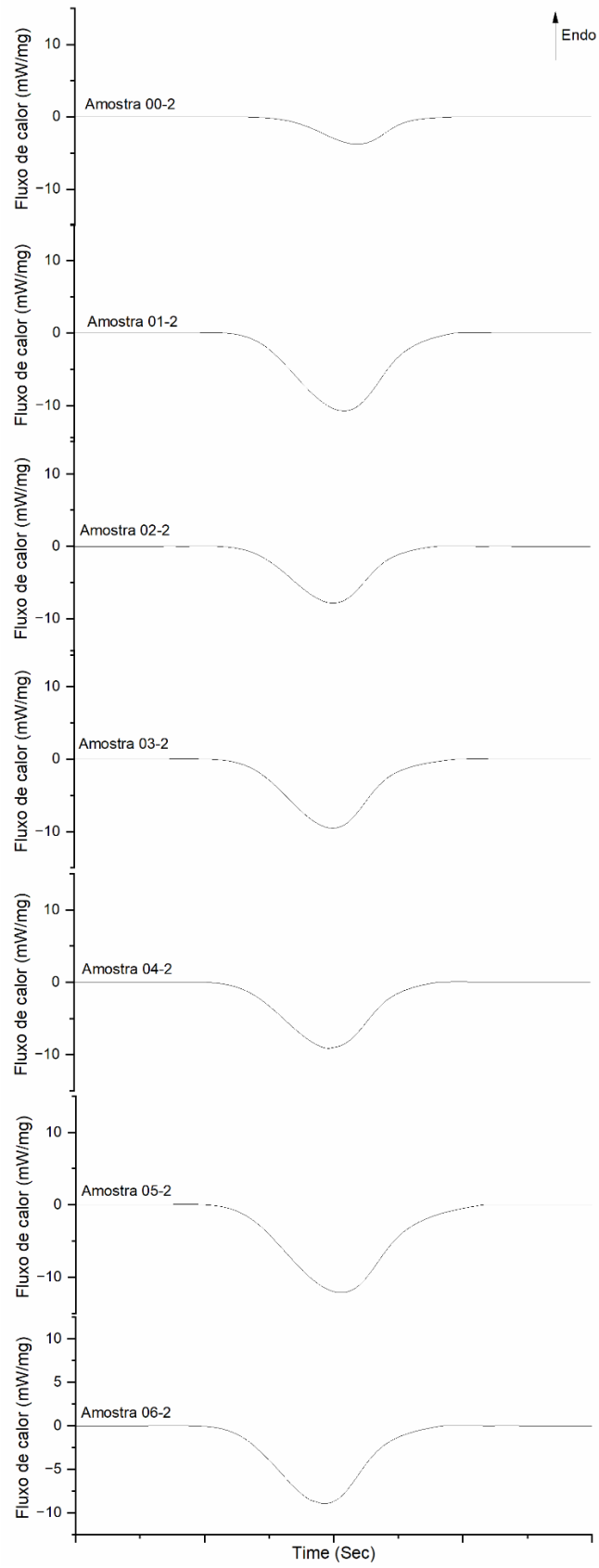
Fonte: O Autor (2024)

Figura 29 - Termograma DSC de cristalização das amostras "0x-1"



Fonte: O Autor (2024)

Figura 30 - Termograma DSC de cristalização das amostras "0x-2"



Fonte: O Autor (2024)