



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS JOINVILLE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICAS

Lana Taíse Peschel

**ESTUDO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ DE  
POLI(CLORETO DE VINILA) COM NITRETO DE BORO E COM DIÓXIDO DE  
TITÂNIO**

Joinville  
2023

Lana Taíse Peschel

**ESTUDO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ DE  
POLI(CLORETO DE VINILA) COM NITRETO DE BORO E COM DIÓXIDO DE  
TITÂNIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientador(a): Prof. Wagner Maurício Pachekoski, Dr.

Coorientador(a): Prof. Roberto Simoni, Dr.

Joinville

2023

Peschel, Lana Taíse

Estudo de Compósitos e Nanocompósitos de Matriz de Poli(cloreto de vinila) com Nitreto de Boro e com Dióxido de Titânio / Lana Taíse Peschel ; orientador, Wagner Maurício Pachekoski, coorientador, Roberto Simoni, 2023.  
64 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Poli(cloreto de vinila). 3. Nitreto de Boro. 4. Dióxido de Titânio. 5. Compósitos e Nanocompósitos. I. Pachekoski, Wagner Maurício. II. Simoni, Roberto. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Lana Taíse Peschel

**Estudo de Compósitos e Nanocompósitos de Matriz de Poli(cloreto de vinila) com Nitreto de Boro e com Dióxido de Titânio**

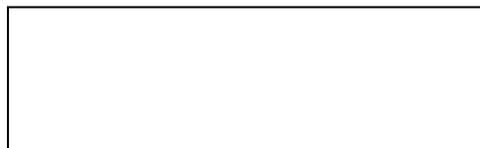
O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 03 de agosto de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Claudimir A. Carminatti, Dr.(a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Daniela Becker, Dr.(a)  
Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof.(a) Régis Kovacs Scalice, Dr (a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Engenharia e Ciências Mecânicas.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof.(a) Wagner Maurício Pachekoski, Dr.(a)  
Orientador(a)

Joinville, 2023.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a toda a minha família, em especial aos meus pais Rita e Marcio, por sempre me incentivarem e me apoiarem em cada etapa da minha vida. Ao meu namorado pela paciência e apoio durante todo este tempo.

Agradeço a empresa Krona Tubos e Conexões por financiar esta pesquisa e por apoiar o meu desenvolvimento, em especial ao Israel e Jean Paulo. Agradeço também as minhas colegas Maiza e Letícia por me ajudarem neste período.

Ao meu orientador Wagner Maurício Pachekoski por acreditar no meu potencial, compartilhar conhecimento e dar todo o suporte para que este trabalho fosse concluído. Obrigada por tudo.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela oportunidade de realizar a pós-graduação e por disponibilizar toda a sua estrutura. Aos professores que compartilharam os seus conhecimentos e me apoiaram em todos os momentos.

A Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), especialmente ao Centro Multiusuário CCT pela disponibilização de equipamentos de laboratório.

Aos meus colegas e amigos que permaneceram ao meu lado, me apoiando até a conclusão deste trabalho.

"It is important to make a dream of life and of a dream reality."

(Marie Curie)

## RESUMO

O poli(cloreto de vinila) ou PVC é um dos polímeros mais versáteis devido a possibilidade de incorporação de aditivos. No entanto, um dos limitadores do PVC é a baixa estabilidade térmica e a radiações UV. É imprescindível a aditivação com estabilizantes para garantir o processamento. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é amplamente utilizado em PVC como pigmento branco e como aditivo de proteção à luz UV. O nitreto de boro (BN) possui excelentes propriedades térmicas e químicas, boa condutividade elétrica, além de ser mecanicamente robusto. A aplicação dele ao composto de PVC é promissora e tem potencial de melhorar a estabilidade à luz, além de poder melhorar as propriedades mecânicas. Outro ponto de destaque é o fato de possuir baixo poder de pigmentação branca, podendo ser aplicado de forma mais eficiente em PVC colorido ou preto. A aplicação de materiais em escala nanométrica em compósitos é vantajosa devido à elevada área superficial das nanopartículas, que resulta em melhores interações entre os materiais. Portanto, o presente trabalho teve o objetivo de desenvolver compósitos e nanocompósitos de PVC/BN e PVC/ $\text{TiO}_2$  e avaliar as propriedades mecânicas e térmicas. Foram produzidos compostos de PVC, com uma formulação base e aplicação de 0,2%, 0,5% e 1,0% de BN ou  $\text{TiO}_2$  em micropartícula e nanopartícula. Os compostos foram produzidos em misturador de laboratório, similar ao processo já utilizado industrialmente para PVC. A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrou que as partículas de BN possuem formato esférico entre 0,2-1,0  $\mu\text{m}$ , já as nanopartículas possuem entre 50-200 nm. O  $\text{TiO}_2$  apresentou formato de bastão, com diâmetro entre 200-300 nm, e os nanobastões de aproximadamente 20 nm. O ensaio de Ultravioleta mostrou que os compósitos e nanocompósitos de PVC/ $\text{TiO}_2$  apresentaram absorvância mais alta na região do UV, quando comparados com o padrão, com maior absorvância na amostra com 1,0% de  $\text{TiO}_2$  em micropartícula. Já os materiais com BN apresentaram maior reflectância na região do UV, com o maior valor na amostra com 1,0% de BN em micropartícula. A análise de plastificação evidenciou que não houve alteração significativa com a incorporação do BN nem do  $\text{TiO}_2$ , em todas as curvas o nível de plastificação e a fluidez se mantiveram. Na análise de estabilidade térmica, todos os compósitos e nanocompósitos mantiveram a resistência à degradação igual a amostra padrão, com exceção da amostra com 1,0% de BN em micropartícula, onde houve redução da estabilidade, o que não é um resultado esperado devido a característica do BN. Na avaliação de resistência ao intemperismo ficou evidente a proteção que o BN proporcionou, na amostra padrão houve alteração significativa da coloração, com compatibilidade de cor de 92,0%, indicando degradação. Os nanocompósitos apresentaram o melhor desempenho, principalmente a amostra com 1% de nanopartículas de BN, com 95,8% de compatibilidade de cor. Já o  $\text{TiO}_2$  pigmentou de branco as amostras e obteve os melhores desempenhos, onde praticamente não houve alteração na cor, resultando em compatibilidade de cor de 99%. Em relação a propriedades mecânicas, os dois aditivos proporcionaram melhoria em resistência a tração e maior ductibilidade, com destaque para os nanocompósitos PVC/BN com os melhores resultados. Conclui-se que a aplicação do BN em PVC é viável na metodologia utilizada, com destaque para a escala nanométrica. No entanto, é necessário continuar os estudos para igualar com o desempenho do  $\text{TiO}_2$ , principalmente em relação ao intemperismo.

**Palavras-chave:** Nitreto de Boro; Dióxido de Titânio; Poli(cloreto de vinila).

## ABSTRACT

Poly(vinyl chloride) or PVC is one of the most versatile polymers due to the possibility of incorporating additives. However, one of the limitations of PVC is its low thermal stability and UV radiation. Additivation with stabilizers is essential to ensure processing. Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is widely used in PVC as a white pigment and as a UV light protection additive. Boron nitride (BN) has excellent thermal and chemical properties, good electrical conductivity, and is mechanically robust. Its application to PVC compound is promising and has the potential to improve light stability, in addition to improving mechanical properties. Another highlight is the fact that it has a low power of white pigmentation, and can be applied more efficiently on colored or black PVC. The application of nanometric-scale materials in composites is advantageous due to the high surface area of nanoparticles, which results in better interactions between materials. Therefore, the present work aimed to develop composites and nanocomposites of PVC/BN and PVC/ $\text{TiO}_2$  and to evaluate the mechanical and thermal properties. PVC compounds were produced, with a base formulation and application of 0.2%, 0.5% and 1.0% of BN or  $\text{TiO}_2$  in microparticle and nanoparticle. The compounds were produced in a laboratory mixer, similar to the process already used industrially for PVC. The Transmission Electron Microscopy analysis showed that the BN particles have a spherical shape between 0.2-1.0  $\mu\text{m}$ , whereas the nanoparticles have between 50-200 nm.  $\text{TiO}_2$  was rod-shaped, with a diameter between 200-300 nm, and nanorods of approximately 20 nm. The Ultraviolet test showed that PVC/ $\text{TiO}_2$  composites and nanocomposites showed higher absorbance in the UV region, when compared to the standard, with higher absorbance in the sample with 1.0%  $\text{TiO}_2$  in microparticle. The materials with BN, on the other hand, showed higher reflectance in the UV region, with the highest value in the sample with 1.0% BN in microparticles. The plastification analysis showed that there was no significant change with the incorporation of BN or  $\text{TiO}_2$ , in all curves the level of plastification and fluidity were maintained. In the thermal stability analysis, all composites and nanocomposites maintained the same degradation resistance as the standard sample, with the exception of the sample with 1.0% BN in microparticles, where there was a reduction in stability, which is not an expected result due to characteristic of BN. In the evaluation of resistance to weathering, the protection that BN provided was evident, in the standard sample there was a significant change in color, with color compatibility of 92.0%, indicating degradation. The nanocomposites showed the best performance, especially the sample with 1% of BN nanoparticles, with 95.8% color matching.  $\text{TiO}_2$ , on the other hand, pigmented the samples white and obtained the best performances, where there was practically no change in color, resulting in a color compatibility of 99%. Regarding mechanical properties, the two additives provided improvement in tensile strength and greater ductility, with emphasis on the PVC/BN nanocomposites with the best results. It is concluded that the application of BN in PVC is feasible in the methodology used, with emphasis on the nanometric scale. However, it is necessary to continue the studies to match the performance of  $\text{TiO}_2$ , mainly in relation to weathering.

**Keywords:** Boron Nitride; Titanium Dioxide; Poly(vinyl chloride).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais mercados de aplicação do PVC no mundo em 2017.....	20
Figura 2 - Unidade repetitiva do PVC.....	21
Figura 3 - Reação de cloração direta para obtenção do EDC.....	22
Figura 4 - Reação de oxicloração para obtenção do EDC.....	22
Figura 5 - Reação de craqueamento para obtenção do MVC.....	23
Figura 6 - Representação esquemática do processo balanceado.....	23
Figura 7 - Processo de desidrocloração do PVC.....	25
Figura 8 - Estrutura cristalina do h-BN.....	27
Figura 9 - TiO <sub>2</sub> rutilo (a), anatase (b) e brookite (c). Esferas cinzas e roxas representam oxigênio e titânio, respectivamente.....	29
Figura 10 - Mecanismo região de interfase.....	30
Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Transmissão: a) NBN; b) MBN; c) NTiO <sub>2</sub> ; d) MTiO <sub>2</sub> .....	40
Figura 12 - Espectro FTIR: a) nanocompósito PVC/BN; b) compósito PVC/BN; c) nanocompósito PVC/TiO <sub>2</sub> ; d) compósito PVC/TiO <sub>2</sub> .....	42
Figura 13 - Difractometria de raio X: a) Nitreto de Boro; b) Dióxido de Titânio.....	43
Figura 14 – Espectro reflectância dos nanocompósitos e compósitos PVC/BN: a) Espectro completo; b) Espectro região ultravioleta.....	44
Figura 15 - Espectro absorvância dos nanocompósitos e compósitos PVC/TiO <sub>2</sub> : a) Espectro completo; b) Espectro região ultravioleta.....	45
Figura 16 - Curvas DSC dos compósitos e nanocompósitos.....	46
Figura 17 - Curvas de reologia: a) nanocompósitos PVC/BN; b) compósitos PVC/BN.....	49
Figura 18 - Curvas de reologia: a) nanocompósitos PVC/TiO <sub>2</sub> ; b) compósitos PVC/TiO <sub>2</sub> .....	50
Figura 19 - Curvas de degradação: nanocompósitos BN/PVC; compósitos BN/PVC; nanocompósitos TiO <sub>2</sub> /PVC; compósitos TiO <sub>2</sub> /PVC.....	52
Figura 20 - Intemperismo: a) Compósitos PVC/BN; b) Nanocompósitos PVC/BN; c) Compósitos PVC/TiO <sub>2</sub> ; d) Nanocompósitos PVC/TiO <sub>2</sub> .....	54
Figura 21 - Curvas Tensão x Deformação: a) Compósitos e nanocompósitos BN/PVC; b) Compósitos e nanocompósitos TiO <sub>2</sub> /PVC.....	57

Figura 22 - Módulo de Young e Máxima Tensão à Tração dos compósitos e nanocompósitos .....	58
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação padrão utilizada no estudo .....	34
Tabela 2 - Amostras preparadas para o estudo .....	34
Tabela 3 - Temperatura de transição vítrea dos compósitos e nanocompósitos .....	47
Tabela 4 - Dados obtidos a partir da análise de reologia .....	51
Tabela 5 – Comparativo de cor compósitos e nanocompósitos .....	55
Tabela 6 – Dados obtidos a partir do ensaio de Tração .....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BN	Nitreto de Boro
DRX	Difratometria de raio X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDC	1,2-dicloroetano
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MVC	Monômero cloreto de vinila
PVC	Poli(cloreto de vinila)
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
Tg	Temperatura de transição vítrea
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	OBJETIVOS .....	18
1.1.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>18</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
2.1	POLI(CLORETO DE VINILA).....	20
2.1.1	<b>Propriedades do PVC</b> .....	<b>21</b>
2.1.2	<b>Obtenção da resina de PVC</b> .....	<b>22</b>
2.1.3	<b>Degradação e estabilização do PVC</b> .....	<b>24</b>
2.1.4	<b>Aditivos para PVC</b> .....	<b>26</b>
2.2	NITRETO DE BORO .....	27
2.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	28
2.4	COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS .....	30
2.5	ESTADO DA ARTE.....	31
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>34</b>
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	34
3.2	PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS .....	35
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	35
3.3.1	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</b> .....	<b>35</b>
3.3.2	<b>Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier</b> .....	<b>36</b>
3.3.3	<b>Difratometria de Raio X</b> .....	<b>36</b>
3.3.4	<b>Ultravioleta</b> .....	<b>36</b>
3.3.5	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial</b> .....	<b>37</b>
3.3.6	<b>Análise de Plastificação</b> .....	<b>37</b>
3.3.7	<b>Estabilidade a luz e intempéries</b> .....	<b>37</b>
3.3.8	<b>Resistência à tração</b> .....	<b>38</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>39</b>
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	39
4.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	41
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	42
4.4	ULTRAVIOLETA .....	43

4.5	DSC .....	46
4.6	ANÁLISE DE PLASTIFICAÇÃO .....	48
4.7	ESTABILIDADE A LUZ E INTEMPÉRIES.....	52
4.8	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO .....	56
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>60</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O poli(cloreto de vinila) ou PVC é um dos polímeros mais utilizados mundialmente, sendo aplicado em diversos produtos, como por exemplo, tubos, conexões e acessórios para a construção civil, calçados, brinquedos, embalagens, mangueiras, acessórios médico-hospitalares, entre outros. Essa ampla gama de aplicações está diretamente relacionada com o fato do composto de PVC poder ser formulado de forma específica para atender a necessidade de cada produto. Para isso, diversos aditivos estão disponíveis no mercado, dentre eles pode-se citar os estabilizantes térmicos, cargas, lubrificantes, pigmentos, modificadores de impacto, modificadores de processo, plastificantes e agentes de expansão (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

Durante o processo de transformação do PVC, um dos grandes limitadores é a baixa estabilidade deste polímero. Com a exposição do material ao calor ou às radiações ultravioleta e gama ocorre a liberação de cloreto de hidrogênio com formação de sequências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia. Esse processo de degradação, dependendo da intensidade, pode ser observado pela alteração da coloração do PVC para tons de amarelo até o marrom. Esse fenômeno afeta diretamente as propriedades mecânicas do material. O aspecto visual também é prejudicado, além da possibilidade de danificação, a longo prazo, dos equipamentos utilizados para processamento (NASS; HEIBERGER, 1986; RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

O nitreto de boro (BN) vem sendo estudado devido às suas excelentes propriedades, entre elas a alta estabilidade térmica e química, boa condutividade térmica, por ser mecanicamente robusto e isolante elétrico. O BN apresenta diferentes formas cristalinas, sendo a forma hexagonal (h-BN), correspondente ao grafite, a mais estável (GOLBERG et al., 2010). Estudos mostram também o potencial do uso de BN em aplicações que exigem ação bloqueadora de luz ultravioleta. SU et al. (2014) e MASUI et al. (2000) mostraram em seus estudos essa propriedade de bloqueio de radiações ultravioleta por parte do nitreto de boro comparando com o desempenho do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), que já é reconhecido para esta propriedade.

Alguns trabalhos mostraram a viabilidade de incorporação do BN em polímeros para obtenção de um compósito com melhor condutibilidade térmica e

maior resistência à degradação por radiação ultravioleta. Dentre os polímeros é possível citar o polietileno (ZHANG et al., 2020a), poli (metil metacrilato) (LIU et al., 2017), fluoreto de polivinilideno (XIE et al., 2018) e poliuretano (TRAN et al., 2019).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é bastante conhecido devido a sua variedade de aplicações, sendo elas em pigmentos, revestimentos, protetores solares, pomadas, creme dental, entre outras (KHATAEE; MANSOORI, 2012).

Como pigmento, o  $\text{TiO}_2$  tem alto poder de branqueamento e de cobertura (boa opacidade), resultado do alto índice de refração (KHATAEE; MANSOORI, 2012). Em polímeros, é o pigmento branco mais utilizado, pois dispersa com eficiência a luz visível, conferindo brancura, brilho e opacidade. É quimicamente inerte, insolúvel em polímeros e estável ao calor sob as mais severas condições de processamento. Possui excelente desempenho em absorver radiação ultravioleta, protegendo os polímeros de degradação (CHEMOURS, 2018).

Os materiais em escala nanométrica vêm sendo muito estudados devido ao seu excelente desempenho quando comparado com os materiais de tamanho de partícula na escala micrométrica, devido a maior área superficial dos nanomateriais. Aumentando a área de contato entre a carga e o polímero, há um aumento expressivo no desempenho do nanocompósito formado (HUANG; ZHOU; LIU, 2022).

Os materiais compósitos são obtidos através da combinação de uma matriz e uma fase dispersa, resultando em um material com propriedades superiores às dos materiais constituintes. A natureza da matriz e da carga, a forma e proporção da carga, a qualidade da interface e o processo de produção são fatores que afetam as propriedades do compósito (HSISSOU et al., 2021). No caso dos nanocompósitos, a fase dispersa consiste em materiais nanométricos, o que leva a um aumento significativo na interface entre as nanocargas e a matriz, resultando em propriedades superiores. A região de interface entre o polímero e a carga é fundamental para controlar a interação entre eles e obter as propriedades desejadas nos nanocompósitos (HUANG; ZHOU; LIU, 2022).

No PVC, o dióxido de titânio é comumente utilizado como pigmento e como aditivo de proteção ao intemperismo (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018). No entanto, quando o produto final deve ser colorido ou preto, a presença de  $\text{TiO}_2$  atrapalha a pigmentação da cor, sendo necessária a incorporação de maior quantidade de pigmento colorido. Já o nitreto de boro, possui um alto potencial para aplicação em PVC pois apresenta bom desempenho ao intemperismo e não tem o

poder de pigmentação branca, facilitando a aplicação em materiais coloridos ou preto. No entanto, o nitreto de boro ainda não é utilizado neste tipo de aplicação.

Existem estudos sobre compósitos de PVC/BN, no entanto a metodologia envolve a dissolução do PVC em um solvente para posterior formação de um filme com a presença de nitreto de boro (JAN et al., 2014) (KOZLOV; DOLBIN, 2019). Esse tipo de metodologia dificilmente é aplicável em escala industrial, sendo importante a realização de estudos utilizando a mesma metodologia para preparação de compostos de PVC já utilizada em indústrias. Neste caso, são utilizados misturadores e resfriadores, sendo obtido por fim um composto em pó.

Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar compósitos e nanocompósitos PVC/BN e comparar com compósitos e nanocompósitos de PVC/TiO<sub>2</sub>, visto que ambos possuem a característica de bloqueio da luz UV com boa resistência ao intemperismo. Em ambos os casos a metodologia de preparação dos materiais será semelhante ao processo industrial.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Estudar as propriedades mecânicas e térmicas de compósitos e nanocompósitos de poli(cloreto de vinila)/nitrato de boro (PVC/BN) e poli(cloreto de vinila)/dióxido de titânio (PVC/TiO<sub>2</sub>).

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Verificar a viabilidade de desenvolvimento de metodologia de incorporação de micropartículas e nanopartículas de nitreto de boro (BN) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) em composto de PVC;
- Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos e nanocompósitos produzidos;
- Avaliar a plastificação dos compósitos e nanocompósitos e a processabilidade do material;
- Avaliar resistência ao intemperismo dos compósitos e nanocompósitos;

- Determinar a composição do compósito e nanocompósito que apresenta a melhor estabilidade sem perda significativa em propriedades mecânicas;
- Comparar o desempenho entre a aplicação de nitreto de boro e dióxido de titânio em PVC.

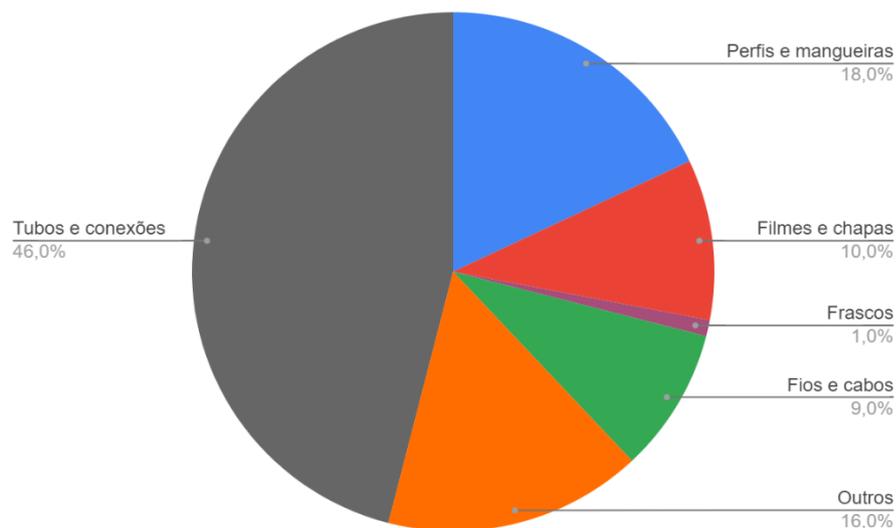
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLI(CLORETO DE VINILA)

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é um termoplástico que contém, em massa, 57% de cloro e 43% de eteno. É considerado um dos plásticos mais versáteis, pois pode ser formulado por meio da adição de diversos aditivos que proporcionam várias propriedades ao material, de acordo com a necessidade de aplicação final, variando do rígido ao extremamente flexível. A versatilidade deste material é decorrente também, da sua adequação aos mais diversos processos de moldagem, que incluem por exemplo, injeção, extrusão e calandragem (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com demanda mundial de resina superior a 43 milhões de toneladas no ano de 2017. As aplicações relacionadas a construção civil, como tubos e conexões, perfis, cabos e fios somam mais de 70% da demanda total de PVC no mundo. A Figura 1 mostra a divisão do mercado de aplicação de PVC mundial (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

Figura 1 - Principais mercados de aplicação do PVC no mundo em 2017

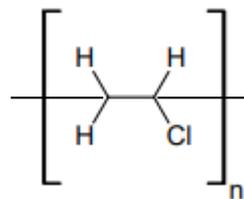


Fonte: adaptado de RODOLFO JUNIOR e TSUKAMOTO (2018)

### 2.1.1 Propriedades do PVC

Resinas de PVC comerciais apresentam em média 300 a 2500 unidades repetitivas (Figura 2), correspondendo a faixa teórica de massa molar de 20000 a 150000 g/mol (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018). Os polímeros de PVC comerciais podem ser considerados como essencialmente de natureza amorfa, embora contenham pequenos cristaltos em proporções que somam cerca de 8-10% de cristalinidade. As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) de homopolímeros comerciais situam-se na faixa de 80-84 °C (TITOW, 1990; RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

Figura 2 - Unidade repetitiva do PVC



Fonte: adaptado de RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO (2018)

O PVC apresenta boa resistência química a álcalis e ácidos, devido a presença de cloro na cadeia polimérica. Sendo utilizado em tanques para armazenamento de químicos, válvulas e flanges, tubos de drenagem e esgoto, entre outros (ECVM, 2023).

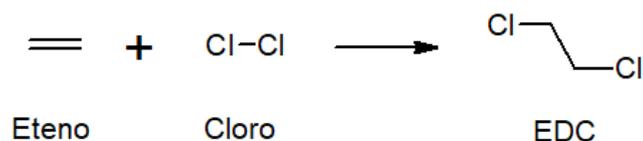
PVC é inerentemente resistente ao fogo e possui característica autoextinguível, pois contém mais de 50% de cloro. Quando os produtos de PVC são queimados, o craqueamento térmico produz gás cloreto de hidrogênio, que permanece na superfície externa do PVC e retarda a reação de combustão, evitando que o PVC queime (ECVM, 2023). A propriedade de retardo de fogo pode ser medida pelo índice de oxigênio, definido como a concentração mínima de oxigênio necessária para sustentar a combustão (GALLO; AGNELLI., 1998). Um valor alto indica boas propriedades de retardamento do fogo. Como a concentração de oxigênio no ar é de 21%, um plástico com índice de oxigênio maior que 22 tem propriedade autoextinguível. O PVC possui índice de oxigênio próximo a 50, enquanto outros polímeros como polipropileno e polietileno, possuem índice de oxigênio próximo a 17 (ECVM, 2023).

### 2.1.2 Obtenção da resina de PVC

Inicialmente, para a síntese do PVC é necessário a síntese do seu monômero. O monômero cloreto de vinila (MVC) é obtido a partir de reações entre cloro e eteno. O cloro é geralmente obtido a partir do cloreto de sódio que, por sua vez, é obtido a partir do sal marinho ou de minas de sal-gema. O cloreto de sódio passa por um processo de eletrólise em meio aquoso produzindo o gás cloro. O eteno é obtido a partir do petróleo, gás natural ou etanol, onde os hidrocarbonetos leves são submetidos a reações de craqueamento para a formação do eteno. O MVC pode ser obtido por meio de duas rotas principais, sendo elas, o processo balanceado (rota do eteno/cloro) ou pela rota do acetileno. O processo balanceado é o mais amplamente utilizado no mundo, e por esse motivo será apresentado a seguir (NASS; HEIBERGER, 1986) (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

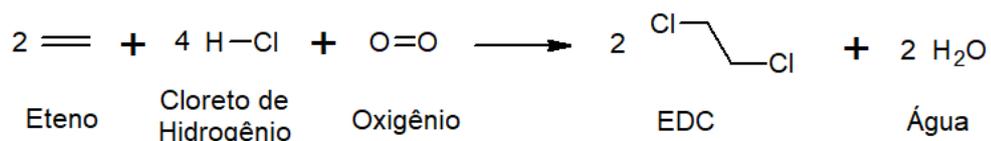
No processo balanceado, duas rotas de produção de MVC interdependentes apresentam o 1,2-dicloroetano (EDC) como produto intermediário. A primeira rota é a cloração direta, Figura 3, e a segunda é a oxicloração, Figura 4, onde há presença de oxigênio na reação entre o eteno e o ácido clorídrico (NASS; HEIBERGER, 1986) (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018) (SAEKI; EMURA, 2002).

Figura 3 - Reação de cloração direta para obtenção do EDC



Fonte: (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018)

Figura 4 - Reação de oxicloração para obtenção do EDC

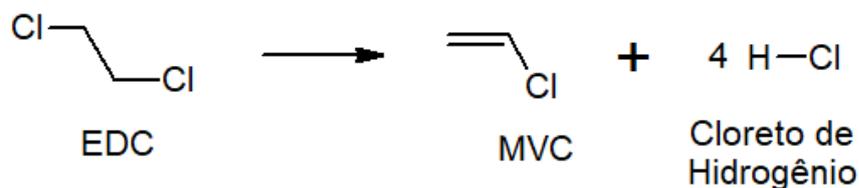


Fonte: (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018)

Ambas as correntes de EDC convergem para a reação de craqueamento para obtenção do MVC e cloreto de hidrogênio, conforme Figura 5. A reação apresenta

taxa de rendimento entre 60% a 70% em condições normais. É possível aumentar a taxa de rendimento, porém ocorre a redução da vazão, sendo mais viável economicamente a operação com conversão mais baixa e com necessidade de recuperação do EDC. O cloreto de hidrogênio liberado na reação de craqueamento também é recuperado e reutilizado no processo (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

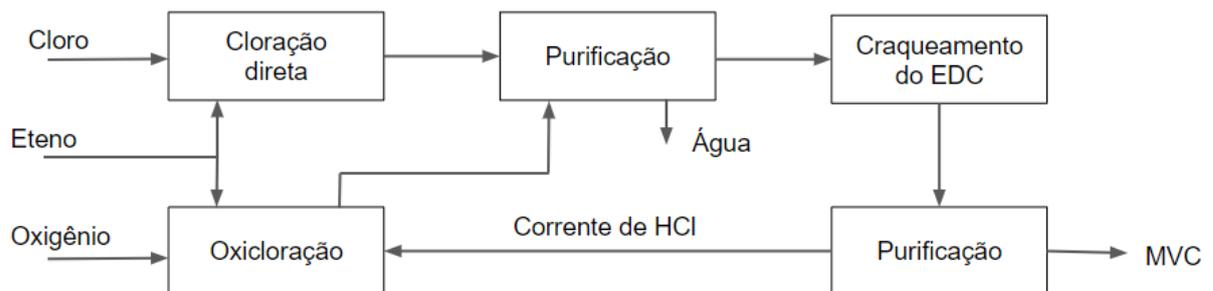
Figura 5 - Reação de craqueamento para obtenção do MVC



Fonte: (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018)

Em virtude dos reaproveitamentos realizados durante as etapas de obtenção do MVC, esse processo ficou conhecido como processo balanceado, conforme representação esquemática da Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática do processo balanceado



Fonte: (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018)

A partir do monômero MVC é realizado o processo de polimerização em cadeia via radicais livres para obtenção da resina de PVC. Mais de 90% da produção mundial é realizada por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão, porém existe uma parcela que utiliza processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão, em massa e também solução (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

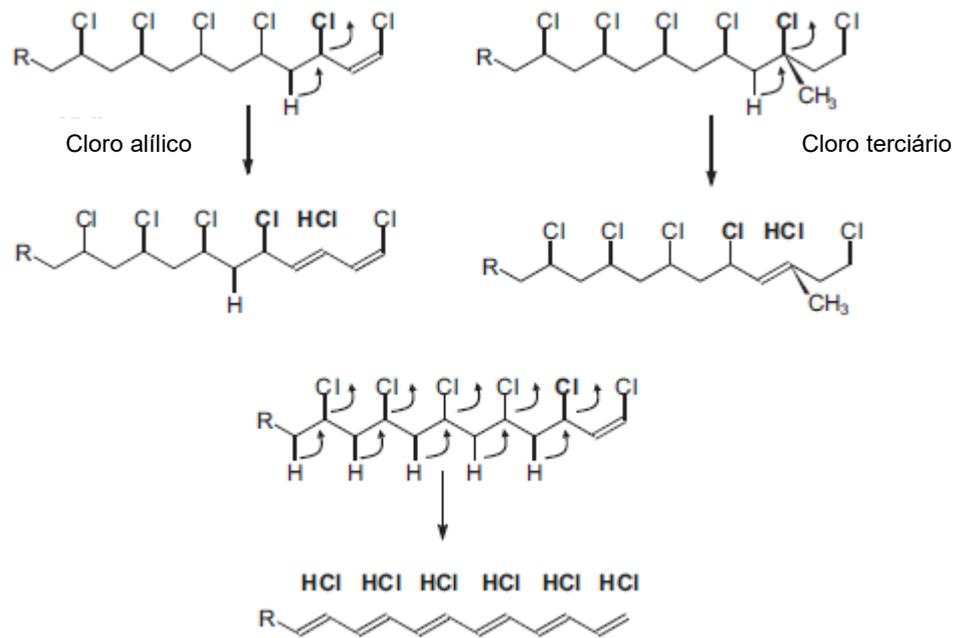
### 2.1.3 Degradação e estabilização do PVC

Durante o processo de polimerização da resina de PVC ocorrem alguns defeitos na cadeia polimérica, ou seja, as cadeias não são perfeitamente lineares. Esses defeitos são causados por contaminantes presentes no meio reacional, condições de processamento, tipo de aditivos utilizados durante a reação, entre outros fatores (WYPYCH, 2020). Os defeitos mais comuns são átomos de cloro terciários, que resultam da formação de ramificações durante a polimerização, e átomos de cloro alílico, que se formam pelo término da reação de polimerização. O processo de degradação inicia nestes locais de defeito e é conhecido como desidrocloração, pois o ácido clorídrico é liberado durante o processo (SCHILLER, 2015) (WYPYCH, 2020).

A exposição do PVC, sem adição de estabilizantes, ao calor ou às radiações ultravioleta e gama pode resultar na liberação de HCl, formação de sequências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, dependendo da intensidade e tempo de exposição (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018). Dependendo do número de duplas ligações formadas, a mudança da coloração do material fica evidente, variando para o amarelo ao marrom, em casos mais extremos (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018) (SCHILLER, 2015).

A desidrocloração, conforme mostrado na Figura 7, envolve a reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica, formando uma ligação dupla entre átomos de carbono nas posições em que os átomos estavam originalmente ligados. A estrutura de cloro alílico é formado com o próximo átomo de cloro da cadeia polimérica, átomo de cloro este altamente ativado, que dá prosseguimento ao processo de degradação. As sequências de polienos formados são facilmente oxidados, sofrem fototransformações sob efeito de radiação UV, envolvendo-se na formação de ligações cruzadas. Portanto, para que a degradação do PVC não ocorra é necessário conter a reação de desidrocloração e destruir as sequências poliênicas formadas durante o processo (RODOLFO JR.; MEI, 2007) (WYPYCH, 2020).

Figura 7 - Processo de desidrocloração do PVC



Fonte: (SCHILLER, 2015)

Para conter o processo de degradação é necessário a adição de estabilizantes ao composto de PVC, eles não impedem a degradação, mas tem a função de controlar a formação do HCl. Eles atuam capturando e estabilizando os íons cloreto formados, impedindo a propagação da reação e a autocatálise do processo de degradação. Os estabilizantes podem ser divididos em dois grandes grupos, sendo eles os estabilizantes metálicos e estabilizantes orgânicos (RODOLFO JR.; MEI, 2007) (ONOZUKA; ASAHINA, 1969).

Os estabilizantes metálicos são baseados em sais de diversos metais, estes sais devem ser básicos o suficiente para neutralizar os efeitos do HCl. No entanto, quando o cloreto metálico formado *in situ* durante o processo de estabilização é um ácido de Lewis muito forte como, por exemplo,  $\text{CdCl}_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$ , ocorre um fenômeno indesejado, pois estes compostos possuem forte efeito catalítico sobre o processo de desidrocloração, reduzindo fortemente a estabilidade térmica do composto de PVC. Como alternativa existe a possibilidade de uso de misturas de sais metálicos cujo efeito, em par, é sinérgico, tais como estearatos ou lauratos de Ca/Zn e Ba/Cd (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

Os estabilizantes orgânicos geralmente são utilizados como co-estabilizantes, em conjunto com os estabilizantes térmicos baseados em sais metálicos pois são

considerados fracos para permitir seu uso sozinho. A função principal de um co-estabilizante é neutralizar o HCl e reagir com átomos de cloro lábeis, pelo menos aqueles na vizinhança de ligações duplas. Algumas substâncias orgânicas podem também desativar cloretos metálicos de caráter ácido através de complexação. O principal co-estabilizante orgânico utilizado industrialmente em compostos de PVC são os óleos de soja epoxidados (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

Existem ainda os estabilizantes de luz ultravioleta, que protegem da fotodegradação. Os mais utilizados para proteger o PVC são os absorvedores de luz UV. Eles absorvem preferencialmente a luz UV de comprimentos de onda de 295 a 400 nm e sua atividade no PVC é baseada na capacidade de absorver a luz ultravioleta e convertê-la em formas de menor energia. Os principais compostos químicos usados comercialmente são hidroxibenzofenonas e hidroxifenilbenzotriazóis. Além deles, o dióxido de titânio é amplamente utilizado em formulações de PVC onde é requerido boa resistência a intemperismo (CORTOLANO, 1993).

#### **2.1.4 Aditivos para PVC**

O poli(cloreto de vinila) necessita de incorporação de substâncias para que o processo de transformação seja viável. Essas substâncias são conhecidas como aditivos. São eles que proporcionam ao PVC propriedades como estabilidade térmica, rigidez ou flexibilidade, opacidade, resistência mecânica e ao intemperismo, entre outras. Existe no mercado opções de pacotes com diversas substâncias, conhecidos como one-pack, que são formulados sob medida para atender a determinadas características definidas pelo cliente. A utilização de one-pack é interessante pois facilita o processo de preparação do composto de PVC, já que é necessário a pesagem de somente um item, além de reduzir o número de matérias-primas para controle de estoque e ser financeiramente mais atrativo (SCHILLER, 2015).

É comum também a incorporação de cargas ao composto com objetivo principal de redução de custo, pois as cargas geralmente são materiais mais baratos que a resina de PVC. A incorporação destas cargas afeta o comportamento do material, principalmente se forem utilizadas as cargas funcionais, que influenciam nas propriedades mecânicas, reologia do composto, dureza, estabilidade

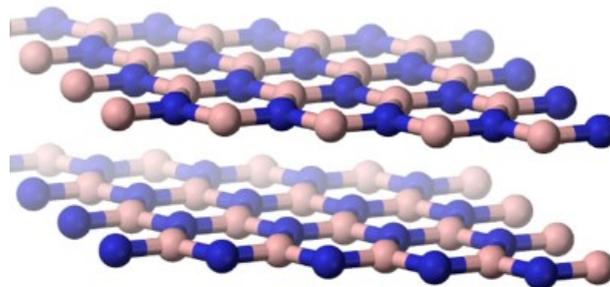
dimensional, temperatura de amolecimento Vicat, tenacidade, entre outros. A principal carga utilizada para este fim é o carbonato de cálcio, porém outras cargas como o caulim, pó de madeira e talco também são utilizados (SCHILLER, 2015).

Entre os principais aditivos usados no PVC estão os auxiliares de processo e modificadores de impacto. Os auxiliares de processamento proporcionam melhor homogeneização e fusão do material e, por consequência, o produto final apresenta melhoria nas propriedades mecânicas e aspecto visual. Já os modificadores de impacto melhoram a performance do produto relacionado a resistência ao impacto, ou seja, o material apresenta maior capacidade de absorver energia sob impacto (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

## 2.2 NITRETO DE BORO

O nitreto de boro (BN) é constituído de ligações covalentes de nitrogênio e boro e possui variedades cristalinas, sendo elas BN cúbico (c-BN), análogo ao diamante, wurtzita BN (w-BN), semelhante ao lonsdaleita, além de duas configurações em camadas ligadas a  $sp_2$ , ou seja, BN hexagonal (h-BN) e BN romboédrico (r-BN), correspondendo a h-grafite e r-grafite, respectivamente (JIANG et al., 2015). O h-BN, Figura 8, vem sendo bastante estudado devido a suas excelentes propriedades, como estabilidade térmica e química, por ser um material altamente isolante, com boa resistência mecânica e alta condutibilidade térmica, além de ser um material inerte quimicamente (JIANG et al., 2015) (EICHLER; LESNIAK, 2008) (ZHENG; COX; LI, 2018).

Figura 8 - Estrutura cristalina do h-BN



Fonte: (ZHENG; COX; LI, 2018)

O h-BN pode ser sintetizado em diferentes formas nanométricas, dentre elas nanotubos, nanofios, nanofibras, fulerenos, nanopartículas e nanofolhas, sendo cada uma delas estudada para uma grande variedade de aplicações (JIANG et al., 2015) (ZHENG; COX; LI, 2018). Entre estas aplicações é possível citar o uso em dispositivos eletrônicos nanodimensionais, emissores de campo, diodos emissores de luz ultravioleta, eletrocatalisadores, bem como nanocompósitos termicamente condutores e nanocompósitos de polímeros para ambientes extremos (ZHENG; COX; LI, 2018).

O BN está sendo bastante estudado também em diversas aplicações para melhorar a performance onde há incidência de radiação ultravioleta. CAO et al. (2011) estudaram através de cálculos e simulações as propriedades eletrônicas e ópticas do nitreto de boro e concluíram que o BN demonstra um forte comportamento de absorção em uma região de UV bastante ampla. O estudo de SU et al. (2014) mostrou a efetividade de um compósito de BN-TiO<sub>2</sub>/mica aplicado em protetor solar, sendo que o compósito em questão apresentou melhor desempenho em proteção contra a radiação ultravioleta que o compósito padrão a base somente de dióxido de titânio. MASUI et al. (2000) sintetizaram um material com poder de bloqueio da radiação UV constituído de óxido de cério e nitreto de boro. As partículas de cério revestidas com BN incluídas em um filme fino orgânico mostraram maior transparência e bloquearam a luz UV de forma mais eficaz do que as partículas de dióxido de titânio ou óxido de zinco micronizadas convencionais, dois materiais inorgânicos de uso comum em cosméticos e em muitas outras aplicações como materiais bloqueadores de UV.

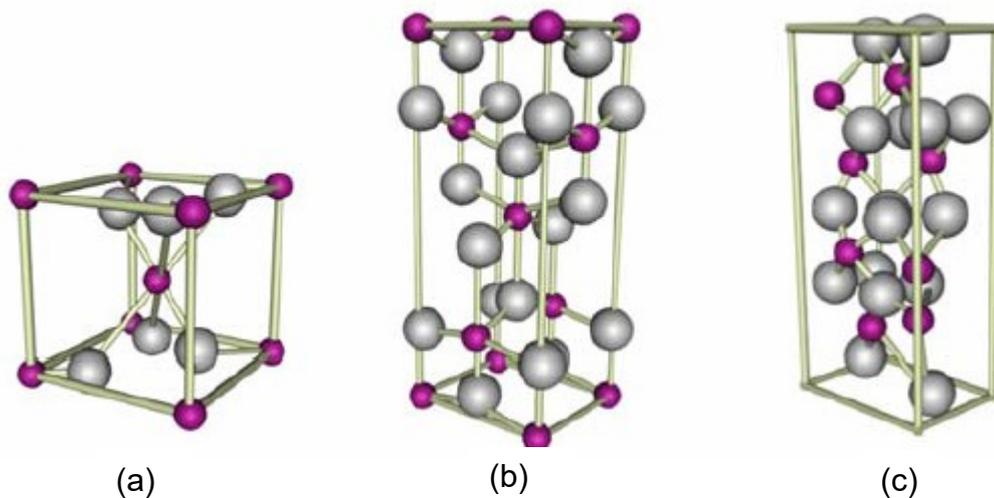
### 2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio existe em três formas cristalinas, Rutilo, Anatase e Brookite, conforme ilustrado na Figura 9 (KHATAEE; MANSOORI, 2012). Somente as formas anatase e rutilo possuem boas propriedades como pigmentos, sendo o rutilo o de maior estabilidade térmica, maior eficiência na dispersão da luz e menor probabilidade de catalisar a fotodegradação (KHATAEE; MANSOORI, 2012) (CHEMOURS, 2018).

A cor branca do TiO<sub>2</sub> é conferida por meio dos fenômenos de refração e difração da luz, que fazem com que praticamente toda a luz incidente sobre o

produto sofra desvio da sua trajetória. Quanto maior o índice de refração maior será esse desvio de trajetória da luz, chegando ao ponto de retornar para a superfície do produto, fazendo-o parecer branco e opaco (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

Figura 9 -  $\text{TiO}_2$  rutilo (a), anatase (b) e brookite (c). Esferas cinzas e roxas representam oxigênio e titânio, respectivamente



Fonte: (KHATAEE; MANSOORI, 2012)

O elemento titânio é um metal com alto poder reativo, sendo utilizado na composição de catalisadores em reações químicas. Por este motivo, o dióxido de titânio também pode ser catalisador de uma série de reações de oxidação de polímeros quando expostos ao intemperismo. Para eliminar este problema, são utilizados tratamentos superficiais inorgânicos na superfície das partículas, sendo os mais comuns sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Com estes revestimentos, ocorre o isolamento do polímero do contato com o dióxido de titânio propriamente dito, tornando o  $\text{TiO}_2$  inerte e permitindo o aproveitamento de suas propriedades de resistência ao intemperismo (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018). Os tratamentos são depositados na superfície das partículas por precipitação, mistura mecânica ou por outras vias. São realizados também buscando melhoria em propriedades de desempenho, como facilidade de dispersão (CHEMOURS, 2018).

O dióxido de titânio é reconhecido por ter alta capacidade de absorção da radiação ultravioleta, resultando em boa resistência ao intemperismo e durabilidade. Quando aplicado da forma e na quantidade correta, o  $\text{TiO}_2$  pode absorver por completo a radiação ultravioleta incidente sobre o polímero, convertendo-a em

energia térmica e protegendo o mesmo da ocorrência de reações de degradação fotoquímica (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

## 2.4 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Materiais compósitos são obtidos pela união de pelo menos dois materiais, sendo uma matriz e uma fase dispersa, formando no final um material com propriedades superiores as propriedades de cada um dos materiais constituintes. A natureza da matriz e da carga, a forma e a proporção da carga, a qualidade da interface e o processo de produção utilizado são parâmetros que podem influenciar as propriedades do material compósito (HSISSOU et al., 2021).

Os nanomateriais podem ser classificados em três classes, de acordo com as suas dimensões. Quando as três dimensões estão na escala nanométrica eles são chamados de nanopartículas isodimensionais. O segundo tipo é referente aos nanotubos e nanobastões, que possuem duas dimensões em nanômetros e uma dimensão em maior escala. O terceiro tipo são as nanofolhas, onde somente uma dimensão está na escala nanométrica (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009).

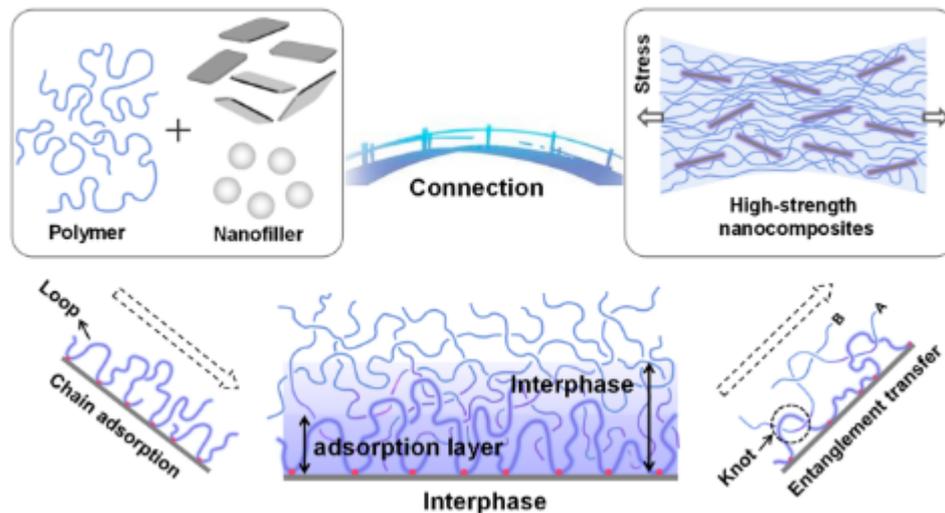
No caso dos nanocompósitos, a fase dispersa é um material nanométrico, onde há um aumento significativo na interface formada entre as nanocargas e a matriz, resultando em um material com grande potencial e propriedades significativamente superiores. Isso se deve ao fato de materiais nanométricos possuírem maior área de superfície em contato com o polímero (HUANG; ZHOU; LIU, 2022). Os nanocompósitos surgiram como uma alternativa as limitações dos compósitos, devido as suas excelentes propriedades (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009).

A região de interface entre o polímero e a carga (ou nanocarga) controla o grau de interação entre eles, controlando, portanto, as propriedades. Em especial, para o desenvolvimento dos nanocompósitos, há um grande desafio para controlar a região de interface e garantir uma boa dispersão para obter um material com as propriedades desejadas (SCHADLER, 2003).

Nos nanocompósitos poliméricos, as cadeias do polímero podem adsorver na superfície das nanopartículas devido as interações. Essas cadeias formam estruturas em “laço”, regiões de emanhamento com as cadeias circundantes.

Sendo a interfase formada pela infiltração da cadeia circundante na cadeia adsorvida. O relaxamento das cadeias poliméricas na região “bulk” é influenciado pela transferência de emaranhamento da interfase, o que melhora as propriedades mecânicas macroscópicas dos nanocompósitos, conforme pode ser observado na Figura 10 (HUANG; ZHOU; LIU, 2022).

Figura 10 - Mecanismo região de interfase



Fonte: (HUANG; ZHOU; LIU, 2022)

## 2.5 ESTADO DA ARTE

KURT et al. (2021), estudaram a aplicação de BN em PVC com objetivo de aumentar a estabilidade térmica e as propriedades retardantes de chama do PVC para produção de cabos para a indústria automotiva. Identificaram que o BN não substitui o uso dos estabilizantes térmicos, entretanto, quando utilizados em conjunto, houve uma melhora significativa na estabilidade térmica. A avaliação das características de combustão foi realizada, porém não foram obtidos resultados significativos. Foi avaliado ainda o desempenho mecânico dos compósitos, sendo observado um aumento na resistência à tração na ruptura e alongamento na ruptura com a adição de BN.

JAN et al. 2014 investigaram o efeito do estiramento uniaxial no grau de reforço do nanocompósito PVC/BN. Os autores relatam que para um bom desempenho de nanocompósitos no geral, é importante que haja boa dispersão das

nanocargas na matriz polimérica. Levando a transferência de tensões mecânicas de forma eficiente da matriz polimérica para o nanomaterial. Garantindo então boas propriedades mecânicas do nanocompósito. O estiramento uniaxial de nanocompósitos de PVC/BN melhorou a resistência a tração e aumentou o módulo de elasticidade, passando de 1,45 GPa para 2,00 GPa. As avaliações atestaram o grande potencial dos nanocompósitos de poli(cloreto de vinila)/nitreto de boro através da escolha correta da matriz polimérica levando em consideração suas características moleculares.

JAN; SADIQ; HUSSAIN (2017) estudaram a aplicação de nanofolhas de BN em filmes de PVC com objetivo de avaliar o efeito da orientação uniaxial dos compósitos nas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade, deformação na ruptura e resistência à tração. O compósito que não passou pelo processo de orientação uniaxial foi o que apresentou resultados inferiores, com melhoria mecânica pouco significativa. No entanto, os compósitos que foram estirados entre 450-500% foram os que apresentaram os melhores resultados mecânicos, onde houve aumento no módulo de elasticidade e resistência à tração. Esses aumentos foram justificados pelos autores pelo alinhamento da nanofolha e melhor dispersão.

Além do PVC, o nitreto de boro vem sendo estudado em combinação com polímeros como poli(acrilonitrila) (MADAKBAŞ; ÇAKMAKÇI; KAHRAMAN, 2013), poliuretano (TRAN et al., 2019), poli(fluoreto de vinilideno) (XIE et al., 2018), polietileno (ZHANG et al., 2020a), entre outros.

O dióxido de titânio é amplamente utilizado em indústrias de transformação de PVC, sendo utilizado como pigmento branco e também como aditivo de proteção a radiação UV (RODOLFO JUNIOR; TSUKAMOTO, 2018).

É estudado e aplicado em outros polímeros, como poli (ácido láctico) (MAN et al., 2012) (MOHR et al., 2019), polietileno de alta densidade (WANG et al., 2015), polipropileno (WEI et al., 2007), entre outros.

Existem poucos estudos envolvendo a aplicação de nitreto de boro em PVC, principalmente adotando metodologias de incorporação que possam ser reproduzidas em larga escala, visando aplicação industrial desta tecnologia. Os estudos citados anteriormente basicamente utilizam a mesma metodologia para preparação dos compósitos, que envolve a dissolução do polímero em um solvente, incorporação do BN e formação de um filme. No entanto, para aplicação em PVC com objetivo de utilizar os compósitos em extrusoras ou injetoras, é necessário

preparar o compósito via sistema de mistura física resultando em um material na configuração de pó. Portanto, o presente trabalho tem o objetivo de estudar a incorporação de BN em PVC comparativamente a incorporação de  $\text{TiO}_2$  em PVC. Serão avaliados também diferentes tamanhos de partículas visando a aplicação de nanotecnologia para resultados superiores.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a preparação dos compostos de PVC foi utilizada uma formulação padrão, conforme Tabela 1. A resina de PVC utilizada é do fornecedor Braskem, grade SP700RA, o carbonato de cálcio do fornecedor Lagos, grade Carbolag 30 e o onepack estabilizante é do fornecedor Chemson, grade Naftosafe CZ5028 M DG.

Tabela 1 - Formulação padrão utilizada no estudo

DESCRIÇÃO	QUANTIDADE (PCR)	QUANTIDADE (%)
Resina PVC (K 57)	100	93,5
Carbonato de cálcio precipitado	3	2,8
Onepack estabilizante	4	3,7

Fonte: elaborado pela autora

Foram produzidos os compostos de PVC com diferentes concentrações de nitreto de boro hexagonal e dióxido de titânio, sendo elas 0,2%, 0,5% e 1,0%. Os percentuais de aplicação foram determinados a partir da experiência em formular compostos de PVC. A Tabela 2 mostra todas as amostras preparadas para o estudo.

Tabela 2 - Amostras preparadas para o estudo

AMOSTRA	DESCRIÇÃO	CONCENTRAÇÃO
N BN 0,2%	Nanocompósito PVC / BN	0,2%
N BN 0,5%	Nanocompósito PVC / BN	0,5%
N BN 1,0%	Nanocompósito PVC / BN	1,0%
M BN 0,2%	Compósito PVC / BN	0,2%
M BN 0,5%	Compósito PVC / BN	0,5%
M BN 1,0%	Compósito PVC / BN	1,0%
N TiO <sub>2</sub> 0,2%	Nanocompósito PVC / TiO <sub>2</sub>	0,2%
N TiO <sub>2</sub> 0,5%	Nanocompósito PVC / TiO <sub>2</sub>	0,5%
N TiO <sub>2</sub> 1,0%	Nanocompósito PVC / TiO <sub>2</sub>	1,0%
M TiO <sub>2</sub> 0,2%	Compósito PVC / TiO <sub>2</sub>	0,2%
M TiO <sub>2</sub> 0,5%	Compósito PVC / TiO <sub>2</sub>	0,5%
M TiO <sub>2</sub> 1,0%	Compósito PVC / TiO <sub>2</sub>	1,0%

Fonte: elaborado pela autora

O hBN em nanopartícula possui granulometria de 80 nm e é do fornecedor Nanoshel, o hBN em micropartícula possui granulometria de 4 µm e é do fornecedor Saint-Gobain.

O TiO<sub>2</sub> em nanopartícula é rútilico com tratamento de superfície de alumina e dopagem de rede cristalina, fabricado pela Venator. O TiO<sub>2</sub> em micropartícula também possui revestimento de alumina e é do tipo rutilo, fabricado pela Tronox.

### 3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

As matérias-primas utilizadas foram pesadas em balança analítica, sendo o peso base 2 kg de resina de PVC. O nitreto de boro e o dióxido de titânio foram pesados juntamente com os demais itens da formulação. Os compósitos e nanocompósitos foram preparados em misturador de laboratório da marca Henschel, com velocidade de rotação das hélices em 2500 rpm. O processo foi realizado até a mistura atingir temperatura de 105 °C. Ao chegar na temperatura programada, foi iniciado o processo de resfriamento, sendo acionada a circulação de água a temperatura ambiente pela camisa do misturador. A rotação das hélices foi reduzida para 300 rpm, ao atingir a temperatura de 45 °C o material foi descarregado do misturador.

Parte do material foi mantido na configuração em pó, para as análises de plastificação e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. A partir dos compostos em pó foi realizada a injeção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos, foi utilizado uma injetora de laboratório da AX Plásticos. Foram feitos também corpos de prova em formato de disco, a partir da massa fundida retirada do reômetro de torque, moldada em prensa pneumática. Esses discos foram utilizados nos testes de intemperismo.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

#### 3.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada com objetivo de identificar a morfologia e tamanho de partícula do nitreto de boro e do dióxido de

titânio utilizados no estudo. Para a análise, foram preparadas soluções com as partículas em acetona, que na sequência foram deixadas em banho de ultrassom por 30 minutos visando desagregação das partículas e nanopartículas. Cada solução foi pingada em grids de cobre recobertos com filme de carbono.

A análise foi realizada no microscópio eletrônico de transmissão, modelo JEM-2100 do fabricante Jeol LTD, instalado no Laboratório de Microscopia da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

### **3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier**

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas com objetivo de identificar a ocorrência de interações entre o BN e o TiO<sub>2</sub> com o PVC. Realizaram-se as leituras em um equipamento da marca Thermo Scientific, instalado no Laboratório de Materiais de uma indústria de transformação de PVC da região de Joinville. Foi utilizado o método de Reflexão Total Atenuada (ATR), de 4000 cm<sup>-1</sup> a 600 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras.

### **3.3.3 Difratometria de Raio X**

A análise de Difratometria de Raio X (DRX) foi realizada visando identificar os picos cristalográficos dos grades de BN e TiO<sub>2</sub> utilizados e confirmar a sua natureza. O ensaio foi realizado em um Difratometro de Raios X, modelo 6000 do fabricante Shimadzu, instalado no Laboratório de Raios X da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). As análises foram realizadas empregando um ângulo de difração entre 10° e 80°, radiação CuKα de 40 kV e 30 mA ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), e um passo de 0,02°.

### **3.3.4 Ultravioleta**

A análise de ultravioleta foi realizada com objetivo de identificar as alterações de comportamento de absorção de luz pelos diferentes compósitos e nanocompósitos produzidos. Para isso, as análises foram realizadas no equipamento Espectrofotômetro UV-Vis-NIR, modelo UV3600Plus do fabricante

Shimadzu, instalado no Laboratório de Análise Instrumental da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

### **3.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial**

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada com objetivo de avaliar alterações na temperatura de transição vítrea  $T_g$  dos compósitos e nanocompósitos produzidos. A análise foi realizada no equipamento da marca Ta Instruments, sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A primeira corrida foi de 25 °C a 200 °C, resfriamento de 80 °C/min, e a segunda corrida foi de 25 °C a 200 °C. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

### **3.3.6 Análise de Plastificação**

A plastificação foi avaliada com objetivo de verificar o quanto a incorporação de BN e  $TiO_2$  afeta esta propriedade, que está diretamente relacionada ao desempenho do material nos processos de injeção e extrusão. Para isso, foi utilizado reômetro de torque da marca Hapro, instalado no Laboratório de Materiais de uma indústria de transformação de PVC da região de Joinville. Foram utilizados os seguintes parâmetros de processamento: rotação de 60 rpm e temperatura de 165 °C, o tempo de análise foi de 5 minutos.

A estabilidade térmica do material também foi analisada no reômetro de torque da marca Hapro. Os parâmetros utilizados foram: rotação de 90 rpm e temperatura de 200 °C.

### **3.3.7 Estabilidade a luz e intempéries**

Para avaliar a estabilidade a luz e intempéries foram produzidos corpos de prova no formato de discos, que ficaram expostos a intempéries a céu aberto, 24 horas por dia durante 6 meses, na cidade de Mafra/SC (latitude 26°06'41", longitude 49°48'19" oeste). Os corpos de prova ficaram posicionados na vertical, presos em um arame, semelhante a um varal. Após este período, as amostras foram

comparadas com os corpos de prova que ficaram protegidos e sem exposição a luz ou intempéries.

Para o comparativo, foi utilizado um equipamento sensor de espectro completo LR-W series da marca Keyence. Capaz de identificar o percentual de proximidade de cor da amostra referência. Foi utilizado o equipamento instalado no Laboratório de Materiais de uma indústria de transformação de PVC da região de Joinville.

### **3.3.8 Resistência à tração**

A análise de resistência à tração foi realizada com objetivo de avaliar o desempenho mecânico dos compósitos e nanocompósitos produzidos. Para isso, foi utilizado o equipamento de tração da marca Instron instalado no Laboratório de Ciência dos Materiais na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A célula de carga utilizada foi de 5 kN com garras de 5 kN próprias para polímero.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

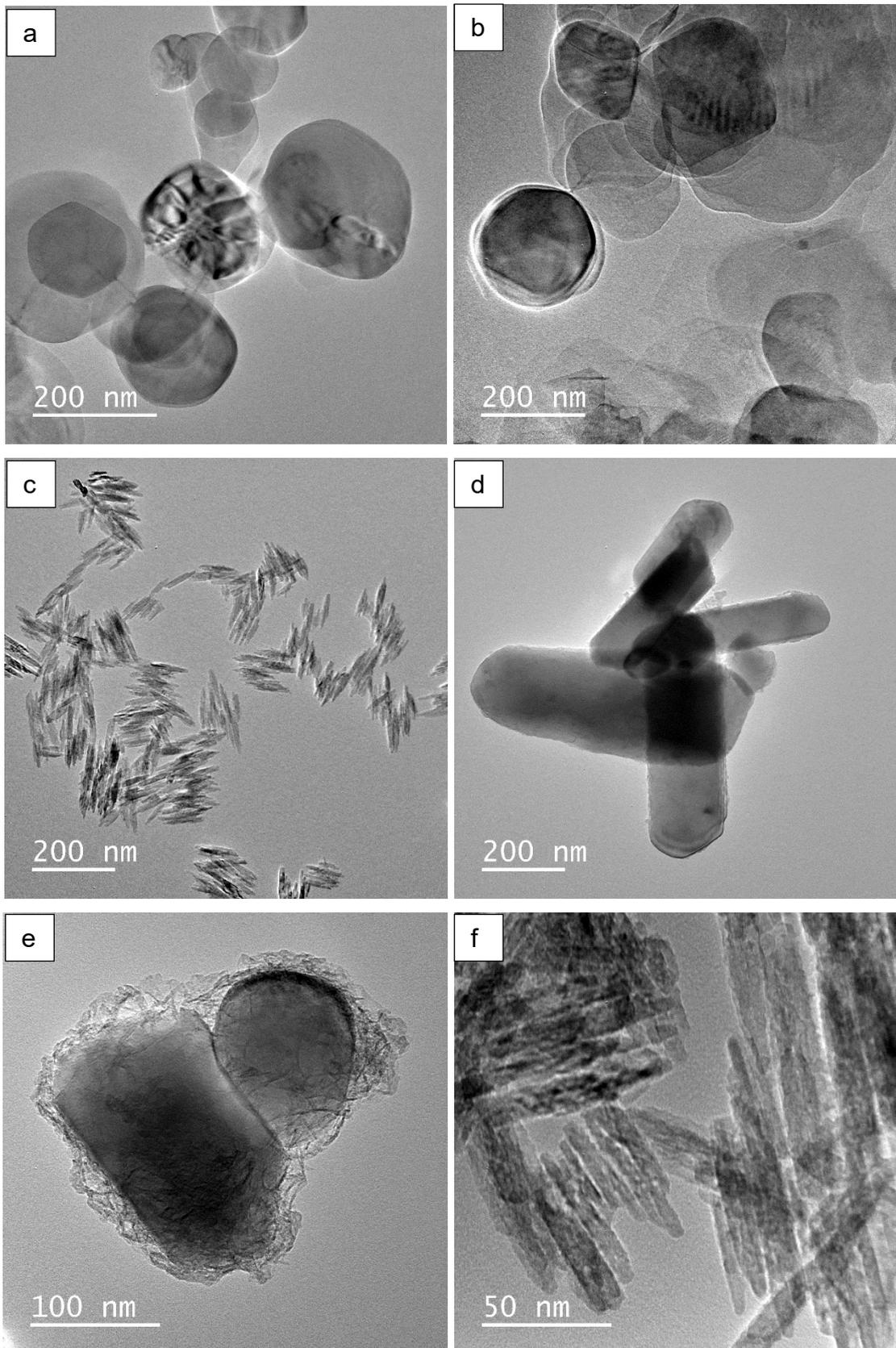
A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada com o objetivo de avaliar o formato e tamanho das partículas e nanopartículas do nitreto de boro e do dióxido de titânio utilizadas no estudo.

Nas imagens apresentadas nas Figuras 11 a) e b) estão as partículas de nitreto de boro em nanoescala e microescala, respectivamente. Percebe-se que há uma variação de tamanho de partícula no N BN, variando de aproximadamente 50 nm a 200 nm. De acordo com SCHADLER (2003), para um material ser considerado um nanomaterial, pelo menos uma das dimensões deve ser menor que 100 nm. Pelos resultados obtidos, percebe-se que algumas partículas estão acima do valor para serem consideradas nanopartículas, o que pode comprometer os resultados do nanocompósito produzido com o N BN. Já a amostra de M BN ficou na faixa entre 200 nm a 1  $\mu\text{m}$ . Mas ambas as partículas tenderam a um formato esférico e apresentaram resultados parecidos com os resultados de outros pesquisadores, como WAN et al. (2015) e ERDEM ÇAMURLU et al. (2016).

As Figuras 11 c) e d) apresentam os resultados do dióxido de titânio. Ao contrário do nitreto de boro, o formato do  $\text{TiO}_2$  é em bastão. Nesse caso, o N  $\text{TiO}_2$  possui diâmetro na escala nanométrica e o comprimento na escala micrométrica. Pela Figura 11 c) foi identificado um diâmetro de aproximadamente 20 nm no N  $\text{TiO}_2$ . Na Figura 11 d), referente a amostra de M  $\text{TiO}_2$ , é possível notar um diâmetro na faixa de 200 nm a 300 nm. KOLEN'KO et al. (2006), THAMIMA; KARUPPUCHAMY (2016) e WANG et al. (2014) obtiveram resultados bastante parecidos aos deste estudo, corroborando os resultados.

Na Figura 11 e) está apresentada uma imagem com maior aproximação do M  $\text{TiO}_2$ , onde é possível confirmar a presença de revestimento nas partículas, sendo a alumina. Na Figura 11 f), correspondente ao N  $\text{TiO}_2$ , ficou mais difícil a identificação do revestimento das nanopartículas devido ao seu tamanho muito pequeno, porém há indícios que o revestimento se encontra presente pela luminosidade diferenciada ao redor das partículas.

Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Transmissão: a) NBN; b) MBN; c) NTiO<sub>2</sub>; d) MTiO<sub>2</sub>



Fonte: elaborado pela autora

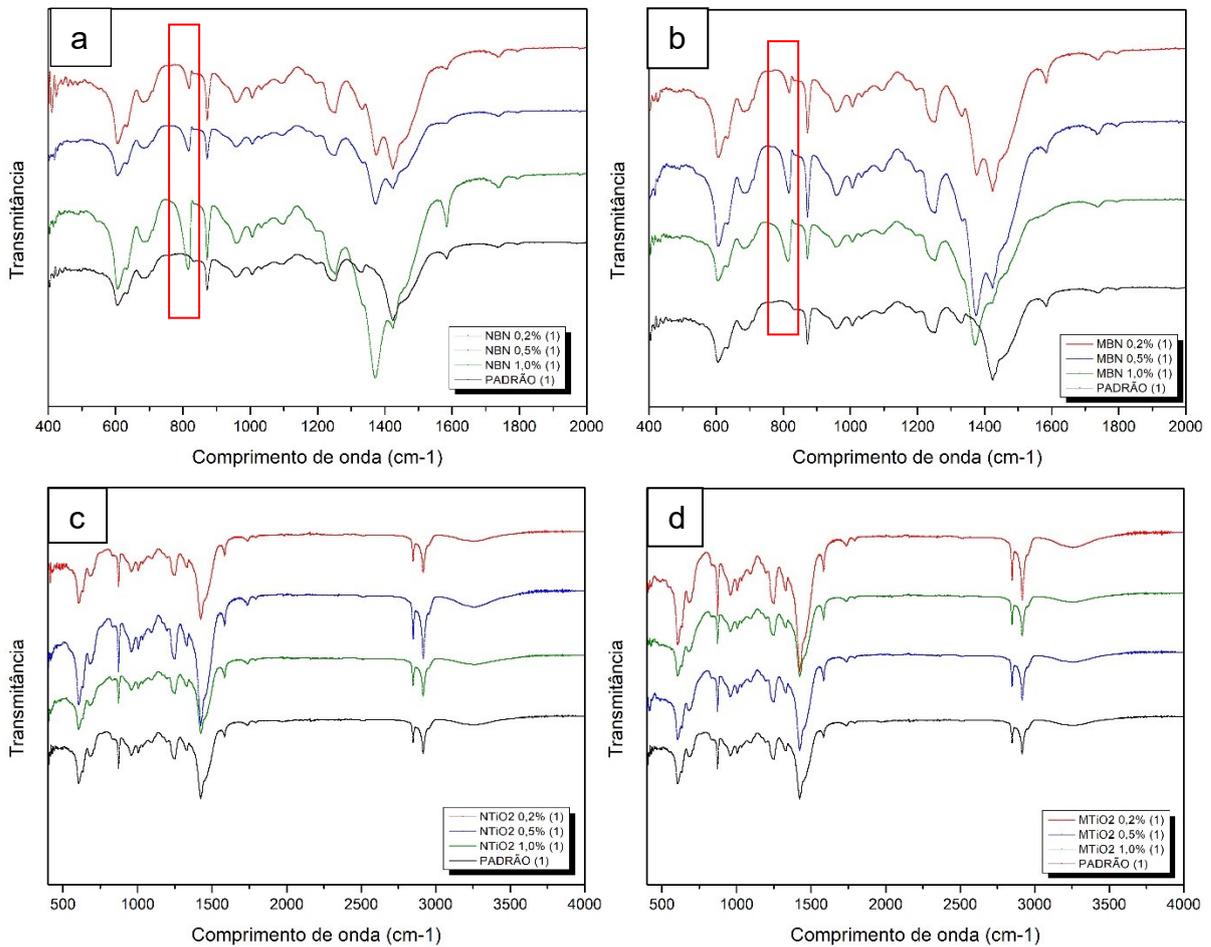
## 4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada nos compósitos e nanocompósitos visando identificar interações moleculares entre o BN e o  $\text{TiO}_2$  com o PVC. O objetivo foi identificar bandas nos espectros que identificassem as ligações BN-PVC e  $\text{TiO}_2$ -PVC.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 12, sendo o primeiro espectro (a) referente as amostras dos nanocompósitos PVC/BN, e o segundo (b) dos compósitos PVC/BN. Em ambos houve o aparecimento de uma banda na região próxima a  $800\text{ cm}^{-1}$ , que não existe no composto padrão. Essa banda aumentou de intensidade conforme houve aumento da concentração de BN no composto. Segundo CHUBAROV et al. (2014) e CUI et al. (2014), bandas entre  $783\text{ cm}^{-1}$  e  $828\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações fora do plano da ligação B-N-B transversal e longitudinal. É perceptível também que houve um deslocamento de banda na região de  $1420\text{ cm}^{-1}$  para  $1350\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com STUART (2004), a banda na região de  $1330\text{ cm}^{-1}$  é característica da ligação B-N. Portanto, conclui-se que há presença do nitreto de boro nos compósitos e nanocompósitos produzidos. Porém não foi possível identificar a ligação B-C, sendo o carbono referente a cadeia polimérica do PVC. Sugere-se que houve apenas uma interação química, pois o tempo de mistura é baixo e as condições de processamento são brandas, com temperatura máxima de  $105\text{ }^\circ\text{C}$ .

Os espectros apresentados na Figura 12 (c) e (d) correspondem aos nanocompósitos PVC/ $\text{TiO}_2$  e compósitos PVC/ $\text{TiO}_2$ , respectivamente. Em ambos não foi identificado nenhuma banda além das que já estão presentes no composto padrão. De acordo com ABDEL-GAWAD et al. (2017), a região entre  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  corresponde a banda de absorção da ligação Ti-O-Ti. Essa banda está presente em todos os espectros, incluindo no do composto padrão onde não foi adicionado dióxido de titânio. No entanto, na preparação dos compostos foi utilizado um one pack estabilizante, sendo comum nesse tipo de aditivo a presença de  $\text{TiO}_2$ , o que justifica a presença da banda nesta região do composto padrão.

Figura 12 - Espectro FTIR: a) nanocompósito PVC/BN; b) compósito PVC/BN; c) nanocompósito PVC/TiO<sub>2</sub>; d) compósito PVC/TiO<sub>2</sub>



Fonte: elaborado pela autora

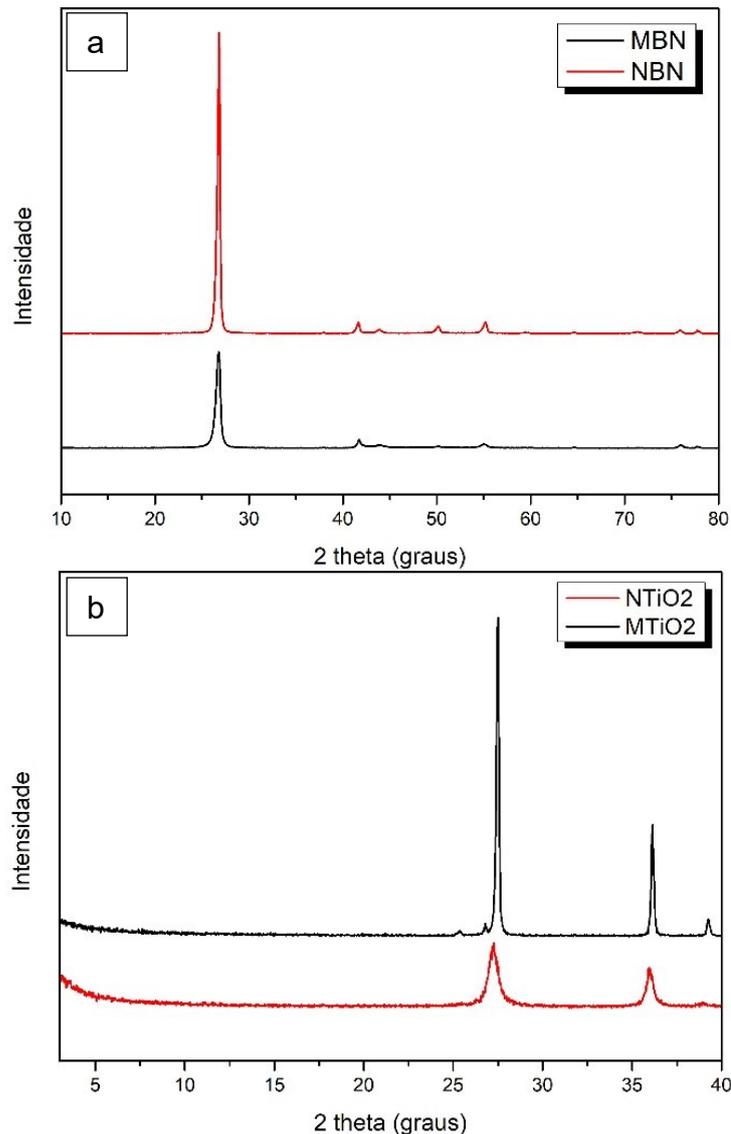
### 4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A análise de difratometria de raios X (DRX) foi realizada com o objetivo de identificar as estruturas cristalográficas típicas do nitreto de boro e do dióxido de titânio, confirmando a natureza dos materiais utilizados.

Na Figura 13 (a) está apresentado o resultado das amostras de nitreto de boro em micropartícula e nanopartícula. Em ambos há um pico cristalográfico na região  $2\theta = 26,8^\circ$ , sendo mais intenso na amostra de BN nanoparticulado. De acordo com KURT et al. (2021) e SWAIN (2014), esse é um pico característico do BN hexagonal.

Os resultados das amostras de dióxido de titânio estão apresentados na Figura 13 (b). Tanto na amostra de nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  quanto na amostra de micropartícula de  $\text{TiO}_2$  há dois picos principais, sendo um deles na região de  $2\theta = 27^\circ$  e o outro na região  $2\theta = 36^\circ$ , coincidindo em ambas as amostras. O trabalho de AHMAD e MAHMOOD (2022) mostrou um resultado bastante similar, com picos cristalográficos nas mesmas regiões, corroborando com o resultado deste estudo.

Figura 13 - Difratometria de raio X: a) Nitreto de Boro; b) Dióxido de Titânio

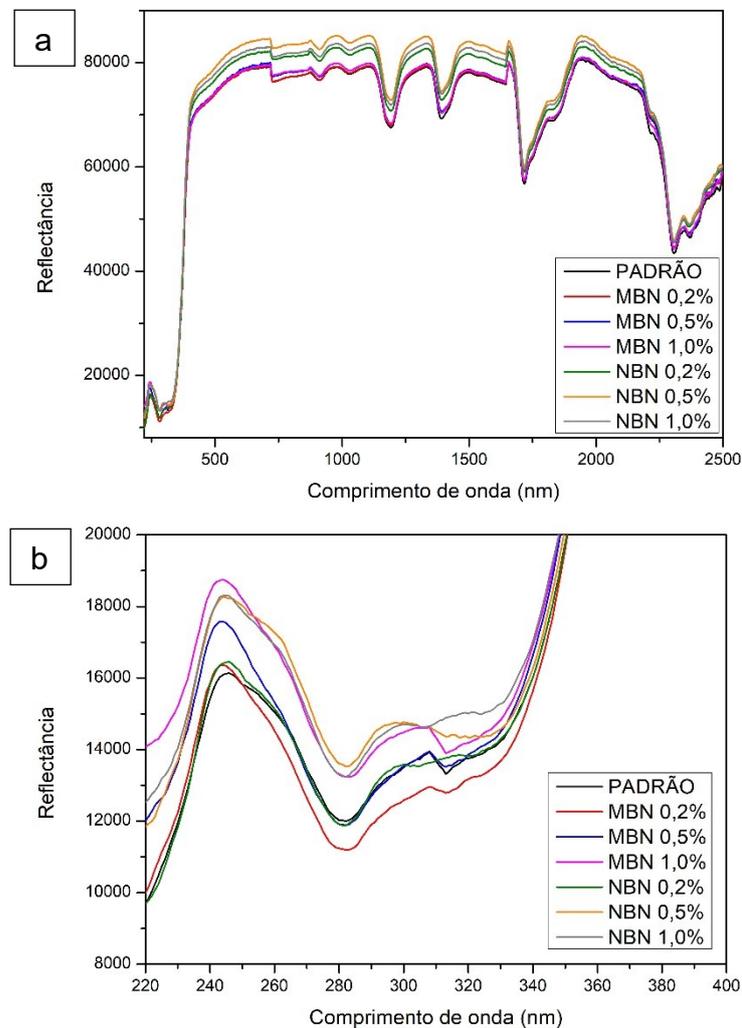


Fonte: elaborado pela autora

#### 4.4 ULTRAVIOLETA

A análise de Ultravioleta foi realizada em todos os compósitos e nanocompósitos produzidos neste estudo. O mecanismo de proteção à radiação do nitreto de boro é por meio da reflectância da radiação, já do dióxido de titânio é por meio da absorbância da radiação (DECOL, 2019). Na Figura 14 a) e b) estão apresentados os resultados dos compósitos e nanocompósitos PVC/BN, percebe-se que incorporação de nitreto de boro resultou em um aumento na reflectância do material, principalmente nas amostras onde foram utilizadas nanopartículas de BN.

Figura 14 – Espectro reflectância dos nanocompósitos e compósitos PVC/BN: a) Espectro completo; b) Espectro região ultravioleta



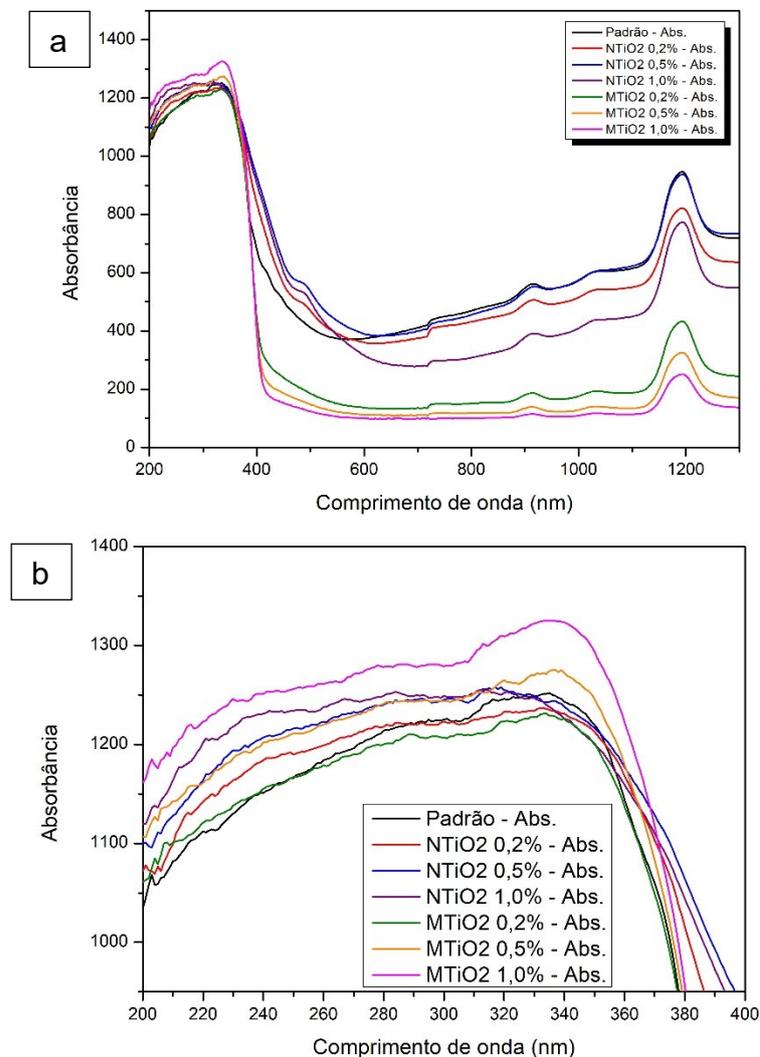
Fonte: elaborado pela autora

Avaliando a região da radiação UV, entre 200 nm a 400 nm, percebe-se que houve maior reflectância na amostra de M BN 1,0%, seguida das amostras N BN 1,0% e N BN 0,5%. Sendo um indicativo de que estas amostras apresentariam

melhor desempenho em resistência ao intemperismo, quando comparadas com a amostra padrão. Resultado que foi confirmado com a análise de estabilidade a luz e intempéries, discutido no item 4.7.

Os resultados dos compósitos e nanocompósitos de PVC/TiO<sub>2</sub> estão apresentados nas Figuras 15 a) e b), observa-se que todas as curvas de absorção ficaram muito parecidas com a curva do composto de PVC padrão.

Figura 15 - Espectro absorbância dos nanocompósitos e compósitos PVC/TiO<sub>2</sub>: a) Espectro completo; b) Espectro região ultravioleta



Fonte: elaborado pela autora

É visível um pico de absorção entre 200 nm e 400 nm, característico do dióxido de titânio. ZHANG et al. (2020b) e YOON et al. (2018) também obtiveram curvas de absorção UV com picos na mesma região para as amostras contendo TiO<sub>2</sub>. O fato do composto padrão ter apresentado um pico na mesma região pode

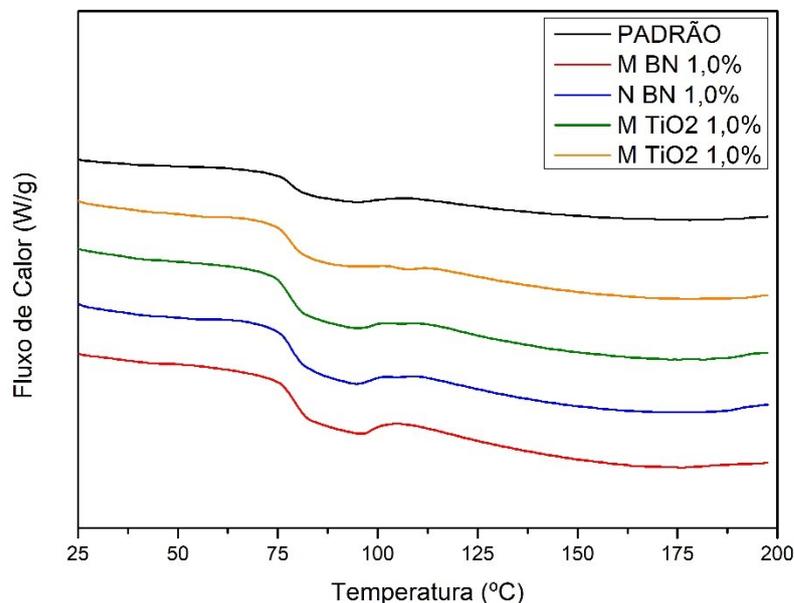
estar relacionado a presença do one pack estabilizante no composto, visto que se trata de uma mistura de aditivos, sendo um deles o próprio dióxido de titânio.

Na Figura 15 b) é possível visualizar que a amostra M TiO<sub>2</sub> 1,0% foi a que apresentou maiores valores de absorvância na região da luz UV (entre 200 e 400 nm), resultado bastante coerente com o resultado de resistência ao intemperismo, onde esta mesma amostra foi a que apresentou o melhor resultado.

#### 4.5 DSC

A análise de DSC foi realizada com o objetivo de identificar alterações na temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) dos compostos de PVC com a incorporação do nitreto de boro e do dióxido de titânio. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 16, onde percebe-se que o comportamento foi bem característico a polímero amorfo, que é o caso do PVC.

Figura 16 - Curvas DSC dos compósitos e nanocompósitos



Fonte: elaborado pela autora

A T<sub>g</sub> é a temperatura em que ocorre a transição do polímero para o estado vítreo, onde a mobilidade das cadeias é significativamente reduzida e o material passa a apresentar característica mais rígida e, muitas vezes, frágil. Acima da T<sub>g</sub>, o

polímero apresenta mobilidade das cadeias e, portanto, maior flexibilidade e ductibilidade (TOMASZEWSKA et al., 2021).

A temperatura de transição vítrea depende da estrutura molecular e massa molar do polímero. O PVC possui Tg relativamente alta devido a fortes interações entre as moléculas em consequência da presença de Cloro na cadeia polimérica (TOMASZEWSKA et al., 2021).

Estudos mostram que a adição de cargas ou aditivos em PVC podem alterar a Tg. ELASHMAWI et al. (2010), estudaram a aplicação de 20 % de óxido de zinco em PVC e obtiveram um compósito com Tg de 73,63 °C, enquanto a Tg do PVC foi de 66,51 °C. STERZYŃSKI et al. (2010), avaliaram a incorporação de nanotubos de carbono em PVC e também comprovaram um aumento no valor da Tg, mesmo com a adição de pequenas quantidades dos nanotubos (0,01%). O aumento na temperatura de transição vítrea com a incorporação de aditivos está relacionada com uma boa dispersão do aditivo e com região de interface com o polímero bem controlada, levando a restrição da mobilidade das cadeias poliméricas (TOMASZEWSKA et al., 2021).

A partir das curvas obtidas foi possível identificar os valores de temperatura de transição vítrea, que estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Temperatura de transição vítrea dos compósitos e nanocompósitos

<b>AMOSTRA</b>	<b>Tg (°C)</b>
Padrão	78,80
N BN 1,0%	80,30
M BN 1,0%	80,14
N TiO <sub>2</sub> 1,0%	78,44
M TiO <sub>2</sub> 1,0%	78,20

Fonte: elaborado pela autora

Foi observado que o valor da Tg do composto padrão de PVC foi de 78,80 °C e a aplicação de dióxido de titânio não interferiu significativamente na Tg dos compósitos e nanocompósitos, mantendo valores próximos a 78 °C. Diferente disso, a adição de nitreto de boro elevou os valores da transição vítrea para a casa de 80°C. No entanto, essa diferença está na faixa de erro do equipamento, não sendo possível afirmar que o BN causou uma alteração da Tg.

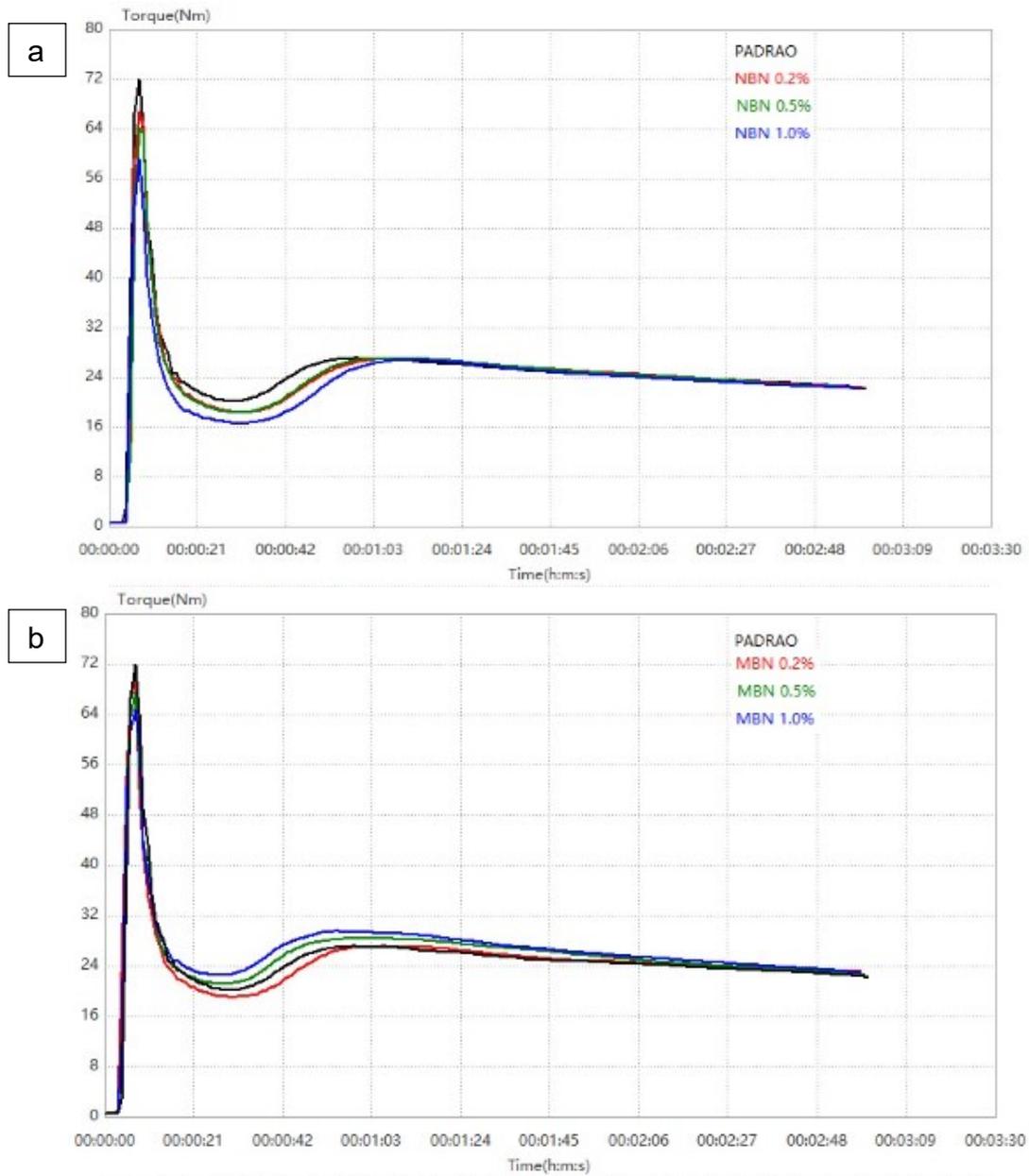
#### 4.6 ANÁLISE DE PLASTIFICAÇÃO

A análise de plastificação foi realizada com objetivo de verificar a interferência da adição de BN e  $\text{TiO}_2$  nos compostos de PVC. Neste ensaio verifica-se o comportamento de gelificação e fusão dos compósitos e nanocompósitos de PVC por meio do processamento do material em uma câmara de aquecimento com rotores girando de forma contra rotacional. A curva obtida é de torque x tempo, sendo possível verificar torque e o tempo de fusão do material, o torque de estabilização (relacionado diretamente com a viscosidade e fluidez). Essa é uma análise importante para aplicação industrial dos compostos de PVC, atingir o nível de plastificação ideal, garantindo melhor desempenho do material com relação as propriedades mecânicas exigidas do produto final. Além disso, compostos que geram torque muito alto exigem maior esforço dos equipamentos de processamento, reduzindo vida útil dos mesmos e aumentando o gasto energético.

Nas Figuras 17 e 18 estão apresentadas as curvas obtidas das amostras produzidas. Percebe-se que todas as amostras mantiveram o torque de estabilização bem parecidos com a curva padrão, conforme evidenciado na Tabela 4 na coluna referente ao torque de equilíbrio. Indicando que a adição do nitreto de boro e do dióxido de titânio não interferiu na fluidez do composto, o que era esperado devido à baixa quantidade adicionada em cada composto.

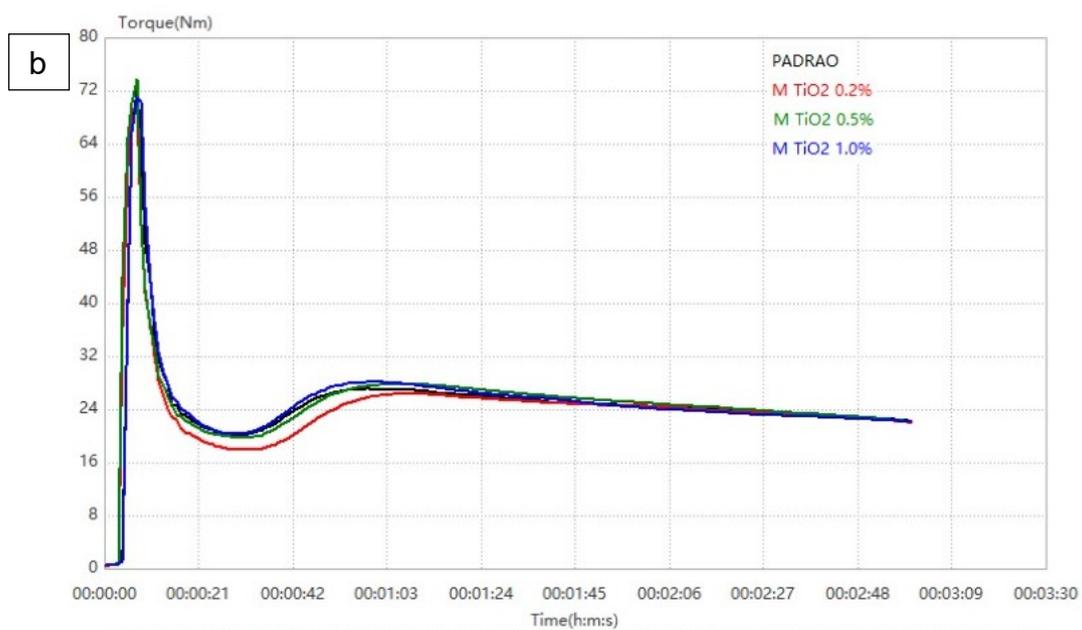
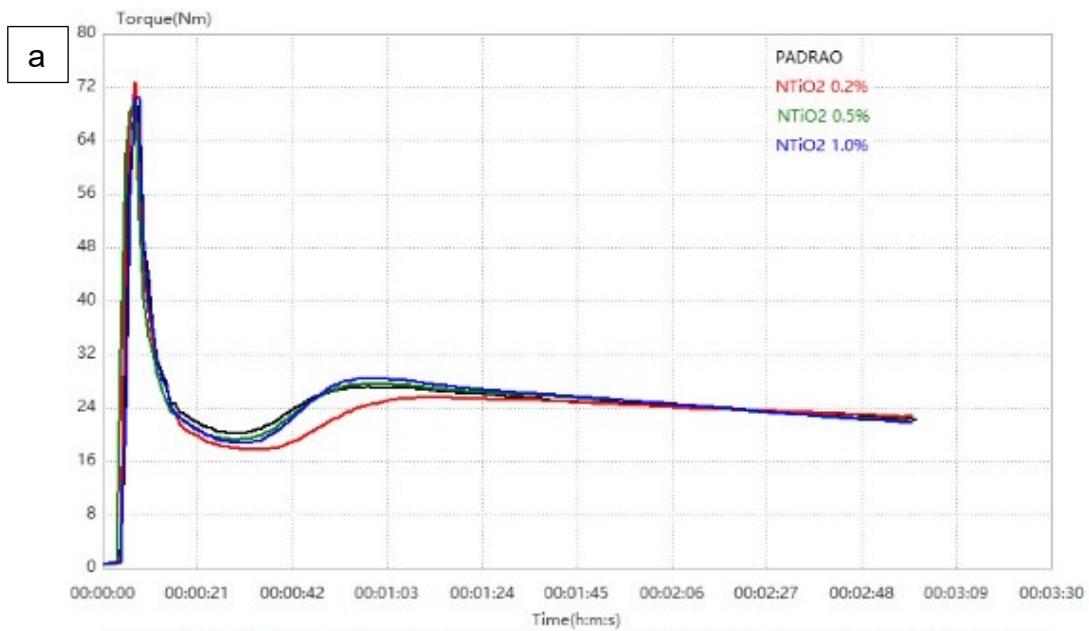
Os resultados de tempos de gelificação também tiveram pouca variação de uma amostra para outra, diferença essa que não teria impacto na aplicação industrial dos compósitos e nanocompósitos produzidos. Além disso, os valores de torque máximo obtidos são muito próximos ao torque máximo da amostra padrão. Indicando que a mesma quantidade de energia é suficiente para processamento de todos os compostos, não gerando impacto negativo e desgaste precoce dos equipamentos.

Figura 17 - Curvas de reologia: a) nanocompósitos PVC/BN; b) compósitos PVC/BN



Fonte: elaborado pela autora

Figura 18 - Curvas de reologia: a) nanocompósitos PVC/TiO<sub>2</sub>; b) compósitos PVC/TiO<sub>2</sub>



Fonte: elaborado pela autora

Tabela 4 - Dados obtidos a partir da análise de reologia

<b>Amostra</b>	<b>Tempo Gelificação (min)</b>	<b>Torque Máximo (N)</b>	<b>Torque equilíbrio (N)</b>
PADRÃO	00:52	27,1	22,3
N BN 0,2%	01:02	27,1	22,4
N BN 0,5%	00:57	27,1	22,3
N BN 1,0%	01:04	26,9	22,2
M BN 0,2%	00:59	27,1	23,2
M BN 0,5%	00:53	28,4	22,8
M BN 1,0%	00:49	29,5	23,1
N TiO <sub>2</sub> 0,2%	01:08	25,5	22,8
N TiO <sub>2</sub> 0,5%	00:54	27,5	22,0
N TiO <sub>2</sub> 1,0%	00:52	28,5	21,9
M TiO <sub>2</sub> 0,2%	01:00	26,4	22,1
M TiO <sub>2</sub> 0,5%	00:59	27,9	22,4
M TiO <sub>2</sub> 1,0%	00:53	28,1	22,3

Fonte: elaborado pela autora

A análise de estabilidade térmica foi realizada para verificar a resistência a degradação dos compósitos e nanocompósitos produzidos. A análise foi executada em reômetro, com condições de processamento um pouco mais agressivas (maior temperatura e rotação) até que o material iniciasse o processo de degradação, identificado pelo aumento do torque e mudança de coloração do material.

Na Figura 19 estão apresentadas as curvas de degradação do material padrão, sem BN e TiO<sub>2</sub>, e as curvas dos compósitos e nanocompósitos com maior concentração de nitreto de boro e dióxido de titânio. Observa-se que nas amostras padrão, N BN 1,0%, N TiO<sub>2</sub> 1,0% e M TiO<sub>2</sub> 1,0%, o torque começa a aumentar em aproximadamente 11 minutos, porém o aumento mais significativo acontece em 14 minutos após o início da análise. Já a amostra M BN 1,0% foi a que iniciou o processo de degradação mais rápido. Onde o torque começa a aumentar em aproximadamente 9 minutos e aumenta de forma mais significativa em 11 minutos.

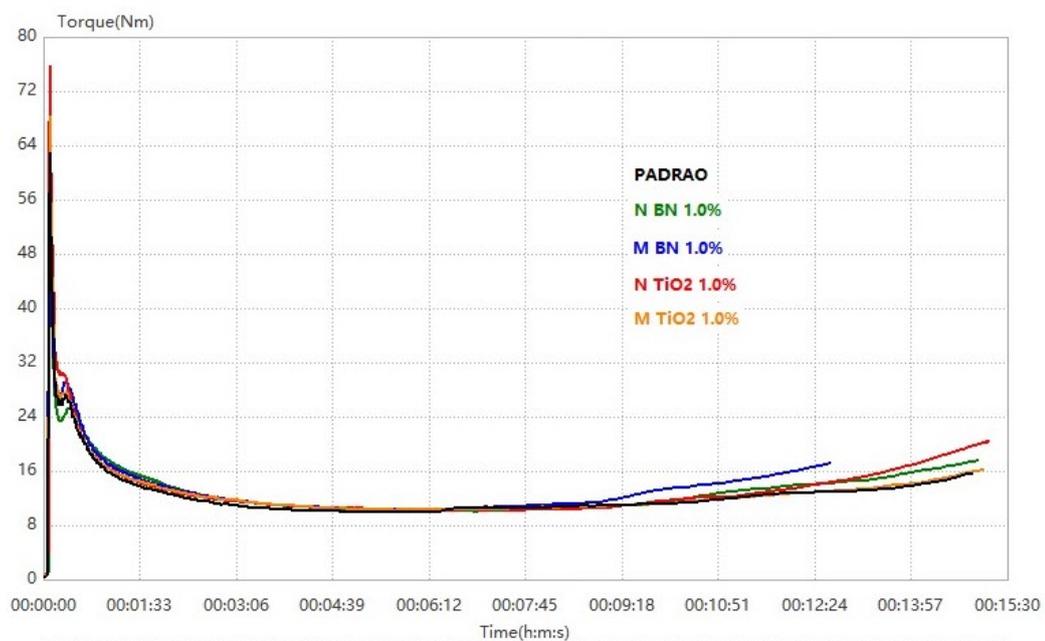
A redução da estabilidade térmica dos compósitos com M BN não era esperada, visto que se trata de um material reconhecido por possuir boa resistência térmica e alta condutividade. KURT et al. (2021) estudaram a aplicação de BN em PVC e obtiveram um compósito com melhor estabilidade térmica.

Essa redução pode estar relacionada a preparação do composto, que foi realizada em misturador de laboratório com uma única panela de mistura e

resfriamento, com sistema de resfriamento via camisa do misturador com água em temperatura ambiente. Os tempos de mistura e resfriamento dos compósitos PVC/BN foram mais altos, pois a temperatura da água de resfriamento estava mais alta. O fato do material ficar mais tempo sob aquecimento pode levar a degradação mais acelerada.

Com base em experiência no processo industrial, entende-se que a diferença de estabilidade térmica identificada não traria resultados negativos durante o processamento em escala industrial.

Figura 19 - Curvas de degradação: nanocompósitos BN/PVC; compósitos BN/PVC; nanocompósitos TiO<sub>2</sub>/PVC; compósitos TiO<sub>2</sub>/PVC



Fonte: elaborado pela autora

#### 4.7 ESTABILIDADE A LUZ E INTEMPÉRIES

O PVC rígido é processado a temperaturas de aproximadamente 190 °C, levando a formação de polímeros que descolorem a resina durante o processamento térmico. Quando exposto ao sol, ocorre uma degradação adicional, causada pela incidência de radiação ultravioleta. Essas reações químicas iniciadas pela radiação levam a extensão das sequências polímericas e descoloração por mecanismos semelhantes as reações térmicas. O resultado é a degradação do material, onde há

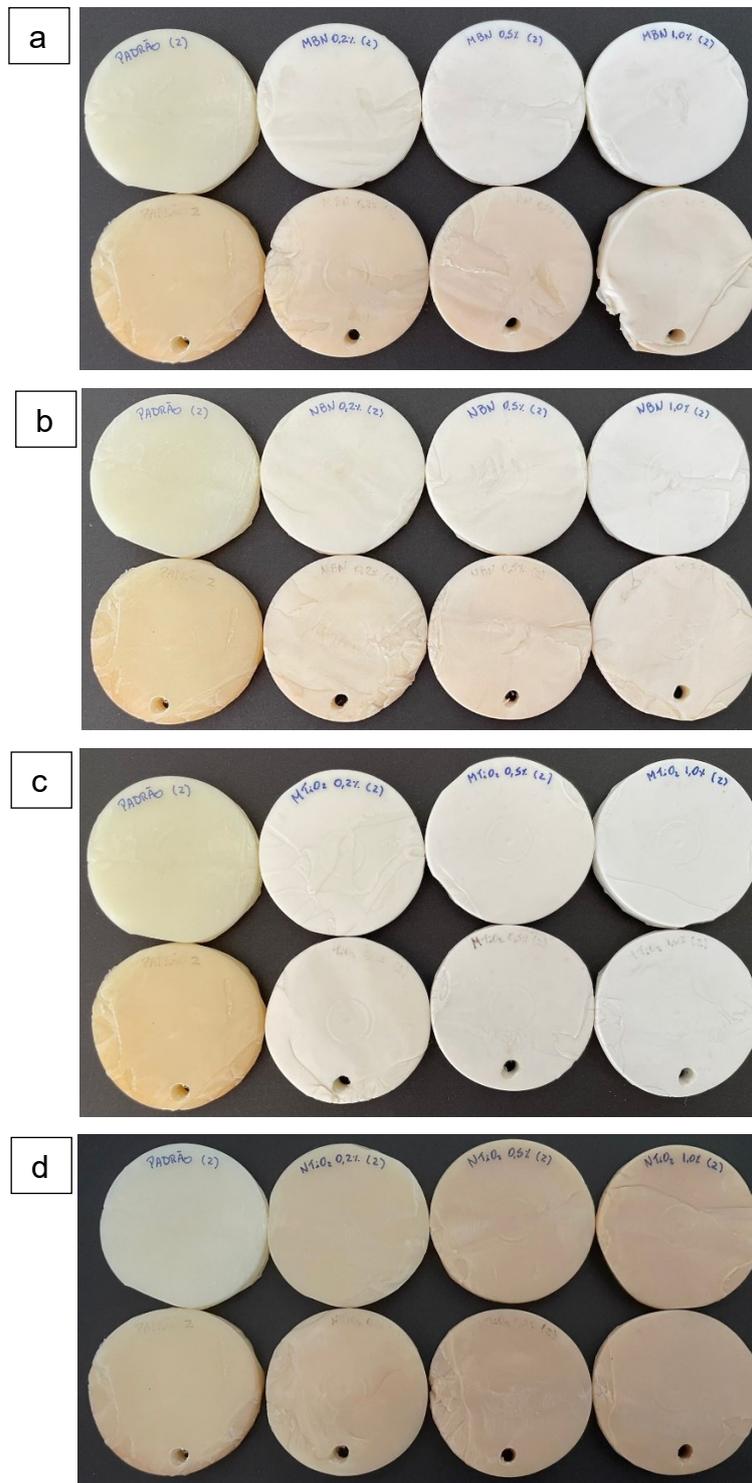
perdas de propriedades mecânicas, ocasionando fragilidade (GAO; BOLT; FENG, 2008).

Diante deste contexto, foram realizadas análises dos materiais produzidos neste estudo para avaliação do desempenho em relação a exposição ao intemperismo (radiação UV), observando o aspecto visual e a mudança de cor após 6 meses de exposição a intempéries. Para quantificar essa alteração na coloração das amostras foi utilizado um equipamento sensor de espectro completo, onde cada amostra que ficou protegida da radiação UV foi estabelecida como referência e comparada com o seu par que foi exposta ao intemperismo. Os dados referentes a esta avaliação estão apresentados na Tabela 5.

Na Figura 20 estão apresentadas as imagens comparativas das amostras que não foram expostas a intemperismo com as que foram expostas (localizadas na parte inferior da foto). Percebe-se que a amostra padrão foi a que mais sofreu com a radiação UV, havendo significativa mudança na coloração da amostra para um tom mais amarelado, apresentando compatibilidade de cor de 92,0% com a amostra sem exposição. Nas amostras referentes aos compósitos PVC/BN, nota-se que também houve alteração na cor pela ação do intemperismo, porém mais suave que a amostra padrão. Os nanocompósitos PVC/BN apresentaram resultados superiores aos compósitos citados acima, comprovado pela compatibilidade de cor, onde a compatibilidade chegou a 95,8% com a maior concentração de nitreto de boro. Já os compósitos PVC/BN apresentaram resultados um pouco inferiores, não passando da compatibilidade de cor de 93,2%, mesmo com o aumento da dosagem de BN.

TRAN et al. (2019) estudaram a adição de BN em poliuretano e obtiveram excelentes resultados com relação a degradação por luz ultravioleta, as amostras contendo BN tiveram pouca alteração de coloração e menor perda de massa. BISHT et al. (2019) avaliaram a incorporação de nanoestruturas de BN em PMMA, buscando proteção UV e transparência. O BN utilizado no estudo possui faixa de absorção UV no comprimento de onda entre 200 nm a 350 nm, sendo que ficou comprovado no estudo um aumento de 325% de absorção de radiação UV do compósito PMMA/BN no comprimento de onda de 270 nm, quando comparado com o PMMA puro. Indicando que o compósito apresentou resultado superior em relação a proteção UV.

Figura 20 - Intemperismo: a) Compósitos PVC/BN; b) Nanocompósitos PVC/BN; c) Compósitos PVC/TiO<sub>2</sub>; d) Nanocompósitos PVC/TiO<sub>2</sub>



Fonte: elaborado pela autora

Tabela 5 – Comparativo de cor compósitos e nanocompósitos

<b>Amostra</b>	<b>Percentual compatibilidade</b>
PADRÃO	92,0%
N BN 0,2%	93,9%
N BN 0,5%	95,1%
N BN 1,0%	95,8%
M BN 0,2%	93,2%
M BN 0,5%	93,2%
M BN 1,0%	93,1%
N TiO <sub>2</sub> 0,2%	99,0%
N TiO <sub>2</sub> 0,5%	99,1%
N TiO <sub>2</sub> 1,0%	97,2%
M TiO <sub>2</sub> 0,2%	98,8%
M TiO <sub>2</sub> 0,5%	99,4%
M TiO <sub>2</sub> 1,0%	99,8%

Fonte: elaborado pela autora

As amostras dos compósitos PVC/TiO<sub>2</sub> são as mais brancas devido a característica do dióxido de titânio (alta refração e difração da luz). Após a ação do intemperismo nota-se que houve um pequeno amarelamento das amostras, porém muito suave. A amostra com maior concentração de TiO<sub>2</sub> foi a que obteve melhor desempenho, com compatibilidade de 99,8% com a plaqueta referência.

Já os nanocompósitos PVC/TiO<sub>2</sub> apresentaram coloração bem amarelada antes mesmo da exposição ao intemperismo, devido a característica do dióxido de titânio em nanopartícula utilizado, que apresenta coloração amarela. Após a exposição à radiação, notou-se também uma pequena alteração da cor, porém muito discreta. A compatibilidade com a amostra referência ficou em 99,0%.

O dióxido de titânio já é amplamente utilizado em compostos de PVC devido ao seu excelente desempenho em espalhar a luz visível, fornecer opacidade e mascarar a descoloração. Além disso, absorve a luz UV e protege o polímero da degradação UV direta (GAO; BOLT; FENG, 2008). Além do PVC, o TiO<sub>2</sub> vem sendo estudado e aplicado em outros polímeros, como por exemplo polietileno de alta densidade (WANG et al., 2015), poli (ácido láctico) (MAN et al., 2012) (MOHR et al., 2019) e polipropileno (WEI et al., 2007).

Comparando o desempenho de resistência ao intemperismo do nitrato de boro e do dióxido de titânio quando aplicado em PVC, o dióxido de titânio

apresentou resultados superiores. No entanto, a aplicação de  $\text{TiO}_2$  com o objetivo de proteção UV em materiais coloridos e pretos não é interessante, visto que o alto poder de branqueamento atrapalha a aplicação das cores. Nesses casos, é mais interessante a aplicação de nitreto de boro, que vai proteger o polímero da radiação UV sem atrapalhar a pigmentação colorida ou preta. Possivelmente essa diferença de desempenho poderia ser melhorada garantindo uma melhor dispersão dos aditivos. Além disso, os resultados poderiam ser melhores com a utilização de nanopartículas de nitreto de boro com tamanho de partículas menores. Como apresentado no item 4.1, o nano BN utilizado neste estudo possui tamanho de algumas partículas superiores a 100 nm, o que pode ter comprometido o desempenho.

#### 4.8 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

O ensaio de resistência à tração foi realizado com o objetivo de avaliar o desempenho mecânico e as curvas de tensão x deformação dos compósitos e nanocompósitos produzidos.

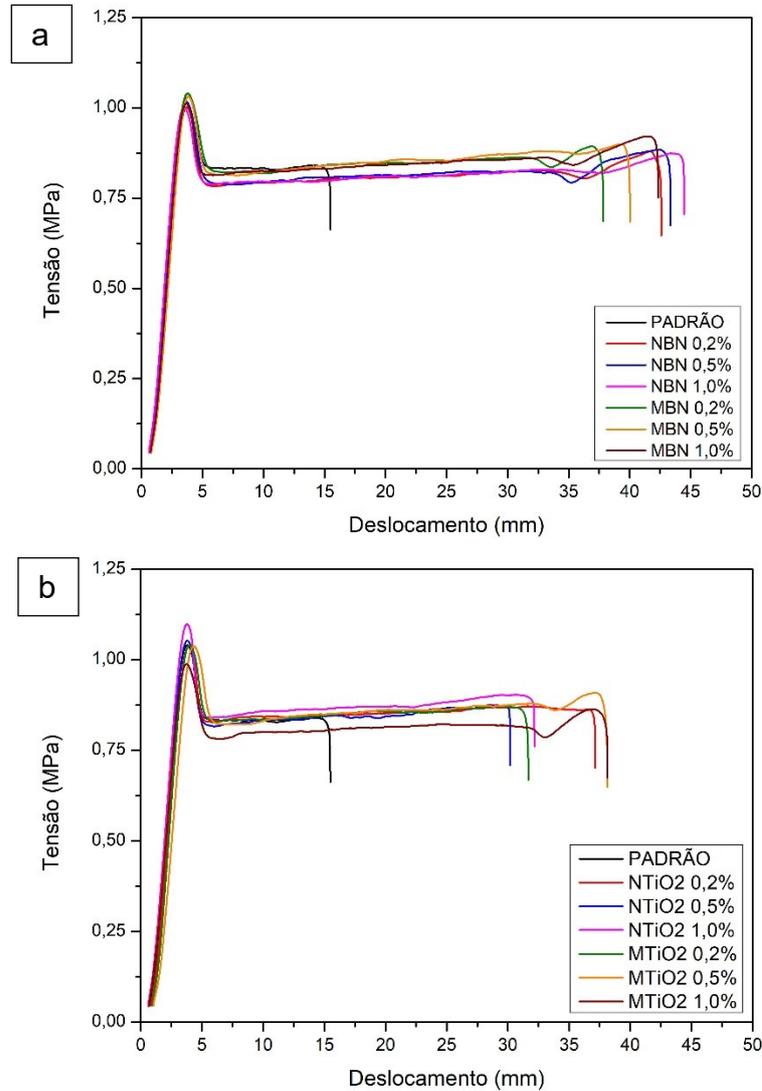
Na Figura 21 a) e b) estão apresentadas as curvas tensão x deformação dos compósitos e nanocompósitos e, na Figura 22 e na Tabela 6, estão os dados obtidos a partir das curvas. De um modo geral, observa-se que todos apresentaram maior deformação até a ruptura quando comparados com a amostra padrão.

À medida que o teor de BN é maior, o material apresentou maior resistência a ruptura. Sendo que os nanocompósitos apresentaram resultados superiores aos compósitos, a amostra com 1,0% M BN apresentou resultado bastante similar a amostra 0,5% N BN, ou seja, a aplicação de nanopartícula de BN permite a adição de menor quantidade e resultado superior. Na mesma linha, os valores obtidos de módulo de elasticidade, um pouco abaixo da amostra padrão, a deformação à tração bem mais alta do que o padrão, além dos valores de máxima tensão à tração, indicam que os compósitos e nanocompósitos PVC/BN apresentaram maior ductibilidade.

KURT et al. (2021) também estudaram a aplicação de BN em PVC e obtiveram melhoria nas propriedades mecânicas com a adição do nitreto de boro. JAN; SADIQ; HUSSAIN (2017) avaliaram a aplicação de h-BN em PVC com objetivo de melhoria de propriedades mecânicas. Obtiveram resultados bastante satisfatórios

e identificaram que os nanocompósitos com melhor dispersão e orientação das nanocargas foram os que tiveram melhor desempenho.

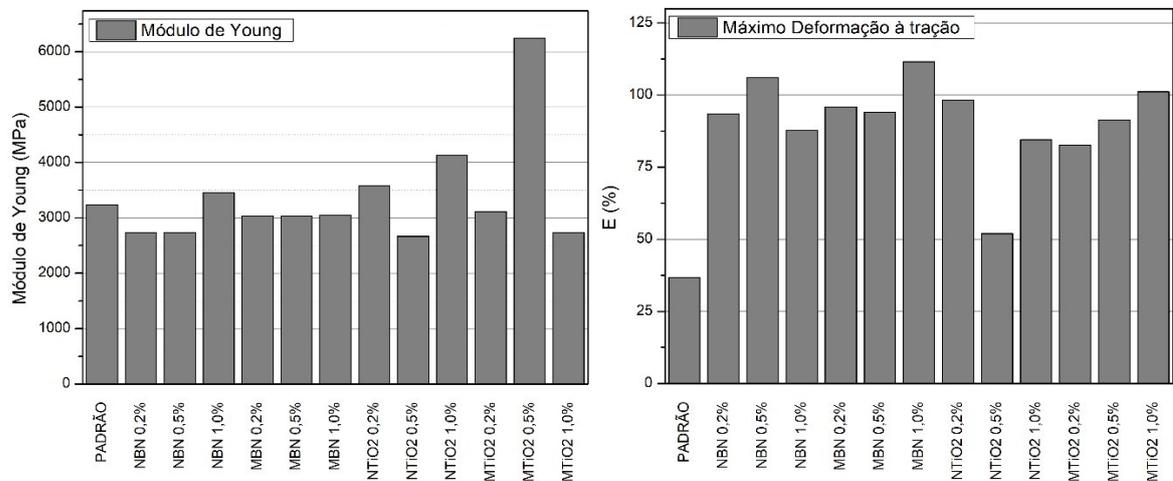
Figura 21 - Curvas Tensão x Deformação: a) Compósitos e nanocompósitos BN/PVC; b) Compósitos e nanocompósitos TiO<sub>2</sub>/PVC



Fonte: elaborado pela autora

No caso dos materiais contendo dióxido de titânio, os compósitos apresentaram maior resistência à ruptura quando comparados ao nanocompósitos, como pode ser verificado na Figura 21 b). Porém é perceptível que ambos possuem desempenho bastante superior quanto à resistência a tração quando comparados ao composto padrão, onde não houve adição de BN e TiO<sub>2</sub>.

Figura 22 - Módulo de Young e Máxima Tensão à Tração dos compósitos e nanocompósitos



Fonte: elaborado pela autora

Tabela 6 – Dados obtidos a partir do ensaio de Tração

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Máxima Deformação à Tração (%)	Máxima Tensão à Tração (MPa)
PADRÃO	3237,09	36,74	51,00
N BN 0,2%	2733,21	93,36	49,12
N BN 0,5%	2730,97	106,05	49,91
N BN 1,0%	3451,90	87,70	49,05
M BN 0,2%	3028,34	95,84	51,01
M BN 0,5%	3026,52	93,95	50,54
M BN 1,0%	3049,99	111,58	49,57
N TiO <sub>2</sub> 0,2%	3578,18	98,24	50,88
N TiO <sub>2</sub> 0,5%	2665,49	51,97	51,60
N TiO <sub>2</sub> 1,0%	4133,77	84,58	53,85
M TiO <sub>2</sub> 0,2%	3113,69	82,61	51,01
M TiO <sub>2</sub> 0,5%	6245,02	91,29	50,87
M TiO <sub>2</sub> 1,0%	2734,64	101,09	48,42

Fonte: elaborado pela autora

Com base nos dados apresentados na Figura 22 e na Tabela 6, percebe-se que nos compósitos e nanocompósitos PVC/TiO<sub>2</sub> houve uma maior variação nos valores de módulo de elasticidade e na deformação à tração. Esse comportamento pode estar relacionado a dispersão do TiO<sub>2</sub> na matriz polimérica e com variações

nas condições de plastificação do composto. Para garantir bom desempenho mecânico, o PVC deve estar com nível de plastificação adequado e uniforme.

Comparando o desempenho do nitreto de boro com o dióxido de titânio, é possível concluir que o BN apresentou resultados superiores, com destaque para as amostras M BN 1,0% e N BN 0,5%. A partir disto, percebe-se que as nanopartículas tem grande potencial em obter melhores resultados, porém é necessário garantir a boa dispersão na matriz polimérica.

## 5 CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado, foi possível concluir que o método de preparação de compostos utilizado, similar ao processo industrial, resultou em compósitos e nanocompósitos com boas propriedades mecânicas, boa estabilidade térmica e estabilidade a radiação ultravioleta. A análise de FTIR comprovou a presença de BN e  $\text{TiO}_2$  no PVC, indicando que houve a incorporação dos materiais. Adicionalmente, a partir da análise de Ultravioleta foi identificado absorvância no comprimento de onda correspondente a região da luz UV nos compósitos e nanocompósitos PVC/ $\text{TiO}_2$  e reflectância nos compósitos e nanocompósitos PVC/BN.

Os resultados da análise de plastificação mostraram que a incorporação de BN e  $\text{TiO}_2$  não causaram alterações significativas em nível de plastificação e fluidez dos compósitos e nanocompósitos.

Em relação a análises térmicas, foi identificado que a resistência à degradação dos compósitos e nanocompósitos foram muito similares, não causando impactos negativos em aplicação industrial. Ademais, a avaliação em DSC mostrou que a incorporação de dióxido de titânio e nitreto de boro não alterou a  $T_g$  do material, permanecendo em aproximadamente  $78,0\text{ }^\circ\text{C}$ .

O desempenho em relação a resistência ao intemperismo mostrou os resultados esperados para os compósitos e nanocompósitos PVC/ $\text{TiO}_2$ . O dióxido de titânio apresentou resultado excelente de proteção ao intemperismo em todas as amostras. Já a performance do BN se mostrou muito promissora para aplicações onde há exposição do polímero a radiação UV. Os nanocompósitos foram os que mais se destacaram, onde houve pouca alteração na coloração das amostras que foram expostas ao intemperismo, principalmente na amostra com 1% de N BN. Fato que está relacionado a maior área superficial das nanopartículas em comparação as micropartículas.

O diferencial do nitreto de boro baseia-se na possibilidade de aplicação em polímeros pretos ou coloridos, pois o seu poder branqueador é fraco. Ao contrário, o dióxido de titânio possui alto poder branqueador, que ficou bastante visível nas amostras produzidas. Essa coloração branca atrapalha a pigmentação quando o objetivo é obter um produto colorido ou preto.

O comportamento mecânico dos compósitos e nanocompósitos produzidos foi bastante positivo, havendo aumento na resistência à ruptura em todas as amostras quando comparadas com a formulação padrão. Destaca-se o desempenho dos nanocompósitos BN/PVC, onde foram obtidos os melhores resultados mecânicos, com aumento da deformação à tração e redução no módulo de elasticidade.

Apesar dos bons resultados obtidos, observa-se que existe a oportunidade de melhorar a dispersão das cargas e nanocargas para melhorar ainda mais o desempenho dos compósitos e nanocompósitos.

Por fim, conclui-se que aplicação do BN em PVC é viável e que a utilização de BN em escala nanométrica é mais promissora, devido aos resultados obtidos. Para igualar ou superar o desempenho do BN ao  $\text{TiO}_2$  em relação a resistência ao intemperismo sugere-se mais estudos em trabalhos futuros alterando percentual de aplicação ou a nanoestrutura a ser utilizada, bem como testes em PVC com presença de pigmentos coloridos ou preto.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-GAWAD, N. M. K. et al. Enhancement of dielectric and mechanical properties of Polyvinyl Chloride nanocomposites using functionalized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 24, n. 6, p. 3490–3499, 2017.
- AHMAD, N.; MAHMOOD, T. Preparation and properties of 4-aminobenzoic acid-modified polyvinyl chloride/titanium dioxide and PVC/TiO<sub>2</sub> based nanocomposites membranes. **Polymers and Polymer Composites**, v. 30, p. 1–12, 2022.
- BISHT, A. et al. Strong and transparent PMMA sheet reinforced with amine functionalized BN nanoflakes for UV-shielding application. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, n. October 2018, p. 107274, 2019.
- CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1–39, 2009.
- CAO, X. et al. Structural analogues of graphyne family: New types of boron nitride sheets with wide band gap and strong UV absorption. **Chemical Physics Letters**, v. 502, n. 4–6, p. 217–221, 2011.
- CHEMOURS. Polymers, Light and Science of TiO<sub>2</sub>. 2018.
- CHUBAROV, M. et al. Boron nitride: A new photonic material. **Physica B: Condensed Matter**, v. 439, p. 29–34, 2014.
- CORTOLANO, F. P. Antioxidants and UV stabilizers: A summary of their utilization in PVC. **Journal of Vinyl Technology**, v. 15, n. 2, p. 69–75, 1993.
- CUI, Z. et al. Large scale thermal exfoliation and functionalization of boron nitride. **Small**, v. 10, n. 12, p. 2352–2355, 2014.
- DECOL, M. Estudo da localização seletiva de dióxido de titânio e nitreto de boro em blendas de poli (ε -caprolactona) / poli (ácido láctico). p. 151, 2019.
- EICHLER, J.; LESNIAK, C. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 5, p. 1105–1109, 2008.
- ELASHMAWI, I. S. et al. Structure and performance of ZnO/PVC nanocomposites. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 19, p. 4163–4169, 2010.
- ERDEM ÇAMURLU, H. et al. Modification of hexagonal boron nitride nanoparticles with fluorosilane. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6312–6318, 2016.
- GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros**, v. 8, n. 1, p. 23–38, 1998.
- GAO, A. X.; BOLT, J. D.; FENG, A. A. Role of titanium dioxide pigments in outdoor weathering of rigid PVC. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 37, n. 9–10, p. 397–402, 2008.
- GOLBERG, D. et al. Boron nitride nanotubes and nanosheets. v. 4, n. 6, p. 2979–2993, 2010.
- HSISSOU, R. et al. Polymer composite materials: A comprehensive review. **Composite Structures**, v. 262, n. January, 2021.
- HUANG, J.; ZHOU, J.; LIU, M. Interphase in Polymer Nanocomposites. **JACS Au**, v. 2, n. 2, p. 280–291, 2022.
- JAN, R. et al. Enhancing the mechanical properties of BN nanosheet-polymer composites by uniaxial drawing. **Nanoscale**, v. 6, n. 9, p. 4889–4895, 2014.

JAN, R.; SADIQ, M.; HUSSAIN, A. Boron nitride-polymer composites: Mechanical properties evaluation at various strain ratios. **Proceedings of 2017 14th International Bhurban Conference on Applied Sciences and Technology, IBCAST 2017**, p. 25–28, 2017.

JIANG, X. F. et al. Recent Progress on Fabrications and Applications of Boron Nitride Nanomaterials: A Review. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 31, n. 6, p. 589–598, 2015.

KHATAEE, A.; MANSOORI, G. A. **Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications**. [s.l.] World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012.

KOLEN'KO, Y. V. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 9, p. 4030–4038, 2006.

KOZLOV, G. V.; DOLBIN, I. V. The Effect of Uniaxial Extrusion on the Degree of Reinforcement of Nanocomposites Polyvinyl Chloride/Boron Nitride. **Inorganic Materials: Applied Research**, v. 10, n. 3, p. 642–646, 2019.

KURT, Ö. et al. Investigation of the Effect of Boron Nitride and Colemanite on the Properties of Polyvinyl Chloride. **Konya Journal of Engineering Sciences**, v. 8055, p. 224–232, 2021.

LIU, F. et al. Poly(methyl methacrylate)/boron nitride nanocomposites with enhanced energy density as high temperature dielectrics. **Composites Science and Technology**, v. 142, p. 139–144, 2017.

MADAKBAŞ, S.; ÇAKMAKÇI, E.; KAHRAMAN, M. V. Preparation and thermal properties of polyacrylonitrile/hexagonal boron nitride composites. **Thermochimica Acta**, v. 552, p. 1–4, 2013.

MAN, C. et al. Poly (lactic acid)/titanium dioxide composites: Preparation and performance under ultraviolet irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 6, p. 856–862, 2012.

MASUI, T. et al. Synthesis of BN-coated CeO<sub>2</sub> fine powder as a new UV blocking material. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 353–357, 2000.

MOHR, L. C. et al. Titanium dioxide nanoparticles applied as ultraviolet radiation blocker in the polylactic acid biodegradable polymer. **Polymer Testing**, v. 77, n. January, p. 105867, 2019.

NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. Encyclopedia of PVC. **Encyclopedia of PVC**, v. 1, 1986.

ONOZUKA, M.; ASAHINA, M. On the Dehydrochlorination and the Stabilization of Polyvinyl Chloride. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 3, n. June 2012, p. 235–280, 1969.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. **Polímeros**, v. 17, n. 3, p. 263–275, 2007.

RODOLFO JUNIOR, A.; TSUKAMOTO, C. T. **Tecnologia do PVC**. 3. ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do PVC, 2018.

SAEKI, Y.; EMURA, T. Technical progresses for PVC production. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 27, n. 10, p. 2055–2131, 2002.

SCHADLER, L. S. **Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites**. [s.l.: s.n.].

SCHILLER, M. **PVC Additives: Performance, Chemistry, Developments and Sustainability**. [s.l.] Hanser Publications, 2015.

STERZYŃSKI, T. et al. The influence of carbon nanotubes on the PVC glass transition temperature. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 6, p. 966–

969, 2010.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

SU, C. Y. et al. The optical properties and sunscreen application of spherical h-BN-TiO<sub>2</sub>/mica composite powder. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4691–4696, 2014.

SWAIN, S. K. **The use of nano-boron nitride reinforcements in composites for packaging applications**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2014.

THAMIMA, M.; KARUPPUCHAMY, S. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of rod-shaped titanium dioxide. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 1, p. 458–465, 2016.

TITOW, W. V. **PVC Plastics - Properties, Processing and Applications**. [s.l.] Elsevier Science Publishers Ltd, 1990. v. 1

TOMASZEWSKA, J. et al. Review of recent developments of glass transition in pvc nanocomposites. **Polymers**, v. 13, n. 24, 2021.

TRAN, T. VAN et al. Polyurethane nanocomposite coating with silanized graphene and hexagonal boron nitride as nanoadditives for improved resistance against ultraviolet degradation. **Journal of Composite Materials**, v. 53, n. 10, p. 1387–1399, 2019.

WAN, Q. et al. Tribological behaviour of a lubricant oil containing boron nitride nanoparticles. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1038–1045, 2015.

WANG, S. et al. Evaluation of cooling property of high density polyethylene (HDPE)/titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) composites after accelerated ultraviolet (UV) irradiation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, p. 120–127, 2015.

WANG, X. et al. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanowires, nanorods, and nanobelts. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9346–9384, 2014.

WEI, Q. et al. Preparation and characterization of titanium dioxide nanocomposite fibers. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 19, p. 8001–8005, 2007.

WYPYCH, G. **PVC Degradation and Stabilization**. Fourth Edition. [s.l.] Elsevier, 2020. v. 1

XIE, Y. et al. Enhancing breakdown strength and energy storage performance of PVDF-based nanocomposites by adding exfoliated boron nitride. **Applied Surface Science**, v. 440, p. 1150–1158, 2018.

YOON, H. et al. Extraordinary Enhancement of UV Absorption in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Enabled by Low-Oxidized Graphene Nanodots. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 22, p. 12114–12121, 2018.

ZHANG, R. C. et al. Uniaxially stretched polyethylene/boron nitride nanocomposite films with metal-like thermal conductivity. **Composites Science and Technology**, v. 196, n. May, 2020a.

ZHANG, Y. et al. Enhanced photodegradability of PVC plastics film by codoping nano-graphite and TiO<sub>2</sub>. **Polymer Degradation and Stability**, v. 181, p. 109332, 2020b.

ZHENG, Z.; COX, M. C.; LI, B. Surface modification of hexagonal boron nitride nanomaterials: a review. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 1, p. 66–99, 2018.