

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Nanocompósitos poliméricos

Um *compósito* é formado pela combinação de pelo menos dois materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, separados por uma interface distinguida. Um dos materiais constitui uma fase contínua chamada de *matriz* e o outro componente forma uma fase descontínua denominada *reforço*. Existem compósitos de matriz polimérica, metálica e cerâmica. Os compósitos poliméricos apresentam a vantagem de serem processados a temperaturas menores, além de uma baixa densidade e alta resistência específica [8].

O termo *nanocompósito* faz referência a um compósito, no qual uma fase tem morfologia na escala nanométrica (<100 nm), como é o caso de nanopartículas, nanotubos ou nanoestruturas lamelares [9, 10].

Nos anos recentes, os nanocompósitos de matriz polimérica reforçados com nanomateriais inorgânicos têm atraído um grande interesse, devido a suas particulares e extraordinárias propriedades, assim como, a suas aplicações únicas em vários setores comerciais [11, 12]. Uma sinergia a nível molecular entre as propriedades físicas e químicas de componentes inorgânicos e orgânicos é esperada para agir favoravelmente nas propriedades macroscópicas e constitui a principal motivação na investigação de nanocompósitos poliméricos inorgânicos. Estes materiais frequentemente exibem propriedades melhoradas: resistência mecânica acrescentada, estabilidade térmica ou alta resistência química, as quais são características muito úteis para aplicações tecnológicas emergentes [13, 14].

Vale a pena salientar que o incremento nas propriedades anteriormente mencionadas é alcançado para baixos teores de nanocargas (< 5% wt.), quando comparados com reforços na escala micrométrica [15, 16]. A utilização de nanocargas aumenta a área interfacial em várias ordens de grandeza em relação a cargas de tamanho micrométrico convencional para um peso equivalente de material. Entretanto, a elevada área superficial específica também pode causar

problemas de aglomeração das nanocargas quando incorporadas no meio polimérico, afetando as propriedades finais do nanocompósito. Assim sendo, a melhora nas propriedades dos nanocompósitos é alcançada quando existe uma adequada interação entre as nanocargas e a matriz, e por sua vez, quando se consegue dispersá-las na matriz polimérica [8].

2.2.

Métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos

Atualmente existem quatro métodos gerais utilizados para fabricar nanocompósitos poliméricos. O primeiro corresponde ao método de intercalação, baseado na exfoliação de argilas montmorilonitas. O segundo método é a polimerização *in situ* na presença das nanocargas e o terceiro corresponde ao método sol-gel. O quarto método consiste em uma mistura direta do polímero com as nanocargas. Estes métodos são descritos mais detalhadamente a seguir [13].

2.2.1.

Método de intercalação

É utilizado para fabricar nanocompósitos reforçados com argilas, as quais são silicatos em camadas. O silicato precisa ser modificado organicamente pelo uso de surfactantes com funcionalidade de cátion quaternário, como sais de alquilamônio ou imidazol, a fim de alcançar a suficiente hidrofobicidade para ser miscíveis com os materiais poliméricos. A intercalação dos materiais poliméricos nas camadas de silicato modificadas organicamente e a posterior exfoliação dos silicatos (que consiste na dispersão de plaquetas individuais das argilas no meio polimérico) é geralmente realizada através de uma técnica química ou mecânica. A técnica química consiste na polimerização *in situ* dos monómeros dentro das camadas de silicatos, chamado de método de polimerização *in situ* intercalativo. Por outro lado, a técnica mecânica é uma intercalação direta do polímero com os silicatos em camadas em um solvente apropriado ou pelo método de intercalação do polímero em estado fundido com o silicato, em ausência de solvente e sob condições de alto cisalhamento [11, 13, 17].

2.2.2. Polimerização *in situ*

Neste método as nanopartículas inorgânicas são dispersas em uma solução de monómero e a mistura resultante é polimerizada por métodos padrões. Nanocompósitos polímero/metal têm sido sintetizados pela formação simultânea de partículas metálicas a partir de precursores apropriados e matrizes poliméricas. A reação ocorre em presença de um polímero de proteção, que limita o tamanho das partículas metálicas. A vantagem da polimerização *in situ* é a apropriada dispersão das nanocargas no monómero. Uma camada de polímero ligada às nanocargas é formada e permite controlar a agregação dos nanopós. Geralmente é necessária a modificação da superfície da partícula ou metal precursor para melhorar a molhabilidade com o monômero [13, 18].

2.2.3. Método sol-gel

Este método combina a formação *in situ* das nanocargas e a polimerização *in situ* usando a técnica de sol-gel. O processo inclui o uso de um precursor, comumente um metal ou alcóxido de silício. Quando o alcóxido é misturado em água, é hidrolisado e seus produtos são envolvidos em reações de policondensação que conduzem primeiro à formação de um sol e depois ao entrecruzamento das partículas do sol que causa a transição sol-gel. Os materiais híbridos a base de sílica constituem a aplicação mais importante desta técnica. No caso dos nanocompósitos o objetivo é realizar a reação sol-gel das nanocargas em presença de moléculas de um polímero que possuam grupos funcionais que permitam incrementar sua interação com a fase das nanopartículas.

A técnica de sol-gel aplicada a nanocargas dentro de polímeros dissolvidos em uma solução aquosa ou num solvente orgânico é um procedimento ideal para a formação de redes interpenetrantes entre as frações inorgânica e orgânica numa temperatura moderada, a fim de melhorar a compatibilidade e construir uma forte interação interfacial entre polímero e nanocargas [18-20].

2.2.4. Mistura direta do polímero e as nanocargas

A mistura direta da matriz polimérica e as nanocargas é um processo que se fundamenta na quebra de agregados das nanocargas durante o processo de mistura. Existem dois métodos gerais de mistura do polímero e as cargas. O primeiro é a mistura de ambos os componentes em uma solução, chamado de método de mescla em solução. O segundo método é a mescla em estado fundido, conhecido como *melt compounding*, por sua denominação em inglês [13].

2.2.4.1. Mescla em solução

Neste método as nanocargas são previamente dispersas em uma solução de polímero/solvente, seguida pela evaporação do solvente. Esta técnica pode permitir a obtenção de nanocargas finamente dispersas na matriz. Devido a que a força de cisalhamento induzida na solução nanocargas/polímero durante o processo de mescla é menor do que no caso do método de melt compounding, a pré-dispersão das nanocargas na solução deve ser realizada com ajuda de uma força externa, como ultrassom, assim como também através da modificação superficial das cargas. O uso de ultrassom permite trabalhar com uma menor viscosidade do polímero dissolvido que quando este se encontra em estado fundido, o que representa a principal vantagem desta técnica. Porém, quando o polímero é insolúvel em solventes convencionais não é apropriado aplicar este método [13, 16].

2.2.4.2. Melt compounding

Permite a introdução de novos nanocompósitos no mercado de maneira rápida e simples, já que utiliza equipamentos empregados na escala industrial, como extrusoras e injetoras. Neste método uma força de cisalhamento induzida no polímero em estado fundido é empregada para quebrar os agregados de nanocargas. Em geral, a dispersão das nanocargas inorgânicas na matriz polimérica depende grandemente das tensões de cisalhamento internas. No entanto, a grande força coesiva entre as nanopartículas pode dificultar sua

dispersão no polímero, o que constitui uma limitação para esta técnica. Portanto, a modificação química de nanocargas inorgânicas para mudar as características da superfície deve ser realizada. Assim sendo, o uso de um agente de acoplamento silano, por exemplo, é necessário para obter a nano-dispersão na escala industrial [13, 16].

Na escala de laboratório, microdispositivos tais como microextrusoras e microinjetoras, podem ser utilizados como ferramentas de aplicação imediata para o desenvolvimento de novos nanocompósitos poliméricos. A possibilidade de processamento de poucos gramas de material e a capacidade de produção contínua ou em bateladas no mesmo ambiente térmico que numa extrusora convencional, fazem com que a aplicação desta técnica tenha sido incrementada nos últimos anos. Entretanto, a microextrusão é uma tecnologia de produção especial, longe de ser simplesmente uma redução na escala da extrusão tradicional e também está ganhando uma ampla difusão por suas aplicações em diferentes campos industriais, como em aplicações biomédicas, produção de cerâmicas especiais e nanocompósitos poliméricos [21, 22].

Na extrusão convencional existem vários aspectos críticos como as altas tensões térmicas e mecânicas, às quais o polímero é submetido durante o processamento em contato com a rosca e o maior tempo de residência em tais condições de tensão quando comparadas com a microextrusão. Por outro lado, na microextrusão o material é processado em melhores condições em termos de estabilidade térmica, pressão e gradientes de fluxo. Temperatura, pressão e tensões, são em geral mantidas nos níveis mínimos requeridos para reduzir os danos relacionados com o processamento do material. Sendo uma tecnologia relativamente nova, vários estudos têm sido realizados para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, incluindo diversas matrizes como ácido poliláctico, policaprolactona, poliamida-6 e acrilonitrilo-butadieno-estireno [22, 23]. Contudo, a busca por atingir uma dispersão adequada das nanocargas na matriz polimérica é sempre o desafio fundamental nesta área.

A Figura 2.1 mostra uma microextrusora de dupla rosca utilizada para a fabricação de nanocompósitos.



Figura 2.1- Microextrusora de dupla rosca da marca Xplore DSM [24].

Neste ponto é importante indicar que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos são controladas por vários parâmetros microestruturais tais como as propriedades da matriz, propriedades e distribuição do reforço, assim como pela ligação interfacial, e pelos métodos de síntese ou processamento. Deste modo, a modificação superficial das nanocargas é um tema que está sendo muito investigado para promover uma melhor dispersão e aumentar a adesão interfacial entre a matriz e as nanocargas. A fabricação de nanocompósitos poliméricos com estas características continua sendo a maior motivação para trabalho dos cientistas [11].

2.3. Náilon-11

O náilon-11 é uma poliamida comercial com excelentes propriedades piezoelétricas e mecânicas, utilizada em um leque de campos industriais como em aplicações automotivas e offshore [2]. Este material é produzido pela policondensação do ácido ω -aminoundecanoico a 200-220 °C, com remoção contínua de água. A reação é conduzida sob pressão reduzida até completar a polimerização. Na Figura 2.2 se apresenta a unidade constitucional repetida do náilon-11 [25].

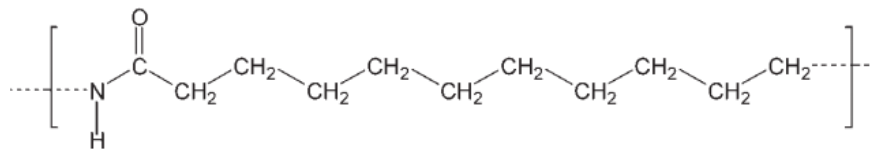


Figura 2.2- Unidade constitucional repetida do náilon-11.

Quando comparado com as poliamidas padrão como náilon-6 e náilon-66, o náilon-11 apresenta uma menor absorção de água, o que resulta em uma resistência ao envelhecimento incrementada, maior resistência química e facilidade de processamento. Porém, experimenta alguma perda nas propriedades mecânicas em relação ao náilon-6 e náilon-6.6 [25].

O náilon-11 é um material chave para a fabricação de dutos flexíveis, que são responsáveis pelo transporte de fluidos entre os poços de petróleo do fundo do mar e as plataformas flutuantes. Estes dutos flexíveis são conhecidos como risers e sua estrutura é mostrada na Figura 2.3.



Figura 2.3- Estrutura de um riser.

Nos dutos flexíveis, além das camadas metálicas também estão presentes camadas poliméricas de materiais termoplásticos extremamente resistentes e de excelentes propriedades, entre os quais o náilon-11 é utilizado preferencialmente. Este polímero é facilmente processado por extrusão em tubos de diversos diâmetros, espessuras e comprimentos. Além disso, exhibe as características necessárias para aplicações offshore, como flexibilidade, alta resistência à fadiga flexural e ao impacto, baixa fluência, baixa permeação a fluidos e gases e uma

considerável resistência ao envelhecimento e degradação, como foi indicado anteriormente [1].

Nos dutos flexíveis, o náilon-11 pode ser utilizado como camada interna de revestimento, permanecendo em contato direto com os fluidos correntes para conferir estanqueidade à linha. Também pode estar presente como camada intermediária para reduzir o atrito entre camadas metálicas, ou como camada externa para conferir resistência à entrada de água e a corrosão marinha.

Pelas características mencionadas, o náilon-11 é considerado um polímero de engenharia nobre. Porém, quase toda a sua produção mundial é concentrada pelo grupo francês Arkema, e isso leva à falta de alternativas para os consumidores, acarretando num elevado custo do material [1].

A fim de melhorar ainda mais as propriedades mecânicas e térmicas do náilon-11, diversas nanopartículas têm sido incorporadas para produzir nanocompósitos estruturais de melhor desempenho.

2.4. Nanotubos de titanatos

2.4.1. Generalidades

O desenvolvimento da nanotecnologia tem possibilitado a produção de nanocargas com diferentes morfologias, entre as quais as nanopartículas têm sido amplamente estudadas. No entanto, a atenção atual está dirigida para aplicações de nanoestruturas com morfologia de uma dimensão (1-D), caracterizadas por uma alta razão de aspecto, como nanotubos, nanobastões e nanofitas, sintetizadas a partir de diferentes precursores [26]. De maneira particular, os nanotubos de titanatos (TTNTs) derivados do TiO_2 têm atraído um especial interesse, já que podem ser obtidos em grandes quantidades sob condições hidrotérmicas alcalinas, como foi mostrado por primeira vez por Kasuga et al. em 1998 [27]. Ao contrário das nanoestruturas a base de carbono, os TTNTs são facilmente sintetizados usando um método químico simples e que envolve materiais de baixo custo [7, 26, 28].

Sob condições hidrotérmicas alcalinas, a formação de TTNTs ocorre espontaneamente e é caracterizada por uma larga distribuição de parâmetros

morfológicos, com uma orientação randômica dos TTNTs. Um método alternativo, que facilita um arranjo estrutural de TTNTs com uma estreita distribuição dos parâmetros morfológicos é a anodização [7].

Geralmente, os TTNTs têm uma estrutura de multi-paredes, com quatro paredes e uma distância entre camadas sucessivas de aproximadamente 0.72 nm na forma protonizada. O diâmetro externo é de aproximadamente 10 nm e a maioria de tubos possuem extremos abertos [7]. Na Figura 2.4 se apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de TTNTs altamente protonizados e uma imagem em alta resolução (HRTEM).

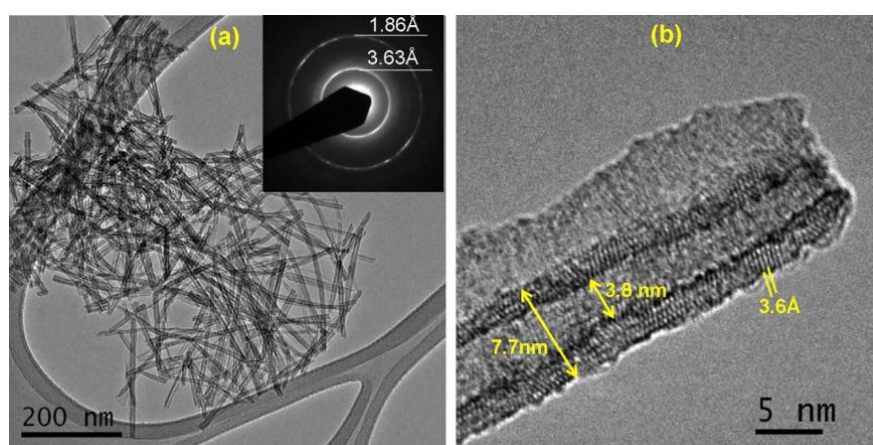


Figura 2.4- Imagem de TTNTs altamente protonizados (a) MET; (b) HRTEM [6].

Além da elevada razão de aspecto, os TTNTs apresentam grande área superficial e atividade fotocatalítica. Aliás, sua química de superfície é mais versátil comparada com a química relativamente inerte dos nanotubos de carbono, que precisam de tratamentos especiais sob condições agressivas para ativar sua superfície [7, 29].

Os TTNTs podem ser utilizados como reforços em nanocompósitos de matriz polimérica por possuírem elevado módulo de elasticidade. Humar et al. [30] determinaram as propriedades elásticas de nanofitas de titanatos e de TTNTs por microscopia de força atômica, usando o método de flexão de três pontos. Para as nanofitas encontraram um valor de 260 ± 55 GPa, resultado que sugere que tanto nanofitas e TTNTs têm potencialidade de aplicação nesta área [26].

2.4.2.

Influência do teor de sódio nas propriedades dos TTNTs

A produção de TTNTs por síntese hidrotérmica alcalina envolve o tratamento do precursor TiO_2 (anatásio ou rutilo) com uma solução de hidróxido de sódio 10 M em temperaturas na faixa de 110-150 °C e uma lavagem posterior com água e HCl. Segundo Kasuga et. al [27], a lavagem ácida do precipitado obtido do tratamento hidrotérmico é essencial para a troca de sódio e para a formação de nanotubos. Porém, vários autores mostram evidências fortes para afirmar que os TTNTs são formados durante a reação hidrotérmica. Contudo, o ponto em que todos os autores concordam é que após a quebra das ligações químicas na estrutura tridimensional do TiO_2 , são formadas entidades em camadas (2-D) que são convertidas em nanotubos (1-D) através de um mecanismo de enrolamento de folhas. Independentemente das discrepâncias sobre a etapa de formação dos TTNTs, existe um fato real que tem sido demonstrado: o teor de sódio final após a etapa de lavagem influencia nas propriedades dos nanotubos [6, 7].

Morgado et al. [6] trabalharam com três tipos de nanotubos com estrutura de trititanatos $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7.n\text{H}_2\text{O}$, onde $0 < x < 2$ e $n < 1.2$. As amostras de nanotubos produzidas foram: TTNTs/H, TTNTs/M, TTNTs/L, que correspondem a amostras com pH de lavagem 7-8, 5-7 e 1.5, respectivamente. O teor de sódio nestas amostras foi 9.87, 6.39 e 1.22 % wt, para cada tipo de nanotubo. Os autores indicaram que as porcentagens de água de intercamada e de água estrutural (perda de peso entre 100-500 °C) nas três amostras de TTNTs foram similares e de aproximadamente 7.5 % wt, valor parecido ao teórico de 7.0 % wt, calculado a partir da decomposição térmica de TTNTs totalmente protonizados. Apesar de que a perda total de massa foi similar nas três amostras, a distribuição de perda de massa resultou diferente. As amostras com alto teor de sódio (TTNTs/H) liberaram mais água a baixas temperaturas, entre 100-200°C, que as de TTNTs/L e este evento constitui a primeira etapa da transformação térmica do trititanato nanoestruturado. Esta perda de massa está relacionada com a água de intercamada, sendo liberada mais facilmente que os prótons hidroxilados, os quais precisam de temperaturas mais altas para sua completa desidratação.

Em temperaturas maiores ocorre uma transformação do trititanato para hexatitanato nanotubular e com estrutura ainda lamelar, entre 200 e 300 °C para TTNTs/L e entre 400-600 °C para TTNTs/M e TTNTs/H, respectivamente. Para temperaturas superiores, a transformação de fase do hexatitanato nanoestruturado segue diferentes rotinas dependendo do teor de sódio. Assim sendo, é importante considerar a estabilidade térmica dos TTNTs em função do teor de sódio, já que quando utilizados como reforço da matriz náilon-11 que é processada em temperaturas entorno de 250-280 °C, estes eventos térmicos podem acontecer [31].

Por outro lado, a remoção de Na^+ por troca protônica durante a lavagem com HCl além de reduzir a estabilidade térmica, altera as seguintes características dos TTNTs: reduz a quantidade de água da intercamada, incrementa o volume de poros e a área superficial específica [6].

2.4.3. A natureza do problema de aglomeração

Durante o tratamento hidrotérmico, as formas individuais dos TTNTs são agrupadas randomicamente em partículas secundárias de aglomerados de tamanho micrométrico, como mostrado na Figura 2.5. A forma e tamanho dos aglomerados dependem das condições da síntese [7]. Os aglomerados de TTNTs influenciam negativamente nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos. O mesmo problema tem sido descrito amplamente no caso de nanopartículas. Por esta razão, muitos esforços têm sido realizados para superar esta dificuldade e incrementar a interação com a matriz, como a redução do tamanho dos aglomerados por aplicação de forças de cisalhamento ou ultrassom. Porém, esta aproximação é restrita como consequência da baixa interação entre os materiais inorgânicos e a matriz polimérica, comparada com a forte interação entre as nanopartículas individualmente [12].

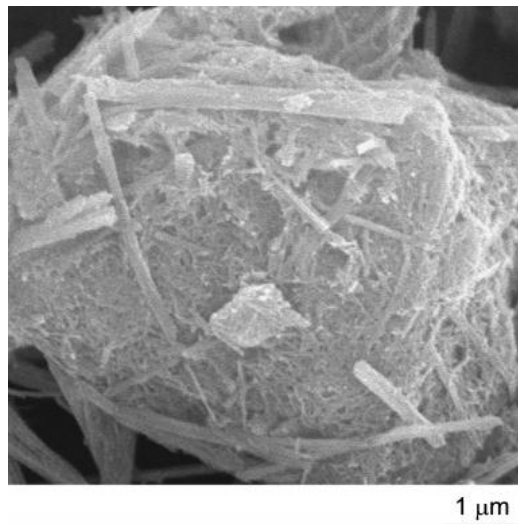


Figura 2.5- Aglomerados de TTNTs [7].

Os TTNTs tendem a se aglomerar devido a sua elevada área superficial e esta tendência é ainda mais forte, por causa de sua polaridade. A superfície dos TTNTs é caracterizada por exibir propriedades hidrofílicas, devido a seu forte momento dipolar e alta concentração de grupos $-OH$ em sua superfície. Assim sendo, são difíceis de processar, pela inerente dificuldade de serem dispersos em matrizes poliméricas nos equipamentos de processamento. Para minimizar a tendência à aglomeração as forças atrativas entre TTNTs devem ser reduzidas com aditivos que modifiquem sua superfície e por sua vez, sejam compatíveis com o polímero [7, 9, 32].

Para modificar as propriedades da superfície dos TTNTs, a funcionalização química com agentes de acoplamento silano, apresenta-se como uma alternativa promissora, já que os grupos $-OH$ disponíveis nos nanotubos podem reagir com as moléculas de silano e formar uma ligação covalente. Ao mesmo tempo, as moléculas de silano possuem grupos funcionais compatíveis com o polímero. Desta maneira, o silano pode agir como uma espécie de ponte entre os TTNTs e a matriz polimérica [7].

2.5. Funcionalização química com agentes de acoplamento silano

Os agentes de acoplamento silano têm sido largamente usados para melhorar as propriedades mecânicas de compósitos, através da funcionalização química das

nanocargas. O silano desempenha duas funções. Em primeiro lugar, o acoplamento do silano na superfície dos TTNTs muda a superfície hidrofílica por outra hidrofóbica ou menos hidrofílica, o que faz com que a superfície tratada seja compatível com as cadeias hidrofóbicas do polímero. Além disso, os aglomerados dos TTNTs podem ser quebrados com maior facilidade durante a etapa de mistura quando comparados com os nanotubos sem tratar. Devido a que o silano melhora a compatibilidade dos TTNTs com as cadeias poliméricas, os nanotubos podem ser mais facilmente descascados *<peel out>* dos aglomerados durante a mistura. Em segundo lugar, o silano reduz o número de grupos hidroxilos na superfície dos TTNTs por unidade de área, o qual implica na redução das ligações hidrogênio entre os TTNTs. Desta maneira, o agente de acoplamento silano melhora a dispersão dos nanotubos [9]. A seguir são descritos os mecanismos de silanização de nanopartículas.

2.5.1. Mecanismos de silanização

A estrutura geral de um agente de acoplamento silano é apresentada na Figura 2.6.

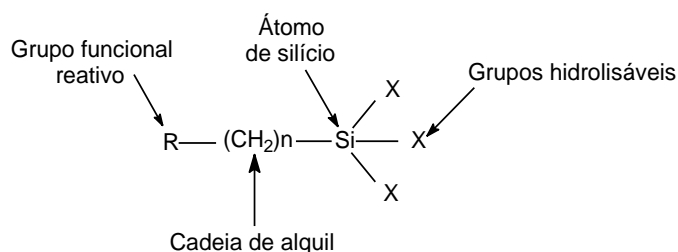


Figura 2.6- Estrutura geral de um agente de acoplamento silano [33].

O fragmento orgânico tipicamente termina em um grupo funcional reativo, o que facilita a ligação covalente a outra molécula orgânica. A outra parte consiste em grupos reativos ligados diretamente ao átomo de silício, que são grupos hidrolisáveis, responsáveis pela denominação do silano: clorosilano, silanol, alcoxisilano (metoxisilano, etoxisilano), etc [33]. Os alcoxisilanos são os agentes de acoplamento de uso mais comum.

Dois mecanismos de silanização principais têm sido propostos na literatura. Um deles é chamado de *mecanismo de hidrólise*, proposto por Pluedemann [34] e

no presente trabalho este mecanismo será explicado utilizando como substrato os TTNTs e como alcóxido o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES).

Quando o APTES é adicionado ao meio de reação, os grupos alcóxido ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) são hidrolisados pela presença de água adsorvida na superfície dos TTNTs ou no solvente. Neste caso, os grupos etoxílicos reagem com as moléculas de água para ser transformados em etanol como um subproduto e as unidades de silanol ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_3$) também são formadas. Posteriormente, a condensação destas unidades produz oligômeros de silanols altamente reativos, como ilustrado na Figura 2.7.

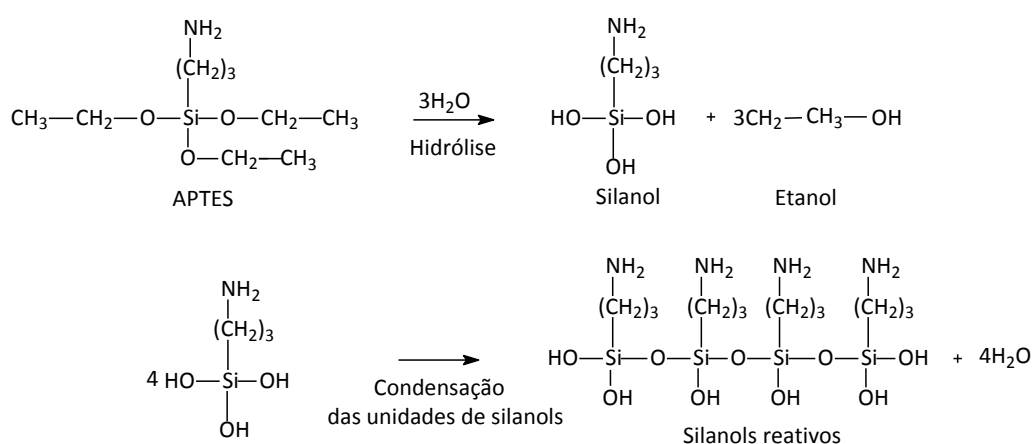


Figura 2.7- Hidrólise e condensação das moléculas de APTES para formar silanols reativos.

Os silanols reativos são ligados por ponte de hidrogênio à superfície dos TTNTs e eventualmente também poderiam se ligar a outros silanols presentes no meio de reação. Finalmente, a reação de condensação durante a secagem permite às moléculas de organossilano se enxertar na superfície dos TTNTs através da formação de uma ligação covalente como mostrado na Figura 2.8, com a consequente perda de água. Apesar de que estas reações foram descritas sequencialmente, podem ocorrer de maneira simultânea após a etapa inicial de hidrólise [2, 33, 35, 36]. É importante salientar que geralmente por cada átomo de silício do silano é formada uma única ligação com a superfície do substrato [37].

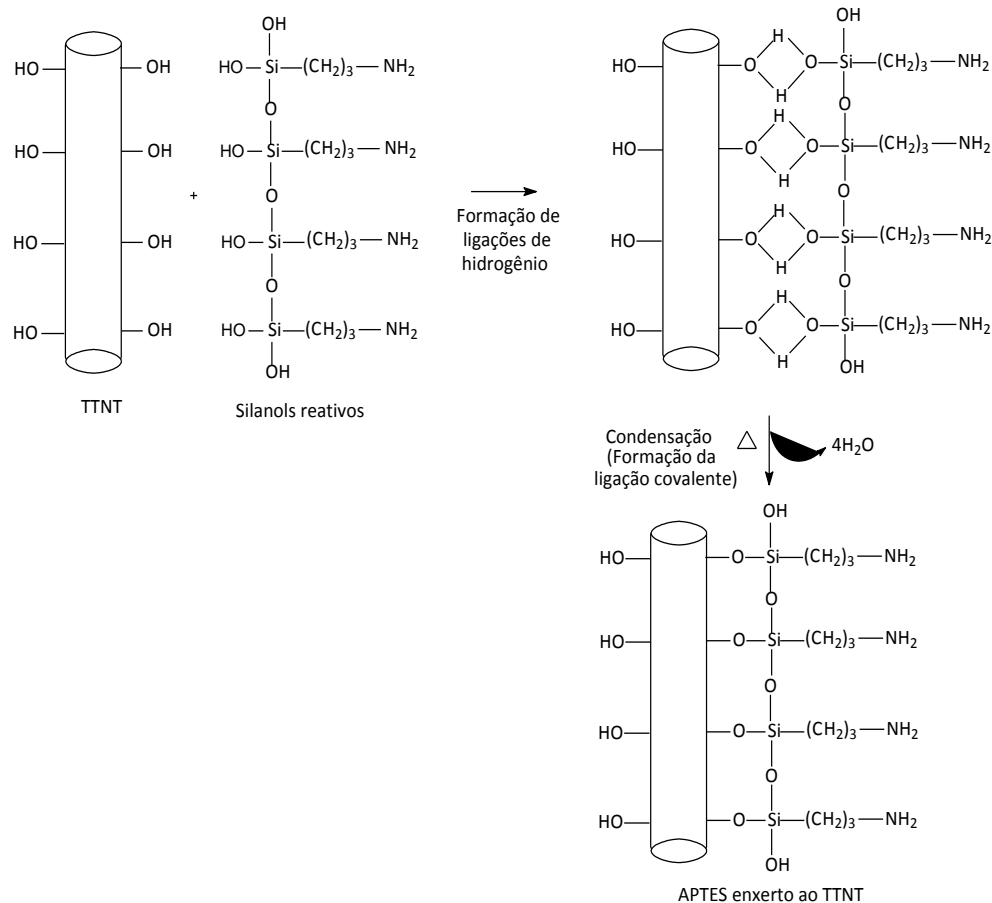


Figura 2.8- Mecanismo de ligação das moléculas de APTES na superfície de TTNT protonizados adaptado a partir da referência [37].

De acordo com este mecanismo, a presença de água é necessária para a silanização das nanocargas. Portanto, a silanização é levada em um meio orgânico contendo água. Diferentes solventes orgânicos podem ser usados: metanol, etanol (95%), isopropanol (95%), acetona ou mistura etanol e ciclohexano. A silanização usando unicamente água também tem sido apresentada na literatura. A temperatura utilizada durante o processo de silanização está entre 25 a 50 °C, e o tempo do tratamento pode durar várias horas [2].

O outro mecanismo de silanização é denominado de *condensação direta* e indica que o silano pode ser ligado quimicamente à superfície das nanopartículas via condensação direta dos grupos alcóxido com os grupos -OH superficiais das nanocargas, como apresentado na Figura 2.9. De acordo com este mecanismo, a silanização deve ser conduzida em um meio de reação anidro. As partículas da nanocarga precisam de uma secagem prévia a altas temperaturas para remover a

água adsorvida na superfície. Também é usado fluxo de nitrogênio para proteger os reagentes da umidade [2].

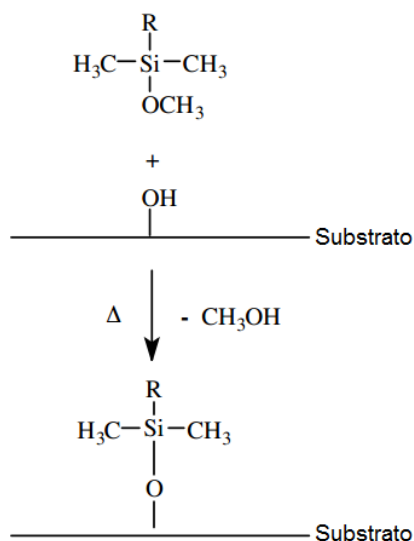


Figura 2.9- Mecanismo de silanização por condensação direta [38].

Vale a pena notar que a espessura da camada de silano depositada na superfície do substrato depende da quantidade de água no meio de reação. Quando a reação é levada a cabo em um meio aquoso, uma multicamada é formada na superfície do substrato. Por outro lado, quando a reação é realizada sob condições de refluxo com solventes de hidrocarbeto é formada uma monocamada [33].

Finalmente, é importante mencionar que a presença de agentes de acoplamento silano na superfície das nanocargas afeta significativamente as propriedades mecânicas do nanocompósito, já que a quantidade de silano influencia fortemente nas propriedades interfaciais. No caso das partículas de sílica, tem sido mostrado na literatura que tanto a adsorção em monocamada e multicamada pode ocorrer na superfície quando são usados agentes de acoplamento silano [2].

2.5.2.

Possíveis interações do silano com a matriz polimérica

Embora as representações gráficas do acoplamento de silanos organofuncionais sejam geralmente simplificadas e mostrem uma monocamada de silano formando uma ponte covalente entre a nanocarga e o polímero, o quadro real é muito mais complexo. A utilização de silanos hidrolisáveis na superfície das

nanocargas conduz à formação de uma multicamada que pode interagir de distintas maneiras com a matriz polimérica. Pluedemann [34] descreveu estes mecanismos e são resumidos a seguir.

No caso das matrizes termofixas, a multicamada de siloxanol oligomérico presente na superfície da nanocarga pode ser compatível com a resina polimérica líquida e formar um verdadeiro copolímero durante o curado da resina. A reatividade do silano e do polímero levam a um acoplamento químico. Também é possível que os grupos siloxanols sejam parcialmente compatíveis com a solução polimérica e neste caso uma rede de polímero interpenetrante (IPN, por suas siglas em inglês) se forma conforme os siloxanols e resina da matriz curam separadamente com uma limitada quantidade de copolimerização. Provavelmente todas as matrizes termofixas sejam acopladas às partículas silanizadas por alguma modificação destas duas aproximações.

No caso das matrizes termoplásticas, o acoplamento dos silanos enxertos na superfície das nanocargas pode ser explicado por dois mecanismos: interdifusão e a formação de redes interpenetrantes, os mesmos não se fundamentam em reações químicas entre as partes envolvidas. O primeiro mecanismo baseia-se no uso de silanos com alta compatibilidade com o polímero em solução. Uma camada de siloxanol pode se difundir na camada de termoplástico não reativo e então entrecruzar na temperatura de fabricação. As estruturas nas quais somente uma das fases interpenetrantes entrecruza, são chamadas de redes pseudo-interpenetrantes. Os silanos aminofuncionais podem funcionar desta maneira no acoplamento a poliolefinas e possivelmente a outros termoplásticos. O desempenho é geralmente melhorado pela adição de peróxido em alta temperatura ao agente de acoplamento para auxiliar o entrecruzamento dos oligômeros de siloxanol. O acoplamento através da interdifusão é mais bem sucedido com polímeros como poliestireno, mas menos eficaz para polímeros mais cristalinos como polietileno ou polipropileno.

Por outro lado, o mecanismo de IPN está associado ao caso em que não existe uma solubilidade preferencial entre o silano e o polímero, como quando são utilizados certos silanos reativos com funcionalidades amino, metacrilato ou vinilbenzil catiônicas. Neste mecanismo de acoplamento, o filme de siloxanol depositado na superfície da nanocarga age como um lubrificante e auxiliar de dispersão durante a etapa inicial da mistura com o polímero. Na temperatura de

processamento, o siloxanol é um solvente parcial do termoplástico fundido, mas conforme o compósito é resfriado o termoplástico perde sua solubilidade e é separado como uma fase interpenetrante com o siloxanol na interface, como mostrado na Figura 2.10 [39]. O mecanismo de IPN não necessariamente precisa envolver entrecruzamento entre o silano e a matriz polimérica [40].

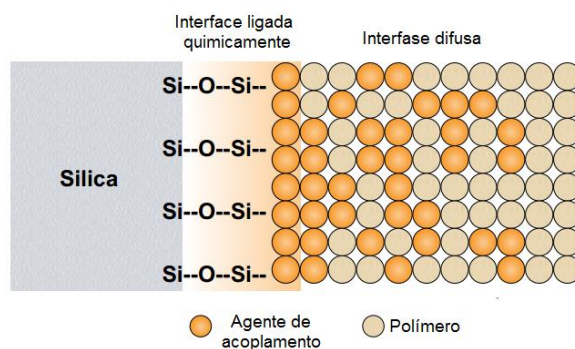


Figura 2.10- Mecanismo de acoplamento por IPN [41].

Para melhorar o mecanismo de redes interpenetrantes (IPN) é importante que o silano e o termoplástico sejam compatíveis, o qual leva à possibilidade de obter compósitos com ótimas propriedades [41].

2.5.3. Funcionalização com APTES

O APTES foi selecionado para funcionalizar os TTNTs no presente trabalho, já que possui um grupo orgânico de cadeia curta que é o 3-aminopropil, o qual termina em uma amina primária compatível com o grupo funcional amida do náilon-11. Além disso, o APTES possui três grupos etoxílicos, necessários para reagir com os grupos -OH dos TTNTs. A estrutura do APTES foi apresentada anteriormente na Figura 2.7.

Tipicamente, silanos com grupos funcionais amino têm sido usados como agentes de acoplamento em compósitos de poliamida-6 reforçados com fibra de vidro. Os grupos amino (-NH₂) do silano podem ser capazes de reagir com os grupos dos ácidos carboxílicos (-COOH) terminais dos extremos das cadeias de poliamida durante a preparação do compósito em estado fundido para formar amidas. Aliás, tem sido demonstrado que apesar da importância da reação anterior, os grupos amino do silano também podem reagir com os grupos amida

ao longo da cadeia polimérica. Porém, tanto interações químicas como físicas entre a camada de silano depositada no substrato e a matriz podem acontecer [36, 42]. Huijgen et al. [43] fabricaram compósitos de poliamida-6 e microesferas de vidro silanizadas com APTES e os caracterizaram por ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido. Os resultados mostraram alguma evidência da ligação química entre o grupo amino do silano e a matriz poliamida-6. Porém, os autores concluíram que redes interpenetrantes também desempenharam um papel importante na adesão entre a poliamida-6 e o APTES.

A Gelest, empresa fornecedora de uma ampla variedade de silanos, sugere em seus catálogos o uso do APTES como uma alternativa para a funcionalização de cargas que devem ser incorporadas em poliamidas [44].

Quando utilizado o APTES, a reação precisa como condição mínima um ambiente parcialmente aquoso. Os grupos etoxílicos não são o suficientemente reativos para se acoplar espontaneamente com os grupos $-OH$ da superfície inorgânica sem uma hidrólise prévia. Geralmente, isto é feito em uma solução de 2-5% em volume de água em etanol e que tenha sido acidificada com ácido acético até atingir um pH na faixa de 4.5-5.5 [33]. Desta maneira, ácidos ou bases são utilizados para catalisar a silanização com APTES. A menor velocidade de hidrólise ocorre a pH neutro para os alcóxidos. A reação de condensação também depende do pH e alcança a mínima velocidade em aproximadamente pH=4. Para uma adequada silanização, se precisa favorecer a reação de hidrólise, enquanto a reação de condensação deve ser conduzida lentamente. Estas razões explicam o valor de pH necessário para a silanização com APTES [36].

2.5.4.

Estudo de casos de funcionalização de TTNTs com silanos

O número de trabalhos mencionados na literatura sobre a funcionalização de TTNTs é pequeno, ao contrário do que acontece com as publicações sobre modificação superficial de nanotubos de carbono e de uma variedade de nanopartículas, entre as quais a sílica tem sido largamente estudada. A seguir são apresentados brevemente vários trabalhos que envolvem a funcionalização de TTNTs com agentes de acoplamento silano.

Byrne et al. [45] funcionalizaram TTNTs com aliltriétoxissilano e propiltriétoxissilano. A funcionalização foi realizada em tetrahidrofurano como meio de reação sob atmosfera de argônio, com uma razão molar silano/nanotubo 1:1. Os autores identificaram a formação da ligação covalente Ti-O-Si e estimaram que os grupos alil e propil representaram aproximadamente 26 e 14% da massa das amostras silanizadas, respectivamente. Os TTNTs silanizados foram utilizados como reforço de filmes de nanocompósitos de matriz poliestireno. Na Figura 2.11 se apresenta um esquema desta funcionalização.

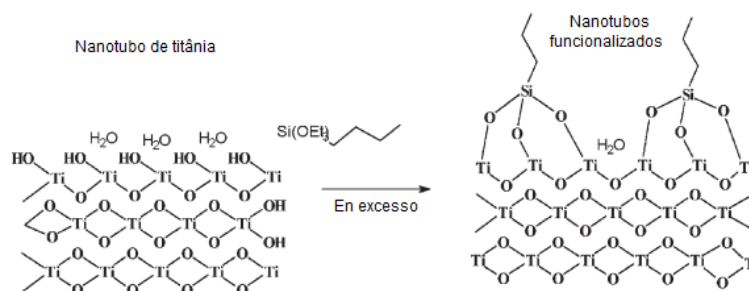


Figura 2.11- Representação esquemática da funcionalização de TTNTs [45].

Por outro lado, Shi et al. [29] realizaram o primeiro trabalho de modificação superficial de TTNTs com um polímero biodegradável. Eles transformaram os grupos hidroxila inorgânicos dos TTNTs em grupos hidroxílicos orgânicos através da funcionalização com APTES e glicidol. Espectros de infravermelho e ressonância magnética nuclear indicaram que a ancoragem dos grupos orgânicos na superfície dos TTNTs foi bem sucedida. Posteriormente, os grupos hidroxila orgânicos foram utilizados como iniciadores da polimerização por abertura dos anéis de poli- ϵ -caprolactona (PCL) em presença de trietilalumínio como catalisador para produzir nanocompósitos de PCL-g-TTNTs, como mostrado na Figura 2.12. Estes nanocompósitos foram facilmente dispersos em vários solventes orgânicos como n-butanol, clorofórmio e etanol. Assim sendo, a funcionalização de TTNTs com APTES é viável, como mostrado na literatura.

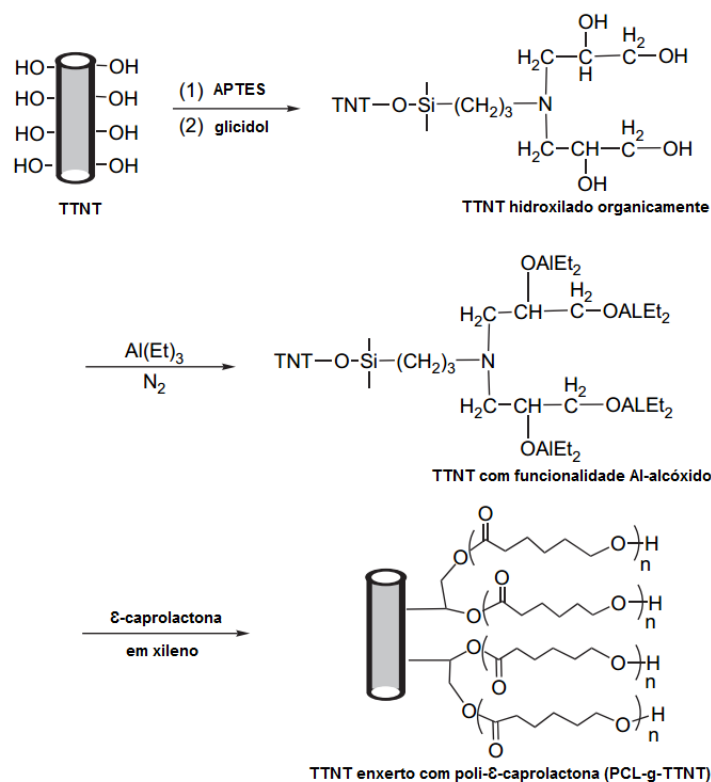


Figura 2.12- Ilustração esquemática da preparação de nanocompósitos PCL-g-TTNT [29].

Niu, H. & Cai, Y. [46] modificaram a superfície de TTNTs com octadeciltrimetoxisilano (que fornece grupos C_{18}) e aminopropiltrimetoxisilano (que provê grupos NH_2), simultaneamente. O objetivo foi obter um material adsorvente $\text{C}_{18}/\text{NH}_2$ -TTNT, que apresentasse uma apropriada dispersão em água e uma melhor acessibilidade aos analitos polares. Espectros de infravermelho demonstraram a presença de bandas Si-O-H e Si-O-Si, próprias de estruturas funcionalizadas. Devido ao efeito cooperativo dos grupos alquil e amino ligados aos hidroxilos superficiais dos TTNTs, os nanotubos funcionalizados exibiram uma excelente afinidade seletiva a analitos aniônicos, anfotéricos e catiônicos, ajustando o pH da solução a ácido, neutro ou em condições alcalinas, respectivamente. Estes TTNTs também mostraram uma capacidade de adsorção de sulfonato de perfluoro-octano maior que o carbono ativado e que resinas de troca aniônica.

Sović et al. [47] modificaram a superfície de TTNTs com 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) e posteriormente utilizaram os nanotubos funcionalizados como suporte para a imobilização covalente da enzima peroxidase

do rábano silvestre (HRP, por suas siglas em inglês), que catalisa a oxidação eletrônica de uma variedade de substratos orgânicos. Espectros de infravermelho mostraram a vibração da ligação Si-O-Ti, resultado que permitiu verificar a formação da ligação covalente entre o APTMS e os TTNTs. Este trabalho também demonstrou que os TTNTs podem ser considerados como um material versátil para a imobilização de enzimas, com um grande potencial de aplicação na fabricação de biosensores. Na Figura 2.13 se mostra uma representação esquemática da funcionalização de TTNTs com APTMS.

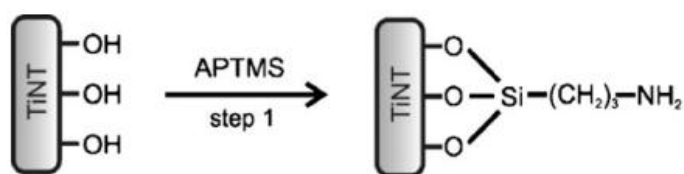


Figura 2.13- Esquema da funcionalização de TTNTs com APTMS [47].

Song et al. [48] funcionalizaram TTNTs com APTMS e posteriormente com di-isocianato de hexametileno (HDI), como passo prévio para a preparação de um revestimento de compósito com matriz poliuretano. O HDI possui grupos funcionais (O=C=N-) disponíveis para reagir com os grupos amida da matriz poliuretano durante a cura e formar redes tridimensionais através do revestimento, de forma que os nanotubos podem ser conectados covalentemente com a matriz poliuretano, como foi demonstrado neste trabalho. A modificação dos TTNTs melhorou a dispersão e a adesão interfacial com a matriz poliuretano. Um esquema da modificação superficial dos TTNTs com APTMS e HDI é apresentado na Figura 2.14.

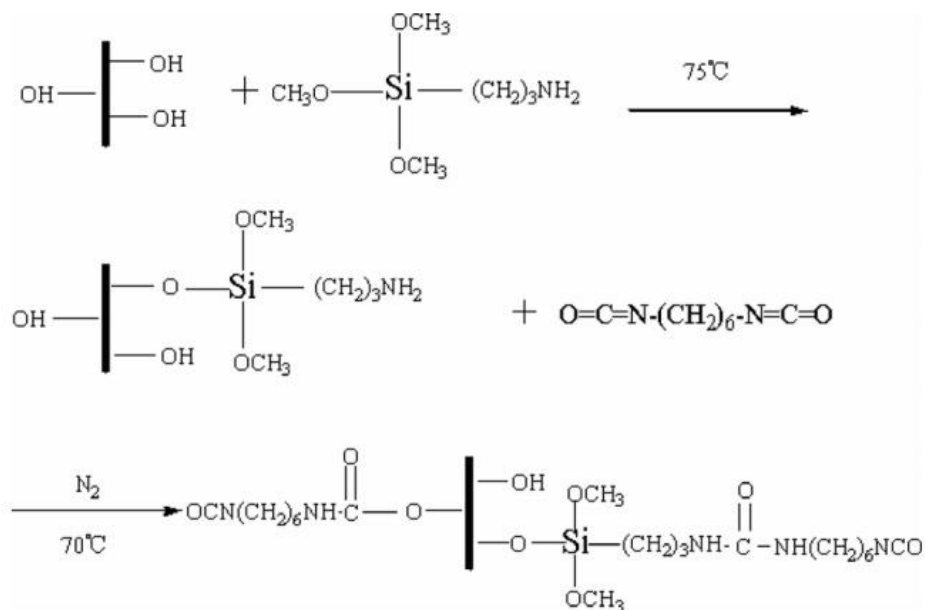


Figura 2.14- Funcionalização de TTNTs com APTMS e HDI.

Chunmei et al. [3] modificaram superficialmente TTNTs com *n*-octadeciltriclorosilano. Os autores demonstraram a formação de nanobastões após a funcionalização dos TTNTs. Porém, o mecanismo de silanização não foi analisado neste trabalho. Chao et al. [49] também modificaram TTNTs com o silano anterior e estudaram os efeitos do processo de silanização na microestrutura e características químicas dos TTNTs. Os autores concluíram que os TTNTs silanizados por esta via poderiam ser aplicados para a remoção absorviva de contaminantes orgânicos com uma ampla faixa de valores de solubilidade, devido a suas características anfífilas.

Outra funcionalização de TTNTs com APTMS foi realizada por Li et al. [50]. A silanização foi realizada em tolueno, com uma proporção em massa de silano/TTNTs de 1:1 e obtiveram uma densidade de grupos amino na superfície dos TTNTs de 5.19 mmol/g. Espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) confirmaram a existência de grupos amino na superfície dos TTNTs funcionalizados. Finalmente, os TTNTs silanizados foram introduzidos numa membrana de eletrólito polimérica para melhorar a compatibilidade interfacial com a resina e incrementar a condutividade de prótons da membrana em condições de baixa umidade relativa.

2.6.

Estudo de casos de nanocompósitos poliméricos fabricados com TTNTs e de nanocompósitos de matriz náilon-11

2.6.1.

Nanocompósitos poliméricos reforçados com TTNTs

Umek et al. [26] fabricaram por extrusão nanocompósitos de matriz poliestireno reforçados com 1% wt. de TTNTs. Também utilizaram nanofitas como reforço na mesma proporção. A dispersão dos TTNTs foi menos homogênea e foram observados agregados de nanotubos na matriz por microscopia eletrônica de varredura. Tanto TTNTs e nanofitas provocaram um leve decréscimo na tensão de escoamento. Porém, a deformação na ruptura mostrou um incremento somente no caso em que TTNTs foram utilizados como nanocargas. No caso do módulo de Young houve uma redução de 3.5% em relação ao poliestireno puro para os compósitos reforçados com TTNTs, enquanto os nanocompósitos produzidos com nanofitas mostraram um incremento de 1.5% nesta propriedade.

Byrne et al. [45] prepararam filmes finos de nanocompósitos de matriz poliestireno reforçados com TTNTs funcionalizados, com frações em volume na faixa de 0 a 2.0×10^{-4} . Houve um incremento no módulo de Young de 18% e um aumento superior a 30% na resistência à tensão quando foi utilizada uma fração volumétrica de nanotubos funcionalizados com aliltrióxido de silano de 0.000038.

Kralova et al. [51] fabricaram nanocompósitos de poliamida 6 reforçados com 5% wt. de TTNTs. Os autores realizaram três tipos de secagem dos TTNTs após o processo de lavagem: em ar na temperatura ambiente, em vácuo a 60 °C e liofilização, para analisar a influência do tipo de secagem na morfologia e estrutura cristalina dos TTNTs. Os TTNTs que foram secos mediante liofilização exibiram mais baixa aglomeração e maior razão de aspecto após a secagem, razões pelas quais foram utilizados na fabricação de compósitos com poliamida 6 por meio de extrusão-injeção. Estes nanocompósitos exibiram um incremento de 35% no módulo de elasticidade quando comparados com a matriz pura, incremento que foi relevante ao considerar que os TTNT não foram modificados superficialmente. Os autores sugeriram que um tratamento de modificação

superficial dos TTNTs poderia melhorar ainda mais as propriedades mecânicas do compósito.

Outros nanocompósitos têm sido fabricados com TTNTs, mas com aplicações não estruturais. Matrizes poliméricas como polianilina, quitosana, Naftion, polimetilmetacrilato, têm sido utilizadas em diversas aplicações [52-55].

2.6.2. Nanocompósitos de matriz náilon-11

A Tabela 2.1 resume as principais características de alguns nanocompósitos fabricados com matriz náilon-11 reforçados com diversas nanocargas.

Tabela 2.1- Nanocompósitos fabricados com matriz náilon-11.

Referência	Reforço	Método de fabricação e resultados relevantes
Liu et al. [2]	Nanoargilas	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricação por extrusão e moldagem por compressão. - Estabilidade térmica dos nanocompósitos melhorada para teores de argila menores a 4 %wt. Módulo de elasticidade e tensão no escoamento superiores que os do náilon-11 puro.
Zhang et al. [3]	Nanoargilas	<ul style="list-style-type: none"> - Modificação prévia das argilas com ácido aminoundecanoico. - Fabricação por polimerização <i>in situ</i>. - A presença das argilas incrementou a temperatura de cristalização e estabilidade térmica dos nanocompósitos.
Huang et al. [4]	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricação por extrusão - A incorporação de nanotubos melhorou a estabilidade térmica e incrementou o módulo de armazenamento.
Fornes e Paul [5]	Argila montmorilonita	<ul style="list-style-type: none"> - Modificação orgânica da argila com sal quaternária de amônio. - Fabricação por extrusão/injeção - Incremento no módulo de elasticidade e tensão no escoamento, com decréscimo da deformação na ruptura.

Por outro lado, nanocompósitos de matriz náilon-11 preparados com outras nanocargas também têm sido citados na literatura, mas para aplicações não estruturais. Titanato de bário foi incorporado em uma matriz náilon-11 para estudar o comportamento piezoelétrico do novo material obtido [56]. Nanocompósitos de nanotubos de carbono de parede dupla e náilon-11 foram produzidos para avaliar a influência da incorporação destas nanocargas na condutividade elétrica [57].

2.7.

Considerações finais da revisão bibliográfica

Embora vários trabalhos sobre funcionalização de TTNTs com silanos tenham sido publicados, a silanização com APTES não foi estudada em profundidade, já que os autores fizeram uso desta modificação superficial como um passo intermediário para outras reações químicas, dependendo da aplicação.

Além disso, nenhum estudo sobre funcionalização de TTNTs com distinto teor de sódio inicial, para observar as diferenças entre ambos os tipos de nanotubos após a funcionalização química, foi encontrado.

O meio de reação também constitui uma variável importante na funcionalização química, pois para silanos hidrolisáveis como o APTES, a quantidade de água presente no solvente influencia no grau de hidrólise e, portanto, na quantidade de silano enxerta na superfície dos TTNTs. Por isso, torna-se importante estudar este efeito.

Por outro lado, é importante estabelecer a influência do teor de sódio dos TTNTs nas propriedades mecânicas, térmicas e microestruturais dos nanocompósitos e como os nanotubos funcionalizados influenciam nelas. Assim sendo, em relação à temperatura de degradação se esperaria que a maior estabilidade térmica dos TTNTs/H tivesse um efeito positivo no nanocompósito. Porém, resulta difícil prever o efeito do teor de sódio dos TTNTs nas propriedades mecânicas e microestruturais dos nanocompósitos. Por esta razão, precisa-se aprofundar este tema, visto que esta abordagem não foi encontrada na literatura. Aliás, para uma aplicação futura dos nanocompósitos na escala industrial é muito necessário verificar se o teor de sódio dos TTNTs influencia

significativamente as propriedades do nanocompósito, já que se não for o caso, a etapa de lavagem ácida poderia ser suprimida, o que representaria uma economia de tempo e reagentes no processo.

Também é importante o conhecimento das propriedades dos nanocompósitos fabricados com TTNTs funcionalizados para futuras aplicações, principalmente na indústria do petróleo.

Deste modo, as questões levantadas constituem a principal motivação para a realização do presente trabalho e por sua vez, agregam a parte de inovação a esta pesquisa.