

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1. Síntese dos TTNTs de partida

Os TTNTs de partida com estrutura de trititanatos foram produzidos por síntese hidrotérmica alcalina levando em consideração o procedimento descrito por Morgado et al. [6]. Foi utilizado como precursor  $\text{TiO}_2$  anatásio em pó, marca Vetec. Os outros reagentes empregados na produção dos TTNTs também foram da marca anterior.

A síntese foi realizada em um reator Berghof, equipado com recipiente interior de teflon, resistência elétrica, controle de temperatura, pressão e agitação mecânica. Foram dispersos 8.75 g do precursor em 350 mL de uma solução de NaOH 10 M, mantendo uma relação sólido/líquido de 2.5% e um fator de preenchimento do vaso de teflon de 0.70. O reator foi fechado, aquecido até uma temperatura de 120 °C e a mistura de reação mantida em agitação nestas condições durante 24 h a uma velocidade de 320 rpm. Seis bateladas foram preparadas a fim de coletar suficiente quantidade de material para este trabalho. Na Figura 4.1 se mostra o reator utilizado na produção dos TTNTs.

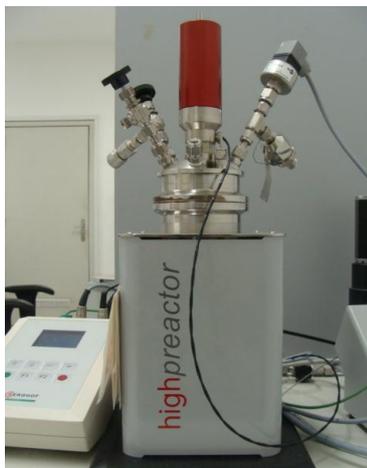


Figura 4.1- Reator Berghof utilizado na produção dos TTNTs de partida.

O material precipitado foi retirado do reator e submetido a uma lavagem posterior. Para isso, foi depositado em 1 L de água destilada, agitado magneticamente durante 30 min e depois foi decantado para trocar novamente a água. Este procedimento foi repetido várias vezes até atingir um pH do material decantado de aproximadamente 10.5. Finalmente o material foi separado em duas partes: uma que foi filtrada diretamente em um funil de Buchner acoplado a uma bomba de vácuo e outra parte que foi lavada com HCl. A lavagem ácida foi realizada colocando o material decantado em 300 mL de água sob agitação magnética e o pH foi ajustado até um valor de 1.5 com a adição de uma solução de HCl 1M. Posteriormente, o volume da solução foi ajustado a 600 mL e novas adições de HCl foram feitas para manter o valor do pH. A suspensão foi agitada por mais 1 h, tempo após do qual o pH foi novamente regulado. Este material também foi filtrado ao vácuo.

Desta maneira, foram produzidos dois tipos de TTNTs:

- TTNTs/H: com alto teor de sódio, quando o material decantado foi lavado somente com água destilada até um pH de aproximadamente 10.5.
- TTNTs/L: com baixo teor de sódio, quando o material decantado foi lavado com HCl até atingir um pH 1.5.

Finalmente ambos os nanotubos foram secos com ar circulante a 120 °C durante 12 h em uma estufa Labconte, modelo 440-D.

## **4.2. Funcionalização de TTNTs**

Os TTNTs foram funcionalizados com APTES, de pureza  $\geq 98\%$ , fornecido pela Sigma Aldrich.

Foram utilizados dois solventes diferentes como meio de reação: uma solução solvente orgânico/água e água, com o intuito de avaliar a influência do meio de reação na quantidade de silano enxertada na superfície dos dois tipos de TTNTs produzidos. As silanizações em ambos os solventes foram feitas com base nos protocolos de funcionalização descritos por Hermanson [33] e incluindo um tratamento dos TTNTs com ultrassom [12, 45, 58] e em um dispersor mecânico, visando à redução do tamanho inicial dos aglomerados dos TTNTs de partida.

#### 4.2.1. Cálculo da quantidade de APTES

A quantidade de APTES utilizada na funcionalização dos TTNTs foi obtida aplicando a eq. (4.1). Esta equação permite calcular a quantidade de silano necessária para obter uma camada monomolecular na superfície das cargas a serem funcionalizadas, que resultaria em uma ótima adesão à matriz polimérica [59] e foi utilizada como uma primeira aproximação para ter um ponto de partida teórico, mesmo quando a silanização de APTES pelo método da hidrólise pode formar multicamadas no substrato.

$$X = \left(\frac{A}{w}\right) f \quad (4.1)$$

onde:

$X$ : quantidade de silano necessária para obter uma camada monomolecular na superfície da carga [g].

$f$ : quantidade de carga a ser funcionalizada [g]

$A$ : área superficial específica da carga [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]

$w$ : área específica de molhabilidade do silano [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]

Os valores de área superficial específica dos TTNTs/H e TTNTs/L foram obtidos por adsorção de nitrogênio aplicando a equação clássica de Brunauer - Emmett - Teller (BET). As condições desta análise são apresentadas na seção 4.3.6 e os resultados na seção 5.2.

Considerando uma área específica de molhabilidade do APTES de  $353 \text{ m}^2/\text{g}$  [38] e aplicando a equação anterior, se obtiveram as quantidades de silano necessárias para funcionalizar 1 g de TTNTs, que são mostradas na Tabela 4.1. O valor de %APTES apresentado corresponde à porcentagem em peso silano/TTNTs e o volume de APTES foi calculado a partir de um valor de densidade de  $0.946 \text{ g/mL}$  obtido no catálogo da Sigma Aldrich.

Tabela 4.1- Quantidades de APTES utilizadas na funcionalização dos TTNTs.

Tipo de TTNTs	f[g]	X[g]	%APTES (wt)	V <sub>APTES</sub> (mL)
TTNTs/H	1	0.634	63.4%	0.670
TTNTs/L	1	0.805	80.5%	0.850

#### 4.2.2.

#### Funcionalização em meio de reação solvente orgânico/água

O solvente utilizado nesta funcionalização foi etanol absoluto, de marca Merk. A metodologia de funcionalização é descrita a seguir. Foi pesado 1 g de TTNT previamente triturado em almofariz de ágata e colocado em uma solução de etanol/água de concentração 95/5 v/v. O volume da solução anterior foi calculado com base na quantidade de APTES determinada com a eq. (4.1), para obter uma concentração final de silano de 2% v/v. Na Tabela 4.2 se apresenta o volume do meio de reação utilizado na silanização de 1g de TTNTs.

Tabela 4.2- Volume do meio de reação por grama de TTNTs.

Tipo de TTNTs	V <sub>APTES</sub> (mL)	V <sub>Meio de reação</sub> (mL)
TTNTs/H	0.670	32.8
TTNTs/L	0.850	41.7

Após os TTNTs terem sido adicionados no meio de reação, a suspensão formada foi agitada magneticamente durante 10 min. O pH foi medido e ajustado na faixa de 4.5-5.5. No caso dos TTNTs/H o ajuste foi feito pela adição de ácido acético, enquanto que para o caso dos TTNTs/L o pH foi ajustado com uma solução de NaOH 1M. Em seguida, a suspensão foi colocada em um banho de ultrassom da marca Unique, modelo USC-1450A durante 1 h e novamente o pH foi ajustado.

Posteriormente, o APTES foi adicionado gota a gota e a suspensão foi agitada com um dispersor Ultra Turrax Ika, modelo T25 por 2 h. A velocidade de rotação do motor foi de 5000 min<sup>-1</sup>. A suspensão anterior de aspecto leitoso colocada em ultrassom por mais 1h e purificada por vários ciclos de centrifugação e dispersão do sedimento em uma solução etanol absoluto/água 95/5 v/v. Finalmente, a suspensão foi filtrada ao vácuo e o filtrado foi seco a 110 °C por 2 h em estufa com circulação de ar. Os TTNTs funcionalizados foram triturados em almofariz de ágata e armazenados em um dessecador para sua posterior caracterização.

A seguir na Figura 4.2 é apresentado um esquema da metodologia utilizada para a funcionalização dos TTNTs em meio de reação etanol/água.

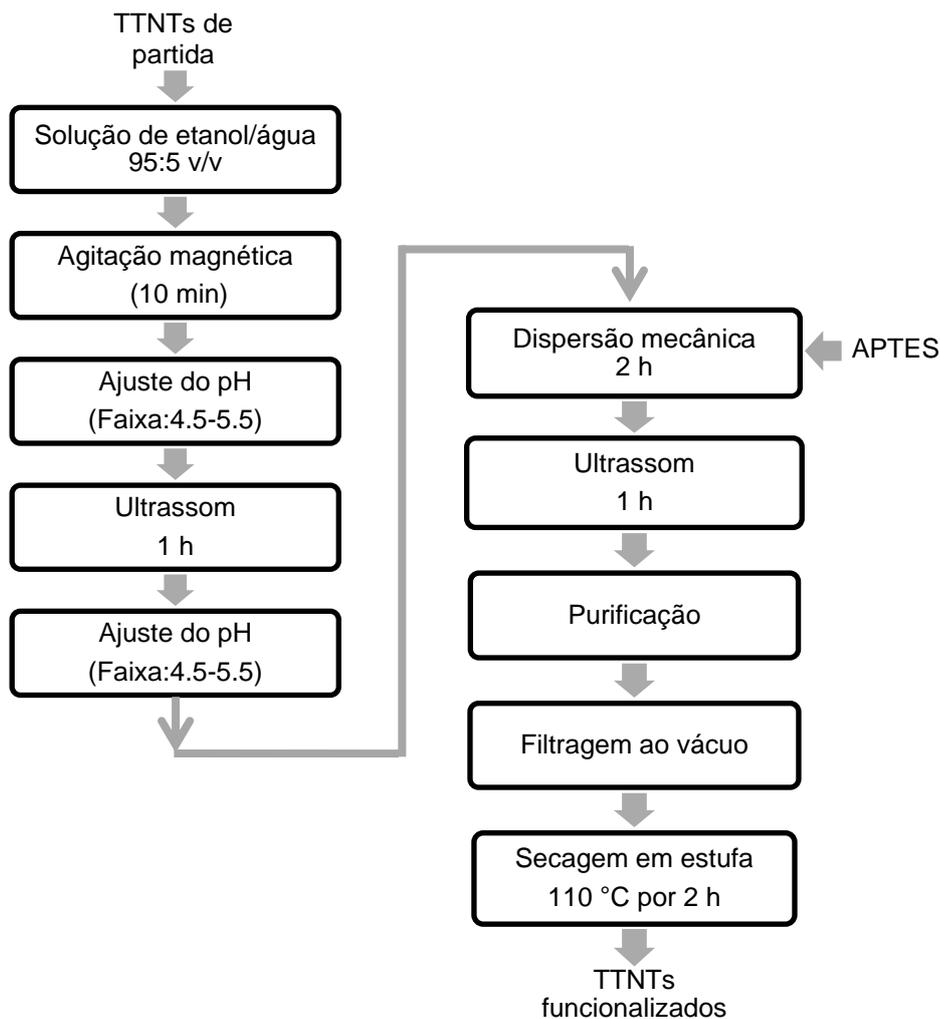


Figura 4.2- Metodologia de funcionalização dos TTNTs em meio de reação etanol/água.

#### 4.2.3. Funcionalização em meio de reação aquoso

A metodologia utilizada para esta funcionalização foi a mesma descrita para a silanização dos TTNTs em meio de reação etanol/água, mudando unicamente o solvente orgânico por água. A purificação dos TTNTs após a silanização foi feita também com água. A Figura 4.3 ilustra as etapas relevantes da funcionalização.

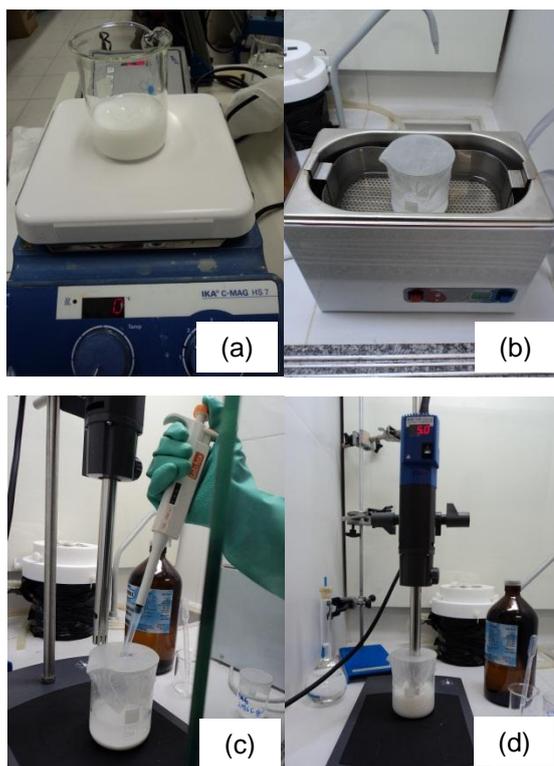


Figura 4.3- Funcionalização dos TTNTs em meio de reação aquoso. (a) Agitação magnética; (b) Ultrassom; (c) Adição do silano; (d) Dispersão mecânica.

#### 4.2.4. Amostras funcionalizadas

Foram produzidas quatro amostras funcionalizadas, já que para cada tipo de nanotubo (TTNTs/H e TTNTs/L) foram utilizados dois solventes. As amostras foram identificadas com os nomes apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Identificação das amostras funcionalizadas.

Amostra	Tipo de nanotubo	Meio de reação	%APTES inicial (wt)
F1	TTNTs/H	Etanol/água (95:5 v/v)	63.4
F2	TTNTs/L	Etanol/água (95:5 v/v)	80.5
F3	TTNTs/H	Água	63.4
F4	TTNTs/L	Água	80.5

Das amostras funcionalizadas foram selecionadas duas: uma para os TTNTs/H e outra para os TTNTs/L. Estas duas amostras foram produzidas em quantidades maiores a fim de utilizá-las como reforço da matriz náilon-11. O

critério de escolha das amostras anteriores foi baseado nos resultados do teor de carbono e nitrogênio obtidos por análise elementar de CHN dos TTNTs funcionalizados.

### **4.3.**

#### **Caracterização de TTNTs de partida e funcionalizados**

##### **4.3.1.**

##### **Fotometria de chama**

O teor de sódio dos TTNTs/H e TTNTs/L de partida foi quantificado pela técnica de fotometria de chama em base seca. As amostras em pó foram dissolvidas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, diluídas para a faixa apropriada de calibração e analisadas utilizando um espectrômetro Micronal B462.

##### **4.3.2.**

##### **Difração de raios X (DRX)**

A formação dos TTNTs foi verificada por DRX, pelo método do pó. Para isso, foi utilizado um difratômetro Siemens, modelo D5000 Kristalloflex, operando com radiação CuK $\alpha$  a 40kV e 35mA, varrendo 2 $\theta$  na faixa de 5 a 80° a uma taxa de 0.1°/min, passo de 0.02° e tempo de aquisição de 12s. O precursor também foi caracterizado por esta técnica a fim de verificar a presença da fase cristalina indicada pelo fornecedor.

##### **4.3.3.**

##### **Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A formação dos TTNTs foi também conferida por MET. As amostras foram previamente dispersas em álcool isopropílico com ajuda de ultrassom por 45 min. Duas gotas desta dispersão foram depositadas sobre uma grade de cobre, recoberta de um filme furado de carbono. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão, JEOL 2010, equipado com uma câmera CCD da Gatan, operando numa voltagem de 200 kV. Esta técnica também permitiu observar a morfologia dos TTNTs após a funcionalização.

#### **4.3.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Esta técnica de caracterização permite identificar a formação da ligação covalente Ti-O-Si que deve aparecer na região do espectro do infravermelho após a silanização dos TTNTs, assim como a presença de outras bandas relacionadas aos grupos funcionais orgânicos do APTES. Desta maneira, é possível demonstrar se o silano foi enxertado com sucesso na superfície dos TTNTs. Com este objetivo, os espectros de FTIR dos TTNTs de partida e funcionalizados foram obtidos num equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 16 scans. As amostras secas a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 12 h foram misturadas com pó fino de KBr (previamente seco nas mesmas condições) e moídas em almofariz de ágata. A mistura foi prensada obtendo-se a pastilha que foi levada imediatamente ao porta-amostras para aquisição dos espectros. Foi investigada a faixa do espectro compreendida entre  $500$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à região do infravermelho médio.

#### **4.3.5. Análise elementar de CHN**

Esta análise permite calcular a quantidade de silano enxertada na superfície dos TTNTs, pois indica a porcentagem em peso de carbono, hidrogênio e nitrogênio contida nas amostras. Foi utilizado um equipamento Flash EA 1112, séries CHNS-O da marca Thermo Electron Corporation. A análise foi realizada de acordo com as especificações da norma ASTM 5291. A amostra foi submetida à combustão controlada, seguida imediatamente de oxidação catalítica e redução. Os gases produzidos durante o primeiro passo foram separados por cromatografia gasosa e depois passaram através de um detector de condutividade térmica, que para cada gás de combustão gera um sinal elétrico proporcional a quantidade total de gás existente, dando como resultado a porcentagem elementar.

#### **4.3.6. Medições de área superficial específica**

Após a funcionalização, existe uma mudança na área superficial específica devido à formação de uma camada de silano na superfície do substrato

modificado. Estabelecer a influência da funcionalização nesta propriedade textural é importante, já que precisamente os TTNTs são muito promissores no campo dos nanocompósitos por sua elevada área superficial, o qual sugeriria uma maior área de contato com a matriz polimérica. Deste modo, a área superficial específica das amostras foi medida por adsorção de N<sub>2</sub> a -196°C em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020 aplicando a equação clássica de BET. Na realização da análise foram utilizadas massas de amostra de aproximadamente 300 mg. As amostras foram pré-tratadas a 120 °C sob vácuo. Os TTNTs de partida também foram caracterizados por esta técnica.

#### **4.3.7. Análise termogravimétrica (TGA)**

A quantidade de silano enxerta na superfície dos TTNTs também foi determinada por TGA, a fim de comparar os valores obtidos com os da análise elementar de CHN. A análise foi realizada em uma termobalança Setaram, modelo Setsys. As amostras foram colocadas em cadinho de platina e depois no equipamento para serem analisadas na faixa de 25 a 800 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de 50 mL/min de ar seco.

#### **4.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O estudo da morfologia das amostras dos TTNTs de partida e funcionalizados na escala micrométrica foi realizado com um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6510L, operando no modo de elétrons secundários (SE) e com uma voltagem de aceleração de 20 kV. Foram obtidas imagens das amostras após terem sido dispersas em isopropanol com auxílio de ultrassom por 45 min, com o objetivo de reduzir o tamanho dos aglomerados. Foi depositada uma gota da dispersão num suporte de latão e colocada no porta-amostras do equipamento.

#### **4.3.9. Medição do potencial zeta**

As medidas de potencial zeta foram realizadas a fim de investigar as características da carga da superfície dos TTNTs de partida e de uma amostra funcionalizada com APTES.

A análise foi efetuada num equipamento ZetaSizer Nano-ZS da Malvern Instruments, equipado com célula eletroforética capilar e titulador automático. Neste instrumento, o potencial zeta é calculado a partir da mobilidade eletroforética das partículas efetivamente medida. As amostras foram preparadas dispersando 150 mg de pó em 100 mL de água deionizada. O potencial zeta foi medido conforme o pH da solução foi ajustado na faixa de 1-10 por meio da adição de uma solução de HCl 0.1 M e NaOH 0.1 M. O ponto isoelétrico (PIE) foi determinado a partir da curva de potencial zeta vs. pH e corresponde ao valor de pH para o qual o potencial zeta tem um valor de zero.

#### **4.4. Fabricação dos nanocompósitos**

##### **4.4.1. Características do náilon-11**

Na fabricação dos nanocompósitos foi utilizado como matriz o polímero náilon-11 Rilsan® PA G BESNO TL, fornecido pela empresa francesa Arkema. As propriedades gerais desta poliamida são apresentadas na Tabela 4.4.

Segundo as informações fornecidas pelo fabricante é recomendado um período de secagem de 4-8 h a 80-90 °C antes do processamento do material. As temperaturas mínima, recomendada e máxima de extrusão são 230, 250 e 280 °C, respectivamente.

Tabela 4.4- Propriedades gerais do náilon-11 Rilsan® PA G BESNO TL.

Propriedades gerais	Método	Unidade	Valores típicos
Densidade	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	1.02
Ponto de fusão	ISO 11357	°C	186
Dureza*	ISO 868	Shore D	76
- Instantânea			71
- Depois de 15 s			
Teste de tração*	ISO 527	MPa	39
- Tensão de escoamento		%	5
- Deformação de escoamento		MPa	57
- Tensão de ruptura		%	>200
- Deformação de ruptura			
Módulo de tensão	ISO 527	MPa	1280
Módulo de flexão	ISSO 178	MPa	1100

\* Amostras acondicionadas 15 dias, 23 °C, 50 % R.H.

#### 4.4.2. Condições de processamento

Os corpos de prova do náilon-11 puro e dos nanocompósitos reforçados com os nanotubos funcionalizados e sem funcionalizar foram fabricados em uma microextrusora de dupla rosca co-rotante DSC Xplore, modelo 5-08-20, de capacidade máxima 5 cm<sup>3</sup>. Também foi utilizada uma microinjetora DSC Xplore, modelo 4-11-10, com capacidade máxima de 5.5 cm<sup>3</sup> e equipada com um molde de aço inoxidável.

O procedimento de fabricação dos corpos de prova é descrito brevemente a seguir. O material é alimentado no funil da microextrusora e empurrado manualmente para dentro do barril da mesma, onde é aquecido, fundido e misturado pelo efeito de rotação das roscas durante um determinado tempo, após do qual é coletado na peça *Melt* da injetora. Esta peça também é aquecida e caracteriza-se por ser móvel. O operador a manipula para transportar o material desde a saída da microextrusora para a microinjetora. Neste último equipamento um pistão empurra o material que se encontra dentro do *Melt* para encher a cavidade do molde previamente aquecido. Finalmente o molde é retirado da injetora e o corpo de prova é removido. A Figura 4.4 ilustra as diferentes etapas de

fabricação dos corpos de prova. É importante mencionar que antes do processamento, o polímero foi seco a 80 °C durante 8 h em estufa com circulação de ar.

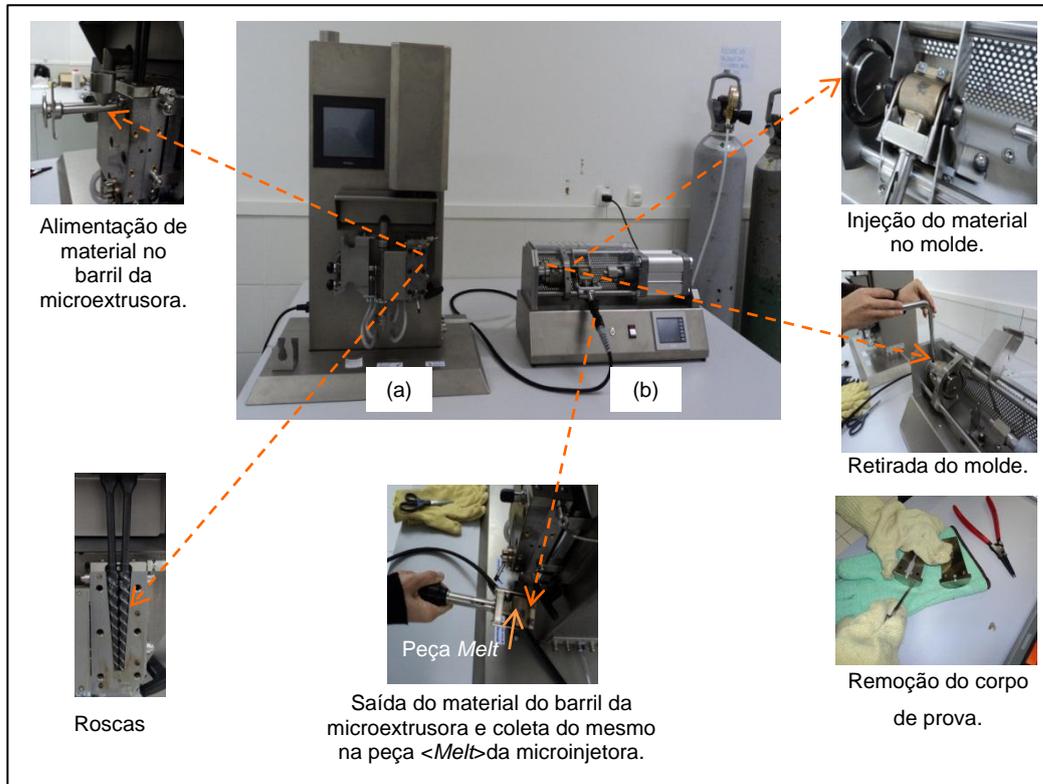


Figura 4.4- Fabricação dos corpos de prova (a) Etapas da microextrusão; (b) Etapas da microinjeção.

As condições de processamento da microextrusora foram dadas basicamente pelas temperaturas das três zonas de aquecimento do barril, a velocidade de rotação das roscas e o tempo de residência do material alimentado no barril.

Em relação à temperatura de extrusão, o barril do equipamento utilizado possui três zonas de aquecimento com controle da temperatura tanto na parte frontal como na parte posterior. Levando em consideração o critério de facilidade de processamento do material e o fato do náilon-11 ser muito viscoso no estado fundido, foram utilizadas as temperaturas de processamento indicadas na Figura 4.5, que se encontram dentro da faixa de temperaturas sugeridas pelo fabricante. Além disso, é mostrada a temperatura da parte da saída da extrusora que está em contato com a peça *Melt* da injetora.

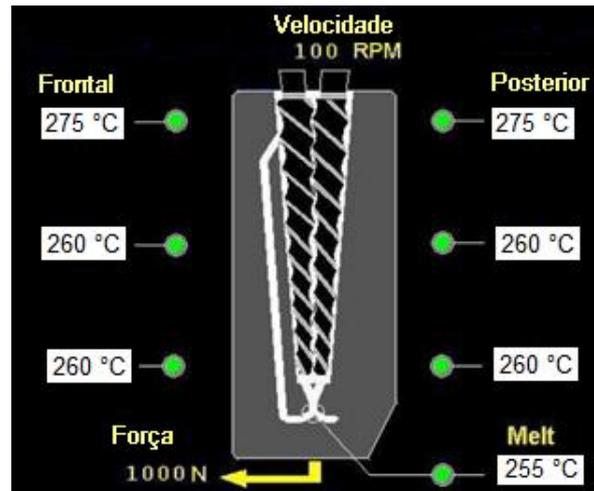


Figura 4.5- Temperaturas das distintas zonas da microextrusora utilizadas no processamento do náilon-11.

Foi utilizada uma velocidade de rotação das roscas de 100 rpm. O material foi alimentado continuamente até que o barril foi enchido com 5 cm<sup>3</sup> de material fundido. Esta quantidade de material permitiu a obtenção de dois corpos de prova por batelada. O tempo de residência do material dentro do barril foi de aproximadamente 4-6 min para cada batelada.

As condições de processamento na microinjetora foram definidas pela temperatura do *Melt* de 255 °C, uma temperatura do molde de 60 °C e um ciclo de injeção de três passos, cujas pressões e tempos (em bar e segundos, respectivamente) são mostrados na Figura 4.6.

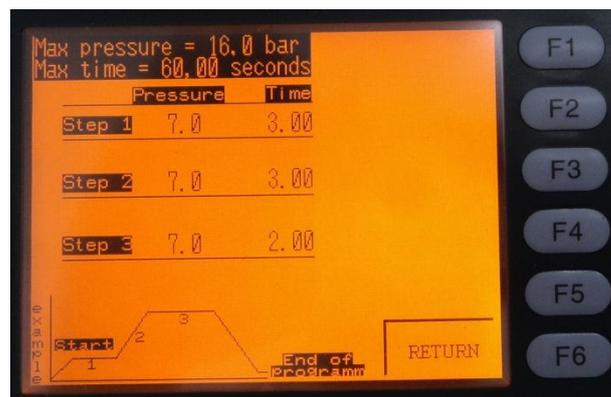


Figura 4.6- Ciclo de injeção utilizado na fabricação dos corpos de prova.

Os corpos de prova dos nanocompósitos reforçados com os TTNTs funcionalizados e sem tratamento foram produzidos utilizando porcentagens em peso de TTNTs de 0.5, 1.0 e 2.0 % wt.

## **4.5. Caracterização dos nanocompósitos**

### **4.5.1. Ensaio de tração**

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina de ensaio universal, modelo DL 3000, segundo a norma ASTM D638. A célula de carga utilizada foi de 1000 kgf e a velocidade de separação das garras de 20 mm/min. Este valor foi determinado a partir de ensaios preliminares que levaram a fratura dos corpos entre 30s e 5 min, de maneira que todas as amostras analisadas pudessem fraturar neste intervalo de tempo. As amostras foram acondicionadas a 23 °C e umidade relativa de 50% durante 48 h.

Foram realizadas três medições de largura e espessura com o auxílio de um paquímetro, das seções úteis de cada corpo de prova, para a determinação da área transversal para cálculo de tensão a partir de cada valor de força registrado pelo equipamento. O ensaio foi efetuado em um ambiente climatizado sob as mesmas condições ambientais de acondicionamento das amostras.

A curva tensão-deformação obtida a partir dos resultados do ensaio permitiu determinar a tensão de escoamento, tensão na ruptura, deformação no escoamento, deformação na ruptura e módulo de elasticidade.

As dimensões do corpo de prova, tipo gravatinha, fabricado no molde da microinjetora podem ser verificados na Figura 4.7, e correspondem às especificadas na norma ASTM D638 para o caso de plásticos rígidos e semi-rígidos do Tipo V (quando a quantidade de material disponível é limitada para a avaliação).

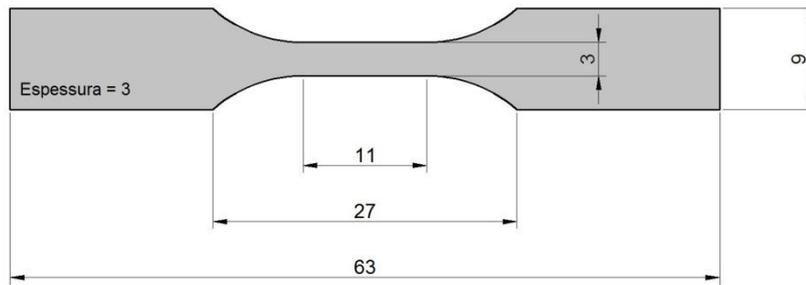


Figura 4.7- Dimensões em mm do corpo de prova fabricado na microinjetora.

#### 4.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície de fratura do náilon-11 puro e dos nanocompósitos reforçados com TTNTs funcionalizados e sem funcionalizar foi estudada por MEV, no equipamento mencionado anteriormente na seção 4.4.8, operado com voltagens de aceleração de 5 e 20 kV. Foi utilizado o modo elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) para observar detalhes morfológicos da fratura. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi empregada como uma ferramenta para realizar a identificação das cargas na matriz polimérica. Previamente à análise, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro para aumentar a condutividade elétrica e assim obter uma melhor definição de imagem.

#### 4.5.3. Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)

O nanocompósito que apresentou a maioria das propriedades mecânicas melhoradas foi caracterizado em um microscópio JEOL, modelo JSM 6701F, operando com voltagens de 4 e 10 kV. A superfície de fratura foi previamente recoberta com uma fina camada de ouro.

#### 4.5.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi realizada em um equipamento TA modelo Q500, na faixa de temperatura de 30 a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob

atmosfera de nitrogênio, com o intuito de verificar o perfil de degradação térmica das amostras.

#### **4.5.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Esta análise foi efetuada em um equipamento TA, modelo DSC Q 1000, sob fluxo de nitrogênio e uma vazão de 50 mL/min. A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 5 mg. O procedimento adotado para esta análise consistiu em um programa de aquecimento e resfriamento, cujas etapas se indicam a seguir:

- Aquecimento da amostra deste -80 °C até 280 °C a 20 °C/min.
- Permanência da amostra a 280 °C durante 1 min.
- Resfriamento rápido até - 80 °C.
- Novo aquecimento de -80 °C até 280 °C a uma taxa de 20 °C/min.
- Resfriamento de 280 °C até -80 °C a uma taxa de 10 °C/min.
- Novo aquecimento de -80 °C até 280 °C a uma taxa de 10 °C/min.

O primeiro aquecimento foi feito com o objetivo de eliminar a história térmica do material. O segundo aquecimento a 20 °C/min foi efetuado para identificar o valor da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e o último aquecimento a 10 °C/min para determinar a temperatura e entalpia de fusão.

#### **4.5.6. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Visando determinar o tipo de interação entre os TTNTs funcionalizados e o náilon-11 foram obtidos os espectros de FTIR dos nanocompósitos num equipamento PerkinElmer, modelo Spectrum 100, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 14 scans. Um acessório de refletância total atenuada (ATR) da marca Universal ATR Sampling Accessory foi acoplado ao espectrômetro. Os corpos de prova foram colocados no porta-amostras do acessório de ATR, após a superfície ter sido limpa com isopropanol. A análise foi realizada na faixa do espectro de 650-4000 cm<sup>-1</sup>.