

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1. Caracterização da titânia precursora

A titânia precursora foi inicialmente caracterizada por Difração de raios X.

Assim, na

Figura 5.1 é apresentado o difratograma do  $\text{TiO}_2$  a partir do qual foram sintetizados os TTNTs. Podem se observar os picos de difração que correspondem à fase cristalina anatásio.

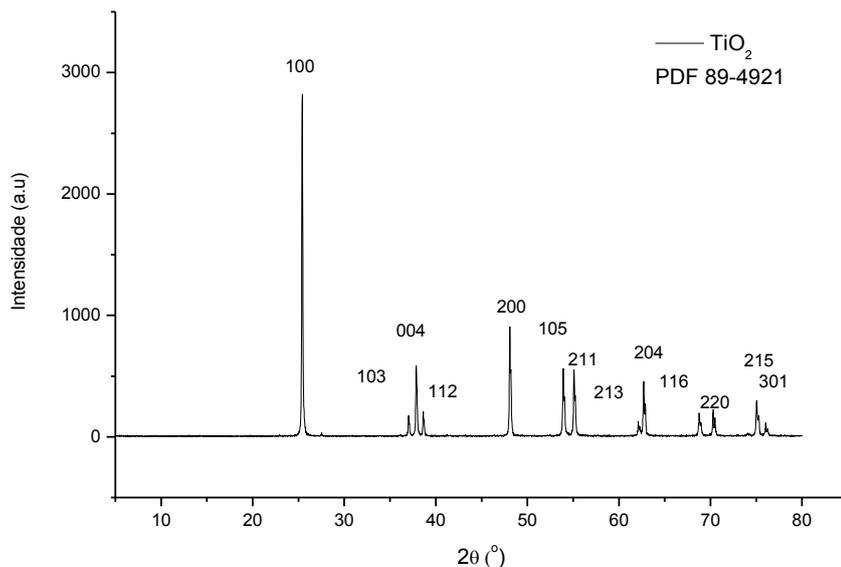


Figura 5.1- Difratograma da titânia de partida.

Também foi determinada a área superficial específica da titânia precursora por absorção de  $\text{N}_2$ , cujo valor foi de  $9.2876 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## 5.2. Síntese dos TTNTs de partida

A verificação da formação de TTNTs após a síntese hidrotérmica alcalina foi realizada por MET, DRX e medições da área superficial específica.

Na Figura 5.2 são apresentadas as micrografias de MET da amostra de TTNTs/H. Foi conferida a formação de nanotubos para as condições de síntese utilizadas. Entretanto, também foram identificados arranjos compactos de nanofitas. Assim, as análises de MET revelaram a presença de duas morfologias na amostra analisada.

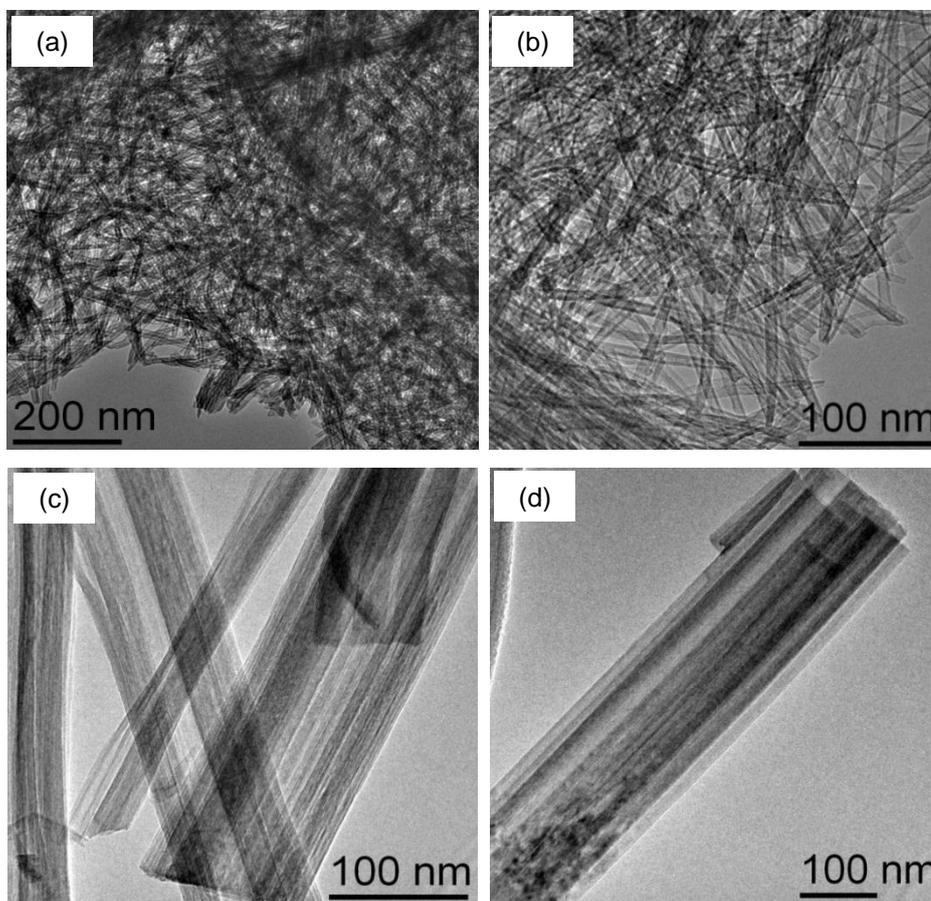


Figura 5.2- Imagens de MET da amostra de TTNTs/H: (a-b) Partes da amostra com morfologia nanotubular; (c-d) Partes de amostra com morfologia de nanofitas.

Na Figura 5.3 são mostradas as micrografias de MET da amostra de TTNTs/L. Neste caso também foi identificada a presença de nanotubos e nanofitas.

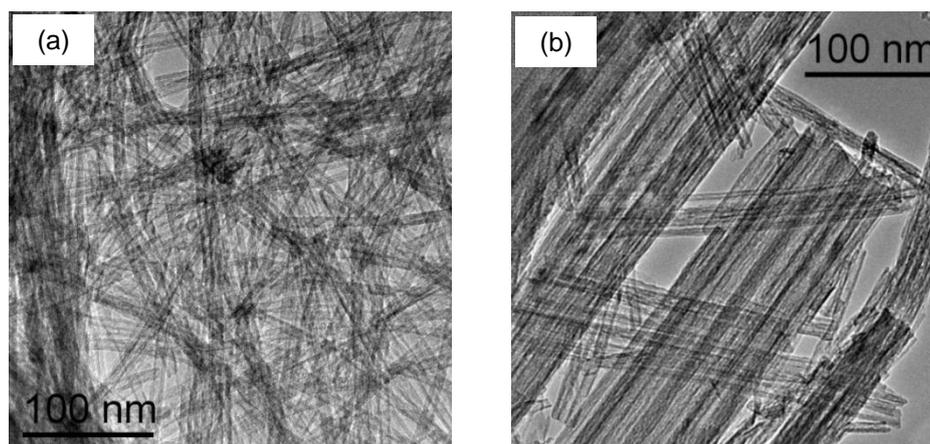


Figura 5.3- Imagens de MET da amostra de TTNTs/L: (a) Partes da amostra com morfologia nanotubular; (b) Partes de amostra com morfologia de nanofitas.

A formação destas duas nanoestruturas pode ser explicada levando em consideração o fato que, sob condições hidrotérmicas alcalinas as nanofolhas de titanato também podem ser convertidas em nanofitas em lugar de se enrolar em nanotubos. Isto usualmente pode ocorrer em temperaturas superiores a 170 °C ou quando é usado KOH em lugar de NaOH. Nestas condições, a concentração de Ti (IV) dissolvido é maior do que no caso da síntese de nanotubos. Um incremento na concentração local de Ti (IV) pode resultar em uma maior velocidade de crescimento das nanofolhas com um menor efeito na velocidade de enrolamento das mesmas. Neste caso, se a velocidade de cristalização é o suficientemente grande, a espessura das nanofolhas pode exceder um valor particular e elas podem chegar a ser tão rígidas para se dobrar antes do curvamento acontecer. Isto resulta na formação de nanofitas em lugar de nanotubos [7].

Com base na informação anterior, a formação de nanofitas nas amostras sintetizadas neste trabalho pode ser justificada ao considerar as condições de síntese no reator de teflon. Para um volume de preenchimento de 70% do reator, que implica a produção de nanotubos usando grande parte da capacidade do mesmo, o mecanismo de agitação utilizado pode ter levado à existência de regiões com diferentes concentrações de íon  $\text{Na}^{1+}$  no volume do reator. As regiões com maior concentração de sódio podem ter favorecido a dissolução de Ti (IV) nestes lugares, levando a um incremento local da concentração de Ti (IV), o qual pode ter conduzido à formação de nanofitas pelas razões antes mencionadas.

Devido ao fato da caracterização por MET utilizar uma quantidade de amostra pouco representativa, foi realizada a caracterização por DRX das amostras sintetizadas. Nas Figura 5.4 e Figura 5.5 são apresentados os difratogramas das amostras de TTNTs/H e TTNTs/L, respectivamente.

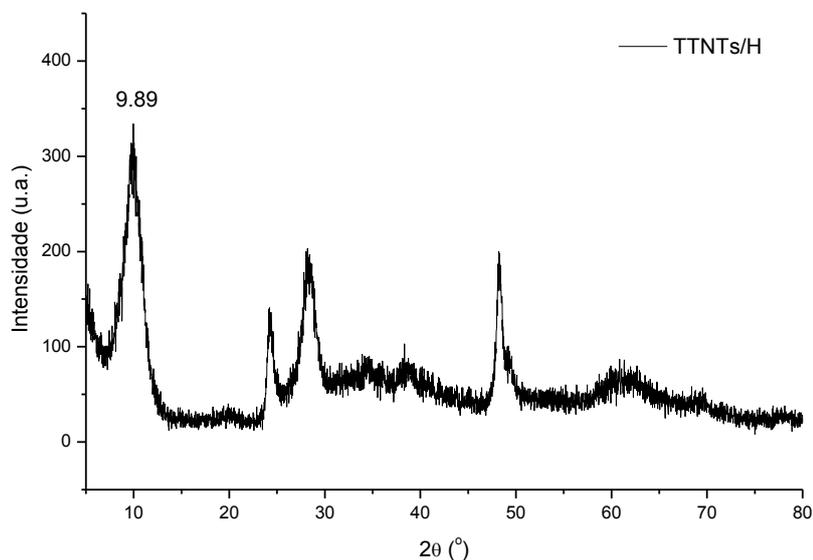


Figura 5.4- Difratograma de amostra de TTNTs/H.

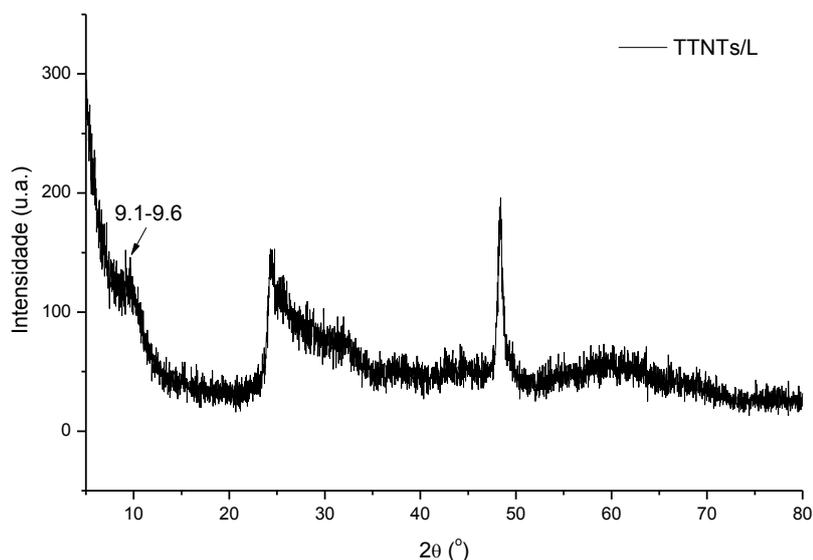


Figura 5.5- Difratograma de amostra de TTNTs/L.

Para efeitos de comparação dos difratogramas obtidos com os apresentados na literatura, é importante conhecer o teor de sódio presente nas amostras dos nanotubos produzidos. Os resultados da análise de fotometria de chama

apresentaram um valor de 8.45 e 0.24 % de Na para as amostras TTNTs/H e TTNTs/L, respectivamente. Deste modo, ao comparar ambos os difratogramas obtidos com os apresentados por Morgado [31], estes são muito parecidos com os difratogramas de TTNTs com teor de sódio de 9.5 e 0.3% para o caso de TTNTs sintetizados a partir de um precursor da marca Kemira. Portanto, pode se concluir que as amostras de TTNTs/H e TTNTs/L sintetizadas neste trabalho correspondem majoritariamente a nanotubos, como discutido a seguir.

Neste ponto, vale a pena analisar os difratogramas da Figura 5.4 e Figura 5.5 para identificar os picos que denotam a formação dos nanotubos. Em ambos os casos pode se observar o desaparecimento do pico principal da fase anatásio ( $2\theta=25,3^\circ$ ), o que significa que o precursor foi totalmente convertido. O pico em  $2\theta=9.89$  para os TTNTs/H e  $2\theta=9.1-9.6$  para os TTNTs/L, pode ser atribuído à distância interlamelar de titanatos lamelares do tipo  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  ( $A=H, Na$ ) [6]. A intensidade deste pico depende do teor de sódio, sendo maior para o caso dos TTNTs/H e levemente perceptível no caso dos TTNTs/L produzidos.

Morgado [31] mostrou que a intensidade dos picos vizinhos em  $2\theta=24,5^\circ$  e  $28,5^\circ$  é uma “impressão digital” confiável do grau de troca protônica a que os TTNTs foram submetidos. Desta maneira, a amostra de TTNTs/H apresentou dois picos intensos no difratograma para estes valores de  $2\theta$ , enquanto que para a amostra de TTNTs/L houve um decréscimo na intensidade destes picos além de não aparecerem definidos.

Por outro lado, é importante identificar as diferenças nos difratogramas de nanotubos e nanofitas. Difratogramas típicos do precursor  $TiO_2$  e de nanotubos e nanofitas foram obtidos por Morgan et al. [60]. Os autores mostraram que as nanofitas apresentam um incremento no número e agudeza dos picos das reflexões que correspondem a titanatos lamelares com rede monoclinica. Assim, pode se notar que nos difratogramas obtidos para as amostras de TTNTs/H e TTNTs/L sintetizadas no presente trabalho não foi possível identificar os picos característicos que correspondem às nanofitas, corroborando ainda mais a afirmação da presença majoritária de nanotubos.

As amostras sintetizadas de nanotubos também foram caracterizadas por medições da área superficial específica e os resultados obtidos são detalhados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Área superficial específica das amostras de TTNTs sintetizadas.

Tipo de TTNT	Área superficial específica [m <sup>2</sup> /g]
TTNTs/H	223,7238
TTNTs/L	283,1027

No caso dos nanotubos de titanatos o valor da área superficial específica está na faixa de 200-300 m<sup>2</sup>/g, dependendo do método de preparação e do teor de sódio [6, 7, 60]. Quanto menor o teor de sódio, maior a área superficial específica, como pode ser conferido com os resultados anteriores. Já no caso das nanofitas, a área superficial específica está entre 30-50 m<sup>2</sup>/g [60], o qual sugere que mesmo havendo a presença de nanofitas nas amostras analisadas (como mostrado nas análises de MET), a porcentagem delas é baixa para ter uma influência marcante na área superficial específica das amostras de nanotubos produzidas. Assim sendo, as amostras de TTNTs/H e TTNTs/L podem ser chamadas apropriadamente de “nanotubos”.

### 5.3.

#### Caracterização de TTNTs de partida e funcionalizados

##### 5.3.1.

##### Espectroscopia de FTIR

Os espectros de FTIR das amostras TTNTs/H e TTNTs/L são apresentados na

Figura 5.6. Pode se observar uma banda larga e intensa ao redor de 3400 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à vibração de estiramento do grupo –OH. A presença deste pico indica a existência de grupos hidroxilos e uma grande quantidade de moléculas de água na superfície e no espaço da intercamada [50, 61]. A banda em 1631 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a vibrações de deformação angular das moléculas de água [62].

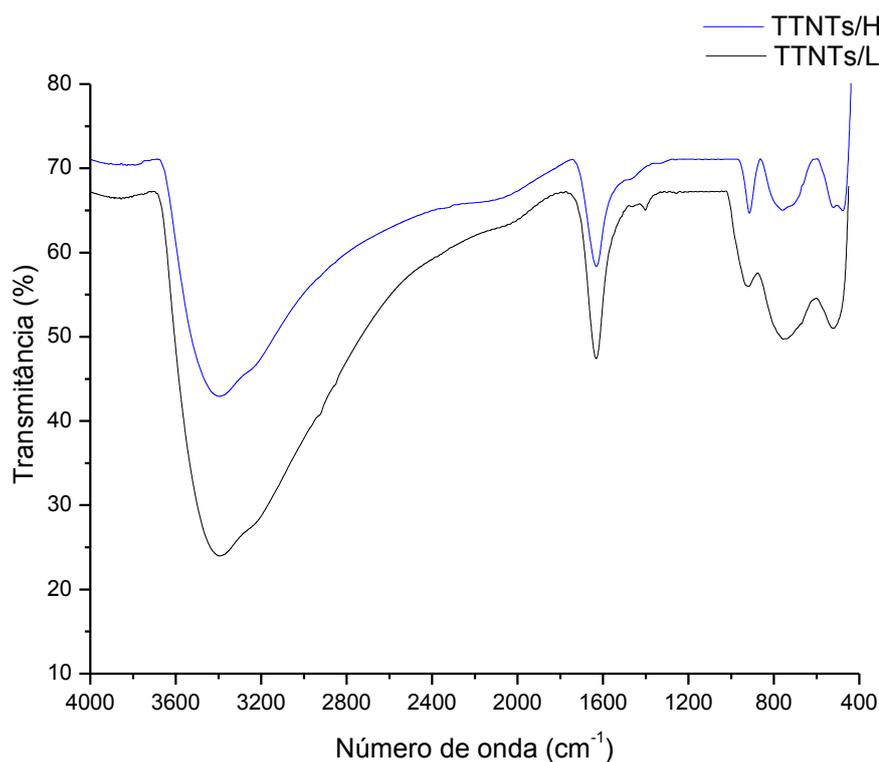


Figura 5.6- Espectros de FTIR de amostras de TTNTs/H e TTNTs/L.

Milanovic et al. [63] identificaram nos espectros de infravermelho de titanatos nanoestruturados uma banda ao redor de  $900\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a ligações de Ti-O (*nonbridging oxygen bonds*, por sua denominação em inglês) envolvendo modos de estiramento, as quais são um tipo de ligação terminal saindo a partir das paredes do nanotubo e que podem interagir diretamente com os cátions de  $\text{Na}^+$  para formar ligações de tipo Ti-O-Na. Ferreira et al. [64] indicaram a presença desta banda em  $897\text{ cm}^{-1}$ , enquanto Sun & Li [62] a identificaram em  $905\text{ cm}^{-1}$ . No presente trabalho esta banda apareceu em  $913\text{ cm}^{-1}$  para os TTNTs/H e em aproximadamente  $917\text{ cm}^{-1}$  para os TTNTs/L. Pode se observar que a banda se apresentou completamente definida para os TTNTs/H, enquanto que para os TTNTs/L apareceu com uma pequena intensidade. Isto poderia ser explicado pelo baixo teor de íons  $\text{Na}^+$  devido à troca protônica durante a lavagem com HCl no caso dos TTNTs/L [63].

As bandas características na faixa de  $450\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a diferentes tipos de vibrações Ti-O-Ti [61, 63]. Nos espectros das amostras analisadas apareceram duas bandas nesta região. Porém, a posição e formato delas são diferentes para cada tipo de nanotubo. Assim, o espectro dos TTNTs/H

permitiu identificar uma banda em aproximadamente  $754\text{ cm}^{-1}$  com um ombro em  $713\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em  $756\text{ cm}^{-1}$  para os TTNTs/L. Estas bandas podem estar relacionadas com vibrações das ligações  $\text{TiO}_4$  dos tetraedros, pois elas podem aparecer entre  $650\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  [65].

A amostra de TTNTs/H também apresentou uma banda em  $522\text{ cm}^{-1}$  e em  $477\text{ cm}^{-1}$  superpostas entre elas, enquanto os TTNTs/L exibiram uma única banda em  $515\text{ cm}^{-1}$ . O ombro em  $477\text{ cm}^{-1}$  poderia ser atribuído a vibrações Ti-O-Ti dos octaedros interconectados que são unidades rígidas responsáveis pela formação das paredes do nanotubo [64]. As bandas em  $522\text{ cm}^{-1}$  e  $515\text{ cm}^{-1}$  estão deslocadas, já que segundo Dmitry & Walsh [7] a banda se apresenta em  $501\text{ cm}^{-1}$  e também está relacionada com a vibração da rede cristalina de octaedros de  $\text{TiO}_6$ . Esta banda pode ser fortemente afetada pela incorporação de íons durante a troca iônica o qual permite justificar esta diferença nos espectros de TTNTs/H e TTNTs/L [7].

Após a funcionalização dos nanotubos com APTES obtiveram-se os espectros mostrados nas Figura 5.7 e Figura 5.8.

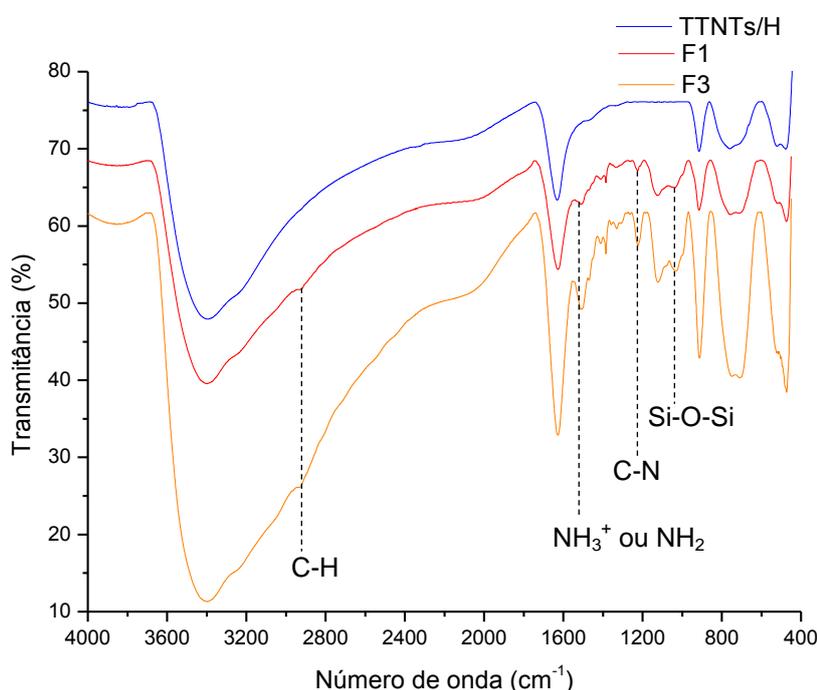


Figura 5.7- Espectros de FTIR de TTNTs/H e das amostras funcionalizadas F1 e F3.

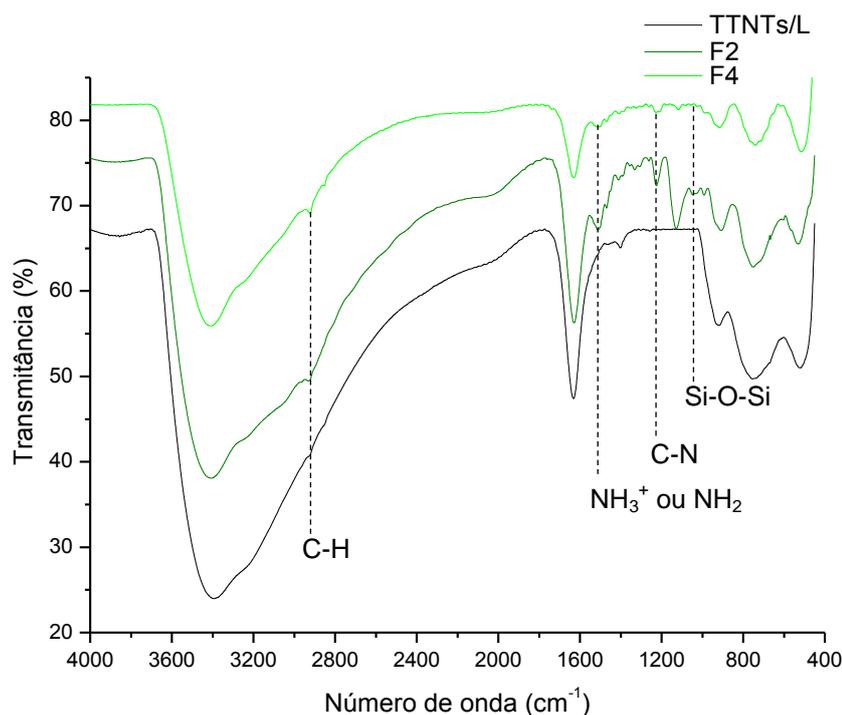


Figura 5.8- Espectros de FTIR de TTNTs/L e das amostras funcionalizadas F2 e F4.

Tanto os TTNTs/H e TTNTs/L apresentaram novas bandas nos espectros de FTIR como resultado da modificação superficial com o agente de acoplamento silano. Assim, é possível observar a aparição de bandas na faixa de 1300 - 1470 cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos modos de vibração CH<sub>2</sub> do fragmento 3-aminopropil [47]. As bandas que estão localizadas em aproximadamente 1510 cm<sup>-1</sup> correspondem aos grupos NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ou ligações NH<sub>2</sub> [28, 47, 66]. Vale a pena salientar que para o caso dos TTNTs/H funcionalizados, esta banda apresenta maior intensidade na amostra F3 quando comparada com a F1, o que sugere a presença de uma maior quantidade de grupos aminopropil na superfície dos nanotubos promovida quando o meio de reação foi água. Porém, para os TTNTs/L funcionalizados, a intensidade desta banda é maior na amostra F2 silanizada em uma solução etanol/água do que na amostra F4 modificada empregando água como meio de reação.

A vibração de estiramento do grupo C-N também foi identificada nos espectros das amostras funcionalizadas entre 1225-1260 cm<sup>-1</sup> [47]. A ligação Si-O-Si foi observada entre 1024-1046 cm<sup>-1</sup> indicando a reação de condensação entre grupos silanol [45, 67].

Também foi possível visualizar as bandas de vibração de estiramento assimétrica C-H (do grupo metileno  $-\text{CH}_2-$ ) em  $2853\text{ cm}^{-1}$  na amostra F4 [12, 66]. Na Tabela 5.2 se apresenta um resumo das novas bandas obtidas nos espectros de FTIR dos TTNTs funcionalizados.

Tabela 5.2- Novas bandas obtidas nos espectros de FTIR de TTNTs funcionalizados.

Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )				Designação
F1	F2	F3	F4	
2934	2930	2936	2922	Vibração de estiramento assimétrico C-H (grupo metileno) [29, 66].
1508	1511	1510	1508	Grupos $\text{NH}_3^+$ ou ligações $\text{NH}_2$ [28, 47, 66].
1260	1225	1223	1261	Estiramento C-N [47].
1038	1046	1030	1024	Ligação Si-O-Si [45, 67].

Uma banda de particular interesse é a que corresponde à ligação Ti-O-Si, que permite conferir a formação da ligação covalente entre a superfície dos TTNTs e as moléculas de APTES. Sović et al. [47] identificaram esta ligação como um ombro em  $945\text{ cm}^{-1}$  quando modificaram TTNTs com 3-aminopropiltrimetoxissilano, enquanto Byrne et al. a indicaram como uma banda de pequena intensidade em  $940\text{ cm}^{-1}$  para o caso da silanização de TTNTs com aliltriethoxissilano e *n*-propiltriethoxissilano. No caso das amostras funcionalizadas no presente trabalho não foi possível visualizar esta ligação diretamente no espectro. No entanto, foi observada uma assimetria na banda que apareceu entre  $907-915\text{ cm}^{-1}$ , o qual sugere que essas bandas são o resultado de duas que foram superpostas em uma única. A fim de apreciar a ligação Ti-O-Si foi feita a deconvolução das bandas na região do espectro de  $800-1000\text{ cm}^{-1}$ , utilizando o próprio software do espectrômetro de FTIR (PerkinElmer Spectrum). Os resultados dos espectros deconvoluídos das amostras funcionalizadas são mostrados na Figura 5.9.

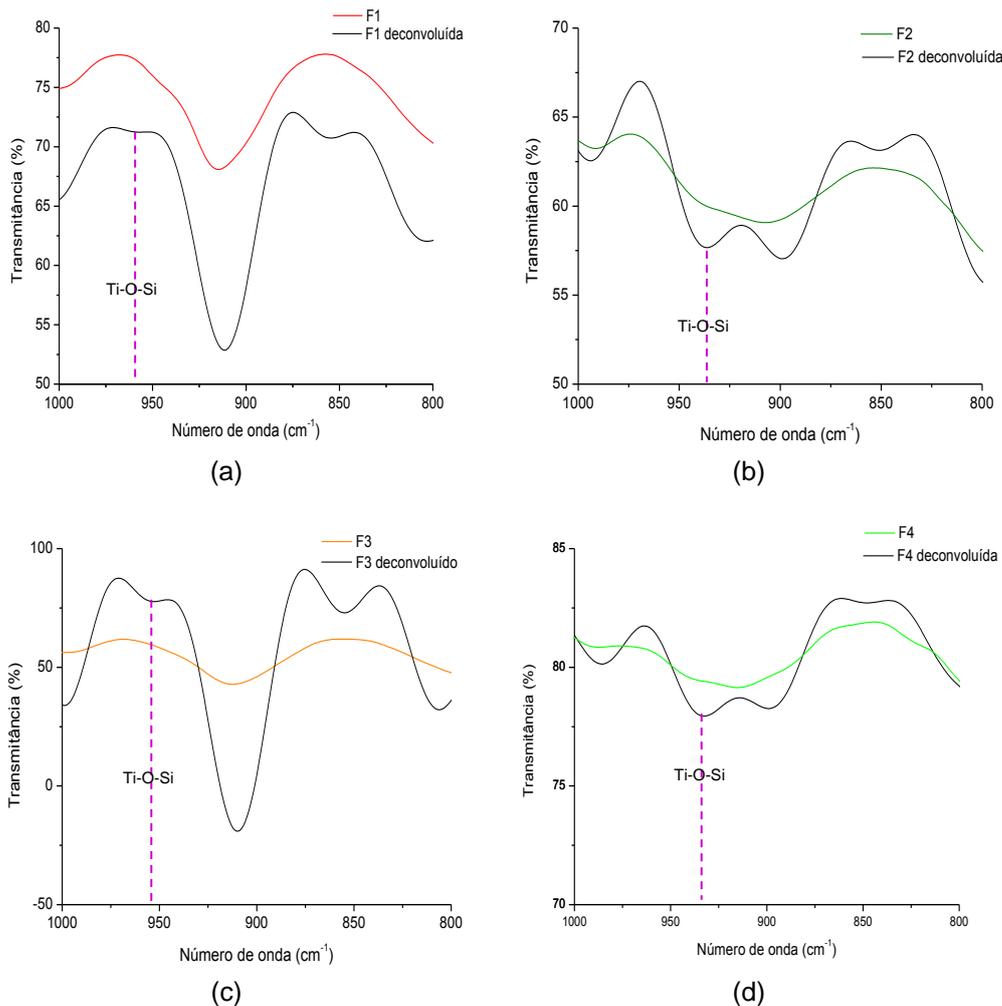


Figura 5.9- Espectros de FTIR das amostras funcionalizadas após deconvolução de bandas na faixa de 800-1000 cm<sup>-1</sup> (a)F1; (b)F2; (c)F3; (d)F4.

O número de onda da ligação Ti-O-Si é detalhado na Tabela 5.3 para cada amostra funcionalizada e por sua vez, o número de onda da ligação Ti-O (nonbridging oxygen bonds) após a modificação dos nanotubos. Pode se inferir a influência da química dos nanotubos (teor de sódio) na ligação Ti-O-Si. Deste modo, para o caso dos TTNTs/H funcionalizados, a banda da ligação estudada aparece em 953 cm<sup>-1</sup> e 956 cm<sup>-1</sup> para F1 e F3, respectivamente. Os TTNTs/L funcionalizados apresentam esta ligação em 936 cm<sup>-1</sup> para F2 e 933 cm<sup>-1</sup> para F4. Em ambos os tipos de nanotubos, houve um deslocamento da banda da ligação Ti-O (nonbridging oxygen bonds) desde 913 cm<sup>-1</sup> para 910 cm<sup>-1</sup> nos TTNTs/H, enquanto que para os TTNTs/L foi de 917 cm<sup>-1</sup> para 898 cm<sup>-1</sup>.

Tabela 5.3- Número de onda da ligação Ti-O-Si nas amostras funcionalizadas e da ligação Ti-O (nonbridging oxygen bonds).

Amostra	Número de onda da ligação Ti-O-Si (cm <sup>-1</sup> )	Novo número de onda da ligação Ti-O (nonbridging oxygen bonds) (cm <sup>-1</sup> )
F1	956	911
F2	936	898
F3	953	910
F4	933	897

É importante mencionar que após a funcionalização foram conservadas as diferenças das bandas características dos espectros entre 400-700 cm<sup>-1</sup> que distinguem os TTNTs/H dos TTNTs/L (Vide Figura 5.7 e Figura 5.8). Entretanto, os espectros das amostras F1 e F3 exibiram uma banda mais proeminente em 472 cm<sup>-1</sup> que a análoga aos TTNTs/H de partida. Aliás, o ombro localizado em 713 cm<sup>-1</sup> tornou-se uma pequena banda em aproximadamente 709 cm<sup>-1</sup> após os TTNTs/H terem sido funcionalizados. Os espectros das amostras F2 e F4 preservaram o formato das bandas características dos TTNTs/L de partida sem mostrar nenhuma nova característica.

De maneira geral, a intensidade dos grupos funcionais introduzidos na silanização dos TTNTs com APTES foi maior para as amostras F2 e F3, quando comparadas com suas homólogas F4 e F1.

### 5.3.2. Análise elementar de CHN

Os resultados da análise elementar de CHN são mostrados na Tabela 5.4. Houve a presença de 0.4% e 0.2% de carbono associado com os TTNTs/H e TTNTs/L, respectivamente. Além disso, é possível apreciar um incremento no teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio após a funcionalização dos TTNTs com APTES. Isto demonstra que o fragmento de APTES foi enxertado na superfície dos TTNTs.

Tabela 5.4- Resultados da análise de CHN dos TTNTs antes e após a funcionalização.

Amostra	Concentração inicial [APTES/TTNTs % wt.]	Análise Elementar			Razão molar C/N
		Nitrogênio [%wt.]	Carbono [%wt.]	Hidrogênio [%wt.]	
TTNTs/H	-	-	0.4	1.4	-
TTNTs/L	-	-	0.2	1.5	-
F1	63.4	1.1	3.4	1.8	3.2
F2	80.5	1.7	5.1	1.9	3.4
F3	63.4	1.2	3.5	1.8	3.0
F4	80.5	1.0	2.8	1.6	3.0

A razão molar C/N foi calculada subtraindo o teor de carbono presente nos TTNTs de partida e constitui um parâmetro importante para entender o mecanismo da reação de silanização. Pode se notar que se os três grupos etoxílicos são hidrolisados (vide Figura 2.8), para cada molécula de silano enxerta na superfície dos TTNTs, a razão molar C/N deveria ser 3.0 após a funcionalização.

Para as amostras F1 e F2, silanizadas no meio de reação etanol/água, os valores da razão molar C/N foram 3.2 e 3.4, respectivamente. Estes resultados revelaram que a maioria dos grupos etoxílicos das moléculas de APTES foram hidrolisados e a funcionalidade aminopropil permaneceu nos TTNTs. No caso das amostras F3 e F4, cujo meio de reação foi água, a razão molar C/N foi 3, o que indica que houve uma hidrólise completa dos grupos etoxílicos das moléculas de APTES. Por outro lado, valores similares da razão molar C/N foram obtidos por E. Ukaji et al. [66] que modificaram a superfície de nanopartículas finas de TiO<sub>2</sub> com APTES.

A partir dos resultados da análise de CHN também foi calculada a quantidade de APTES enxertada na superfície dos TTNTs ( $C_R$ ), expressa em mmol APTES/g TTNTs, cujos valores são mostrados na Tabela 5.5 para as quatro amostras funcionalizadas. O valor de  $C_O$  representa a quantidade inicial de silano adicionada ao meio de reação em mmol APTES/g TTNTs, que foi calculada a partir da % APTES (vide Tabela 4.1) e utilizando o peso molecular do APTES de 221 g/mol.

Tabela 5.5- Quantidade de APTES enxerta na superfície dos TTNTs.

Amostra	% APTES (wt)	C <sub>0</sub> (mmol APTES/gTTNTs)	C <sub>R</sub> (mmol APTES/gTTNTs)
F1	63.4	2.87	0.79
F2	80.5	3.64	1.21
F3	63.4	2.87	0.86
F4	80.5	3.64	0.72

O valor de C<sub>R</sub> foi calculado com base na porcentagem de nitrogênio obtida da análise elementar [58] e aplicando a eq. (5.1), cuja dedução é apresentada no apêndice.

$$C_R = \frac{10N}{14n} \quad (5.1)$$

onde:

*N*: % wt. de nitrogênio obtida da análise elementar.

*n*: número de átomos de nitrogênio no APTES: 1.

Valores de C<sub>R</sub> de ordem de grandeza semelhantes aos mostrados na Tabela 5.5 foram obtidos por Z. Qin et al. [68], que funcionalizaram argilas montmorilonitas com APTES, empregando 47.3 gAPTES/100 g montmorilonita. A quantidade de APTES enxerta nestas superfícies esteve na faixa de 0.23-2.02 mmol APTES/ g de amostra. Para o caso dos TTNTs/H funcionalizados, a quantidade de APTES enxerta foi superior para F3 silanizada em água, o qual explica a maior intensidade das bandas no espectro de infravermelho desta amostra quando comparada com F1. Por outro lado, quando os TTNTs/L foram silanizados em etanol/água (amostra F2) esta quantidade foi maior que usando unicamente água (amostra F3).

Neste ponto, vale a pena estabelecer a diferença entre três quantidades de APTES:

- Quantidade de APTES inicial (C<sub>0</sub>), calculada a partir da eq.4.1, que considera a quantidade de silano para a formação de uma monocamada no substrato.

- Quantidade de APTES enxerta na superfície (C<sub>R</sub>), calculada com a eq.5.1, que representa a quantidade de silano ligada covalentemente na superfície dos TTNTs.

- Quantidade teórica de APTES ( $C_T$ ), que representa a quantidade de silano necessária para reagir com todos os grupos  $-OH$  disponíveis no substrato.

Para calcular  $C_T$  é necessário conhecer a densidade de cobertura da superfície dos grupos  $-OH$  nos TTNTs, a mesma que é estimada a partir dos parâmetros de rede de trititanatos, considerando que a superfície do nanotubo corresponde ao plano (100) e existem dois grupos  $-OH$  em uma área de  $0,375 \times 0,919 \text{ nm}^2$ . Portanto, uma área superficial do nanotubo de titanato de  $1 \text{ nm}^2$  contém aproximadamente 5,8 grupos  $-OH$  levando em conta estas considerações [7]. Se cada molécula de APTES reagisse com um grupo hidroxilo da superfície do nanotubo, a quantidade teórica de APTES ( $C_T$ ) seria 2.15 e 2.73 mmol APTES/gTTNTs para TTNTs/H e TTNTs/L, respectivamente. O cálculo de  $C_T$  é apresentado no apêndice.

Embora a concentração de APTES inicial ( $C_0$ ) no meio de reação foi aproximadamente 33% maior do que a quantidade teórica para ambos TTNTs/H e TTNTs/L, a quantidade de APTES enxerta na superfície dos TTNTs correspondeu a 39, 49, 40 e 25% do valor de  $C_T$  para F1, F2, F3 e F4, respectivamente. Portanto, houve uma fração de grupos  $-OH$  sem reagir com as moléculas de APTES. Isto poderia ser explicado devido à possível formação de grandes cadeias (oligômeros) dos grupos silanols reativos depois da condensação. Estas moléculas poderiam ter um impedimento estérico para se ligar aos grupos  $-OH$  superficiais.

A quantidade de APTES também pode ser calculada levando em conta o número de grupos aminopropil enxertos na superfície dos TTNTs, pois estes grupos podem ser comparados com aqueles presentes no APTES inicial antes da hidrólise, como indicado na Figura 5.10.

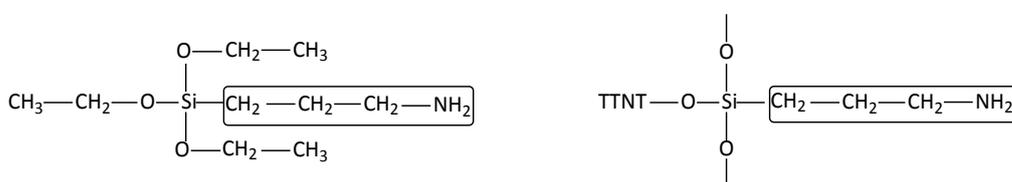


Figura 5.10- Moléculas de APTES (a) antes da hidrólise; (b) enxertas na superfície dos TTNTs considerando uma hidrólise completa.

E. Ukaji et al. [66] calcularam a densidade de APTES na superfície de nanopartículas de  $TiO_2$  como a relação entre o número de grupos aminopropil na

superfície do substrato por  $1\text{nm}^2$  ( $N_R$ ). Eles calcularam o parâmetro  $N_R$  usando a eq. (5.2).

$$N_R = \frac{C}{12n} \cdot \frac{N_A}{100} \cdot \frac{1}{S} \quad (5.2)$$

onde:

$C$ : % wt. de carbono obtido pela análise elementar

$n$ : número de átomos de carbono no APTES, exceto os grupos etoxílicos

$N_A$ : número de Avogadro

$S$ : área superficial específica após a funcionalização ( $\text{nm}^2/\text{g}$ )

Esta equação foi também usada por O. Bordelanne & M.-H. Delville [69] para calcular a quantidade de grupos aminopropil enxerta na superfície de partículas de sílica como primeiro passo de um tratamento organometálico.

Porém, o fato de considerar o teor de carbono como base para o cálculo de  $N_R$  e um valor de  $n=3$ , implicaria numa contribuição de átomos de carbono unicamente da cadeia aminopropil, o qual faz sentido quando a hidrólise é completa. Entretanto, nas amostras F3 e F4 a hidrólise foi parcial. Assim sendo, resulta mais apropriado usar a porcentagem de nitrogênio na quantificação de  $N_R$ , aplicando a eq. (5.3).

$$N_R = \frac{N}{14n} \cdot \frac{N_A}{100} \cdot \frac{1}{S} \quad (5.3)$$

onde:

$N$ : % wt. de nitrogênio obtido pela análise elementar

$n$ : número de átomos de nitrogênio no APTES: 1

$N_A$ : número de Avogadro

$S$ : área superficial específica após a funcionalização ( $\text{nm}^2/\text{g}$ )

A vantagem de usar  $N_R$  como parâmetro de comparação da quantidade de silano enxerta na superfície dos TTNTs é que ela considera a área superficial específica, propriedade que também é afetada após a silanização [69, 70]. Os valores de  $N_R$  calculados com a eq. (5.3) são apresentados na próxima seção, onde se analisam as variações da área superficial específica das amostras funcionalizadas.

### 5.3.3. Medições de área superficial específica

Os valores de área superficial específica das amostras silanizadas e da densidade de grupos aminopropil são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6- Área superficial específica e densidade de grupos aminopropil das amostras funcionalizadas.

Amostra	Área superficial específica [m <sup>2</sup> /g]	Varição da área superficial [%]*	N <sub>R</sub> [grupos aminopropil/nm <sup>2</sup> ]
F1	129	-42.4	3.7
F2	161	-43.7	4.5
F3	159	-29.0	3.2
F4	182	-36.4	2.4

\*Cálculo em relação à área superficial específica dos TTNTs de partida.

Houve um decréscimo de 29-44% na área superficial específica de todas as amostras funcionalizadas em relação aos valores dos TTNTs de partida. Estes resultados são comparáveis com os apresentados por Sović et al. [47], que obtiveram um decréscimo na área superficial específica de TTNTs modificados com aminopropiltrimetoxisilano, de 267 m<sup>2</sup>/g para 131 m<sup>2</sup>/g, o que representa uma diminuição desta propriedade em aproximadamente 50%. Pode se notar também que a redução da área superficial específica foi superior para as amostras silanizadas em etanol/água quando comparadas com suas análogas modificadas somente em água.

Para ambos os tipos de nanotubos, o valor de N<sub>R</sub> foi maior quando o meio de reação foi a solução etanol/água. Apesar de F1 ter um valor de C<sub>R</sub> inferior ao de F3, o valor de N<sub>R</sub> foi incrementado devido a uma redução mais marcante na área superficial específica. Já no caso de F2 e F4, o valor de N<sub>R</sub> teve a mesma tendência de C<sub>R</sub>.

Estabelecer a influência do tipo de solvente em N<sub>R</sub> e na área superficial específica é um tema complexo. Bruce & Sem [70] fizeram a análise dos vários efeitos que o tipo de solvente pode acarretar na modificação superficial de nanopartículas de magnetita e são expostos a seguir. Durante a silanização, além das reações de hidrólise e interação do silano com a superfície que ocorrem

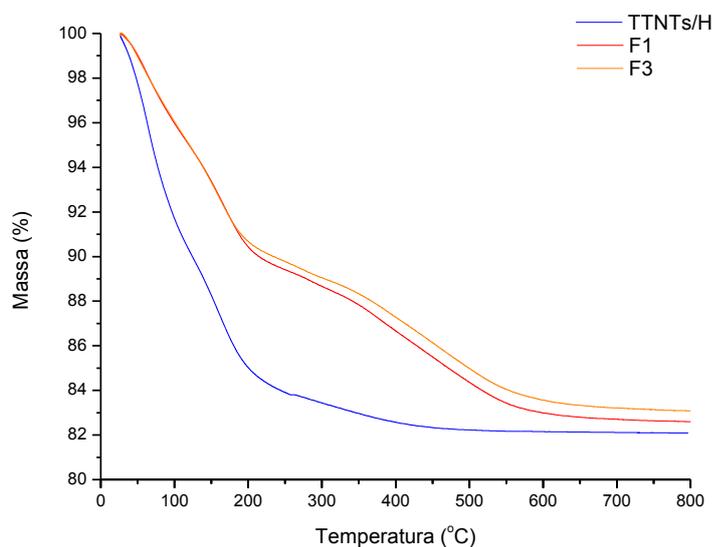
simultaneamente, uma terceira reação pode acontecer. Assim, a oligomerização dos grupos silanols em solução também pode se apresentar como uma reação de competição com a ligação à superfície do substrato. A predominância destas reações e conseqüentemente, as características da camada de silano final dependem do tipo de solvente e de outras variáveis como temperatura, tempo, tipo de catalizador e da concentração de organosilano utilizada. Especificamente quando são empregados solventes hidrofílicos e protônicos, como os álcoois, a hidrólise e cinética de condensação é usualmente acelerada para promover o processo de modificação superficial. No entanto, os álcoois também podem competir pelos grupos silanol superficiais (Si-OH) por ligação hidrogênio. Além disso, as moléculas deste solvente também podem inverter a reação de hidrólise do silano, e ainda formar complexos estáveis com as espécies hidrolisadas que poderiam abaixar a reatividade delas, através da criação de uma camada de solvente ligada às moléculas de silano. Isto poderia levar a uma adsorção não específica das partículas de silano na superfície do substrato [70].

As interações solvente-silano descritas também poderiam acontecer em meio aquoso. O APTES se hidrolisa e polimeriza completamente em água em uns poucos minutos, mas as reações de hidrólise e condensação de APTES em solventes orgânicos procedem mais lentamente. De fato a silanização em água causa hidrólise incontrolável e polimerização das moléculas de aminosilanos [70]. Como resultado recobrimentos pouco reprodutíveis poderiam se formar. Esta poderia ser a justificativa para os menores valores de  $N_R$  obtidos na silanização dos TTNTs em água.

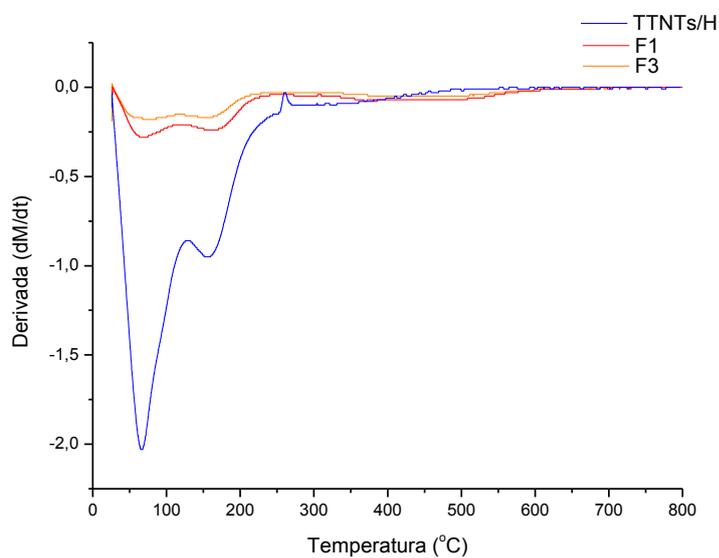
Por outro lado é possível que pequenos agregados de moléculas de silano que resultam da condensação no meio de reação, ainda sejam capazes de reagir com a superfície (através de grupos silanol que não reagiram), mas se a oligomerização for considerável dependendo do solvente, grandes agregados podem ser inibidos estericamente para reagir com os grupos -OH da superfície, o qual influenciaria diretamente no valor de  $C_R$  e  $N_R$ .

### 5.3.4. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas da porcentagem de perda de massa vs. temperatura e da derivada da massa em função do tempo, são apresentadas na Figura 5.11 e Figura 5.12 para as amostras funcionalizadas de TTNTs/H e TTNTs/L, respectivamente.

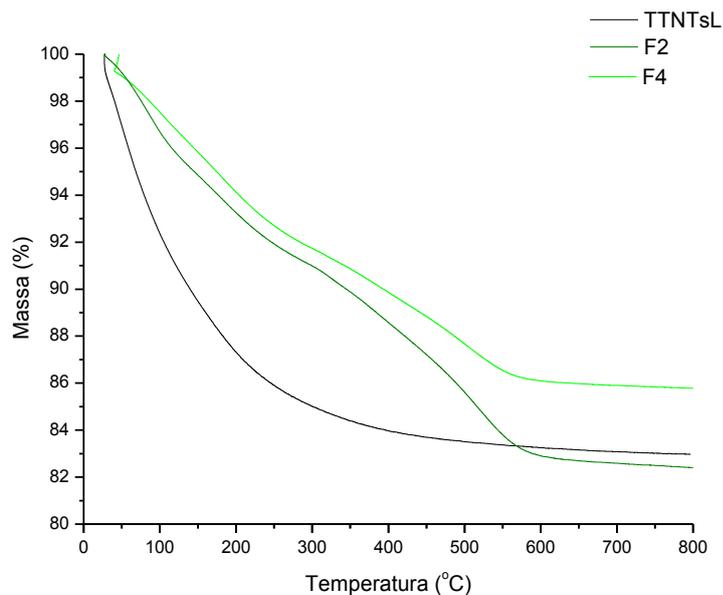


(a)

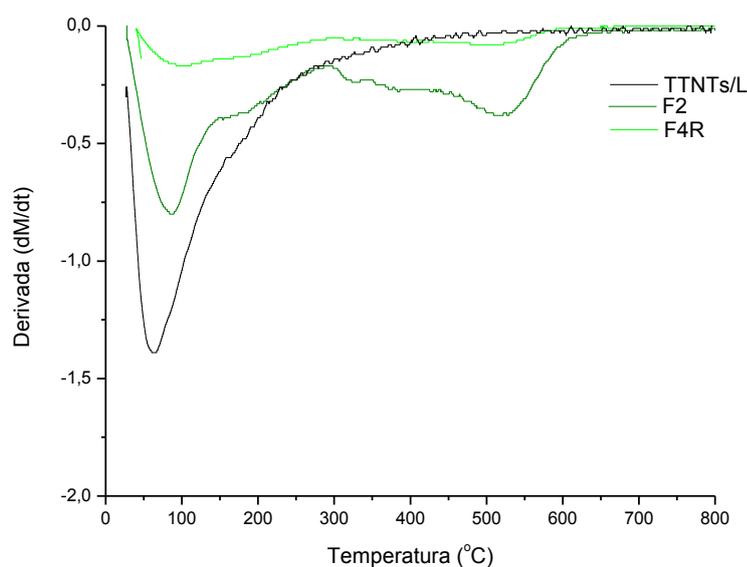


(b)

Figura 5.11- (a) Curvas termogravimétricas de TTNTs/H e amostras funcionalizadas F1 e F3; (b) Derivada das curvas termogravimétricas.



(a)



(b)

Figura 5.12-(a) Curvas termogravimétricas de TTNTs/L e amostras funcionalizadas F2 e F4; (b) Derivada das curvas termogravimétricas.

Pode se notar que para ambos os tipos de nanotubos, as curvas da perda de massa das amostras funcionalizadas apresentam um comportamento diferente das apresentadas na literatura para nanopartículas funcionalizadas [12, 67, 71], as quais se localizam embaixo da curva das nanopartículas sem tratamento, o que indica uma maior perda de massa nas amostras funcionalizadas devido à

incorporação do silano. Nesse caso a quantidade de silano enxerta na superfície das nanocargas é calculada pela diferença entre a perda de peso total das nanopartículas funcionalizados e sem funcionalizar. No entanto, este critério não pode ser empregado no caso dos TTNTs silanizados, porque a perda total de massa entre 25-800 °C é menor do que para os TTNTs de partida (com exceção da amostra F2), como é indicado na

Tabela 5.7.

Tabela 5.7- Perda de massa de TTNTs de partida e funcionalizados.

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)					
	TTNTs/H	TTNTs/L	F1	F2	F3	F4
25-100	8.31	7.65	4.03	3.31	3.95	2.48
100-200	6.67	5.04	5.54	3.44	5.38	3.39
200-500	2.79	3.80	6.07	7.64	5.69	6.46
500-800	0.14	0.54	1.76	3.2	1.9	1.89
25-800	17.91	17.03	17.40	17.59	16.92	14.22
100-800	9.60	9.38	13.37	14.28	12.97	11.74
<b>Quantidade de APTES enxerta [%wt.]</b>			3.77	4.9	3.37	1.36

Para os TTNTs de partida a maior perda de massa acontece na faixa de 25-100 °C e está relacionada com a perda de água fisicamente adsorvida. Entretanto, após a funcionalização as amostras tornaram-se menos hidrofílicas nesta faixa de temperatura. Para os nanotubos puros o decréscimo da massa é atribuído inteiramente à perda de água e também é assumido que a água da intercamada (H<sub>2</sub>O) e a água estrutural (-OH) são liberadas somente a temperaturas superiores a 100 °C [6]. Na faixa de 100-800 °C a perda de massa dos TTNTs funcionalizados é maior. Desta maneira, a quantidade de silano enxerta na superfície dos nanotubos pode ser calculada como a diferença entre a perda de massa dos TTNTs silanizados e a perda de massa dos TTNTs puros entre 100-800 °C. Esta quantidade está expressa em porcentagem em peso (g APTES/100g TTNTs) e é maior para F1 e F2 modificadas na mistura etanol/água que suas análogas F3 e F4, silanizadas em água. O valor da quantidade de APTES enxerta para as amostras F1 e F3 não segue a mesma tendência que o valor de C<sub>R</sub>, obtido a partir da análise elementar. Isto pode sugerir que alguma reação de oxidação do silano pode ter acontecido durante a análise de TGA.

Da tabela anterior pode se deduzir também que o silano foi ligado covalentemente na superfície dos TTNTs e não fisicamente, já que até 200 °C a perda de massa dos TTNTs de partida é superior à dos TTNTs funcionalizados.

Para os TTNTs funcionalizados as maiores perdas de massa estão entre 200-800 °C, o qual é um indicador que nesta faixa algum fragmento do silano é perdido. Assumindo que o processo de degradação térmica que leva a quebra da ligação Si-C acontece na faixa de 200-650 °C [69, 72] e, portanto, conduz à perda do grupo aminopropil do APTES, o valor de  $N_R$  pode ser calculado a partir da eq. (5.4).

$$N_R = \frac{W_{aminopropil}}{M} \cdot \frac{N_A}{100} \cdot \frac{1}{S} \quad (5.4)$$

onde:

$W_{aminopropil}$ : porcentagem em peso de aminopropil enxerto (g aminopropil/100g TTNTs)

$N_A$ : número de Avogadro

$M$ : massa molecular do grupo aminopropil: 58 g/mol

$S$ : área superficial específica (nm<sup>2</sup>/g)

O valor de  $W_{aminopropil}$  foi calculado como a diferença entre a perda de massa dos TTNTs funcionalizados e dos TTNTs de partida na faixa de 200-650 °C. Estes valores e os de  $N_R$  obtidos por TGA são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8- Valores de  $W_{aminopropil}$  e  $N_R$  obtidos por TGA.

Amostra	Perda de massa entre 200-650 °C (%wt.)	$W_{aminopropil}$ (%)	$N_{R(TGA)}$ [grupos aminopropil/nm <sup>-2</sup> ]	$N_{R(CHN)}$ [grupos aminopropil/nm <sup>-2</sup> ]
TTNTs/H	4.15			
TTNTs/L	2.89			
F1	7.63	4.74	3.8	3.7
F2	10.45	6.30	4.1	4.5
F3	7.34	4.45	2.9	3.2
F4	8.15	4.00	2.3	2.4

Os valores de  $N_R$  obtidos por TGA são similares aos encontrados pela análise elementar, permitindo concluir apropriadamente que o meio de reação

etanol/água favorece a incorporação de uma maior quantidade de APTES nos TTNTs por unidade de superfície.

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

Na Figura 5.13 são mostradas as micrografias de MEV das amostras dos TTNTs de partida e funcionalizados num aumento de 100X.

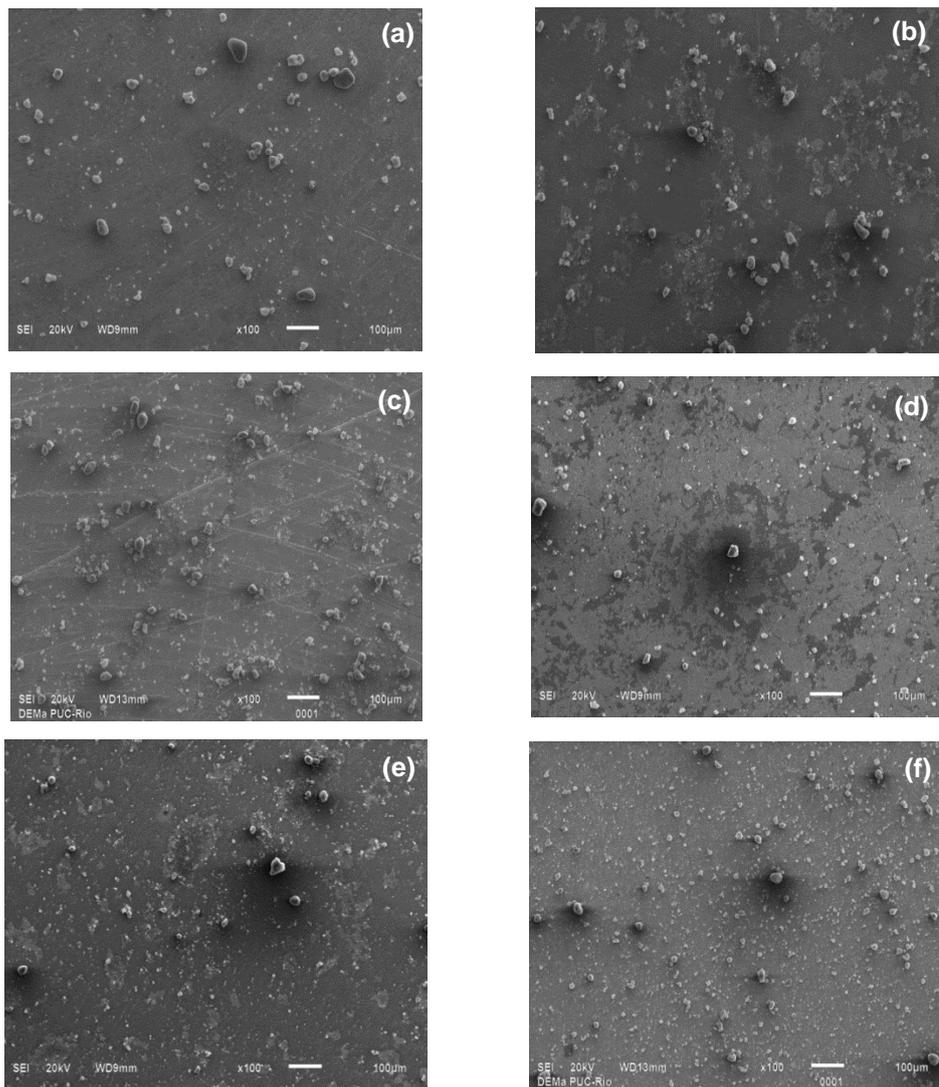


Figura 5.13- Imagens de MEV com aumento de 100X de (a) TTNTs/H; (b) TTNTs/L; (c) F1; (d) F2; (e) F3; (f) F4.

Na Figura 5.14 pode se notar que as imagens obtidas das amostras funcionalizadas exibem alguns aglomerados de tamanho similar ao dos TTNTs de partida, enquanto a maioria deles mostra uma redução de tamanho considerável.

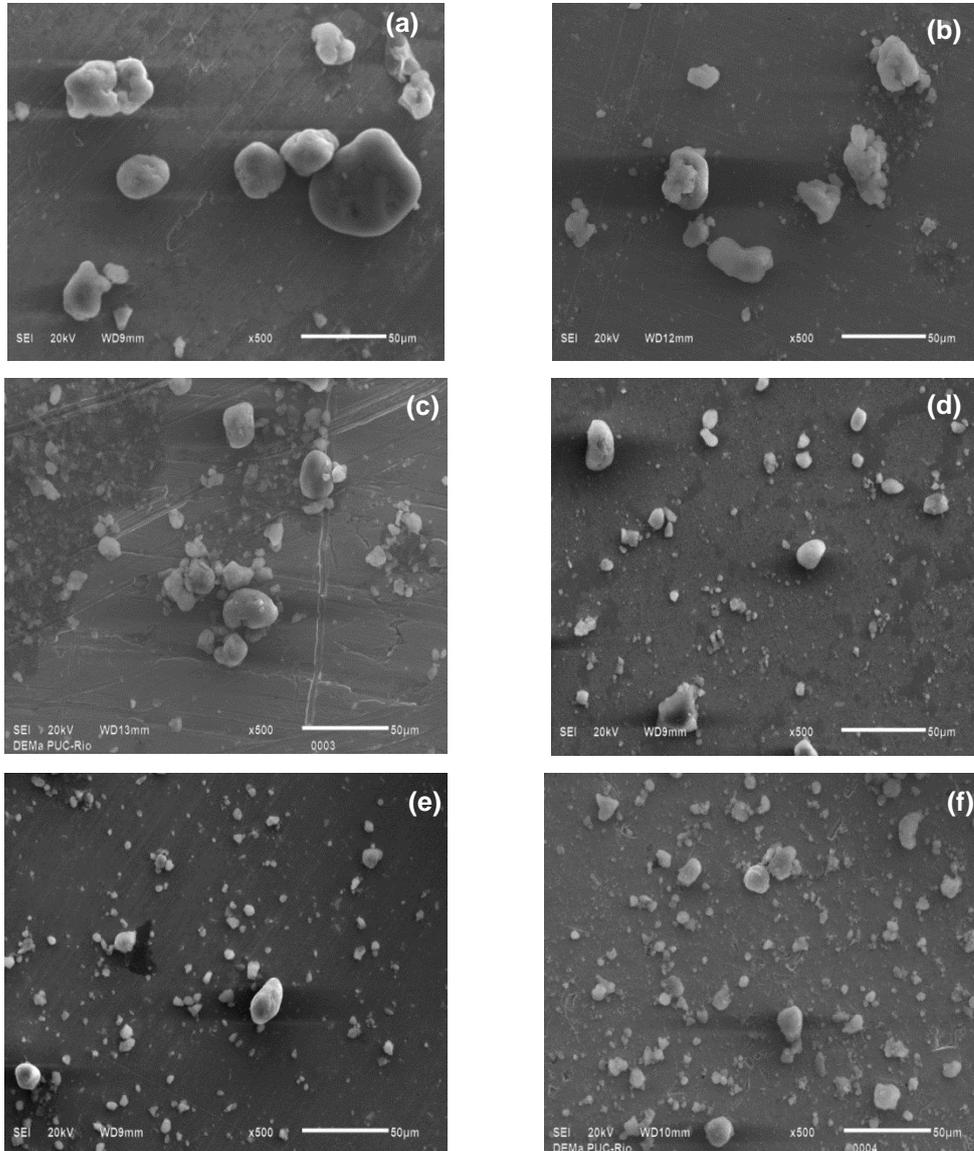


Figura 5.14- Imagens de MEV com aumento de 500X de (a) TTNTs/H; (b) TTNTs/L; (c) F1; (d) F2; (e) F3; (f) F4.

A Figura 5.15 permite notar uma diferença na superfície das amostras funcionalizadas derivada da química dos nanotubos, já que as amostras de TTNTs/L silanizadas (F2 e F4) exibem uma morfologia diferente quando comparadas com as amostras funcionalizadas de TTNTs/H (F1 e F3), cujos

aglomerados de TTNTs se apresentam mais compactados e possuem uma superfície plana.

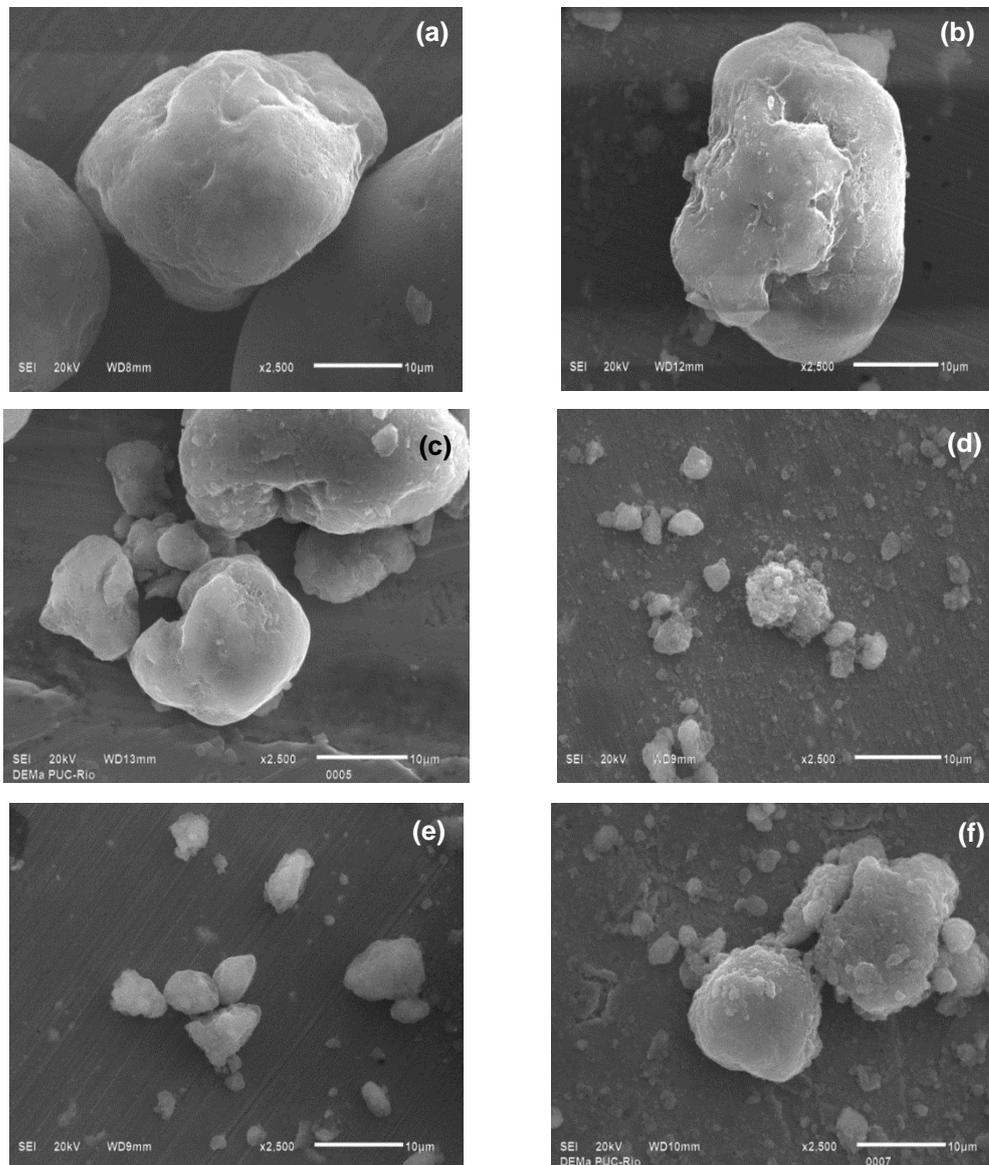


Figura 5.15- Imagens de MEV com aumento de 2500X de (a) TTNTs/H; (b) TTNTs/L; (c) F1; (d) F2; (e) F3; (f) F4.

A diferença nas características da superfície das amostras funcionalizadas torna-se ainda mais visível para um aumento de 25000 X como indicado na Figura 5.16.

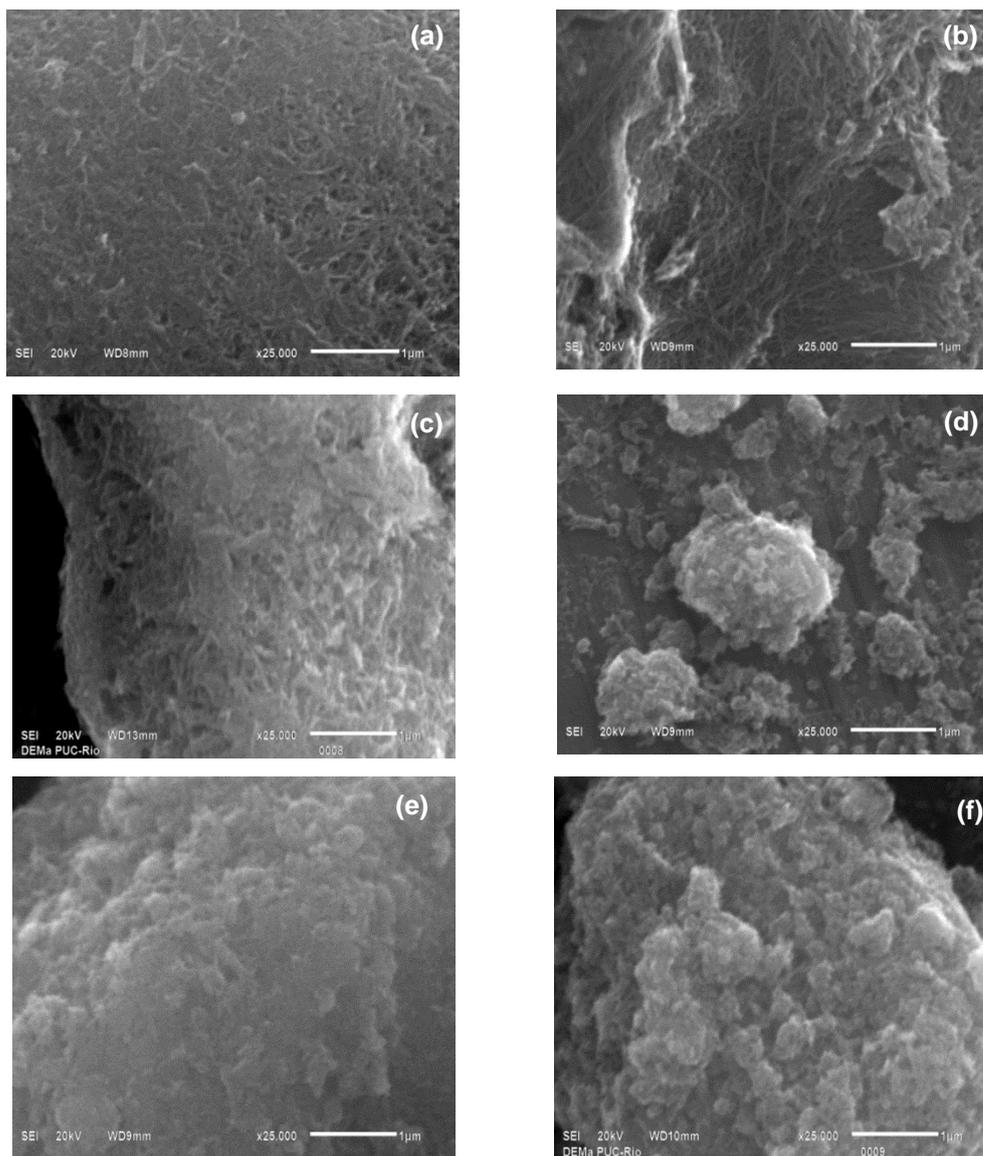


Figura 5.16- Imagens de MEV com aumento de 25000X de (a) TTNTs/H; (b) TTNTs/L; (c) F1; (d) F2; (e) F3; (f) F4.

Os TTNTs/H de partida mostram um arranjo dos nanotubos mais compacto dentro dos aglomerados e uma superfície mais plana, enquanto a micrografia dos TTNTs/L permite observar nanotubos distribuídos randomicamente, cuja morfologia é diferente. Estas observações estão de acordo com os resultados de área superficial entre estas duas amostras e reafirmam o maior valor desta propriedade para os TTNTs/L.

Os TTNTs/H funcionalizados apresentam uma superfície mais plana e lisa quando comparados com os TTNTs/L silanizados, que nesta mesma magnificação mostram muitos aglomerados pequenos e com diferente morfologia, portanto,

exibem uma maior área superficial, o que concorda com os resultados obtidos por absorção de nitrogênio.

### 5.3.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras F1, F2 e F4 foram caracterizadas por MET e as micrografias obtidas são mostradas na Figura 5.17. Após a funcionalização química pode se observar arranjos de nanotubos mais aglomerados do que nos TTNTs de partida (Vide Figura 5.2 e Figura 5.3).

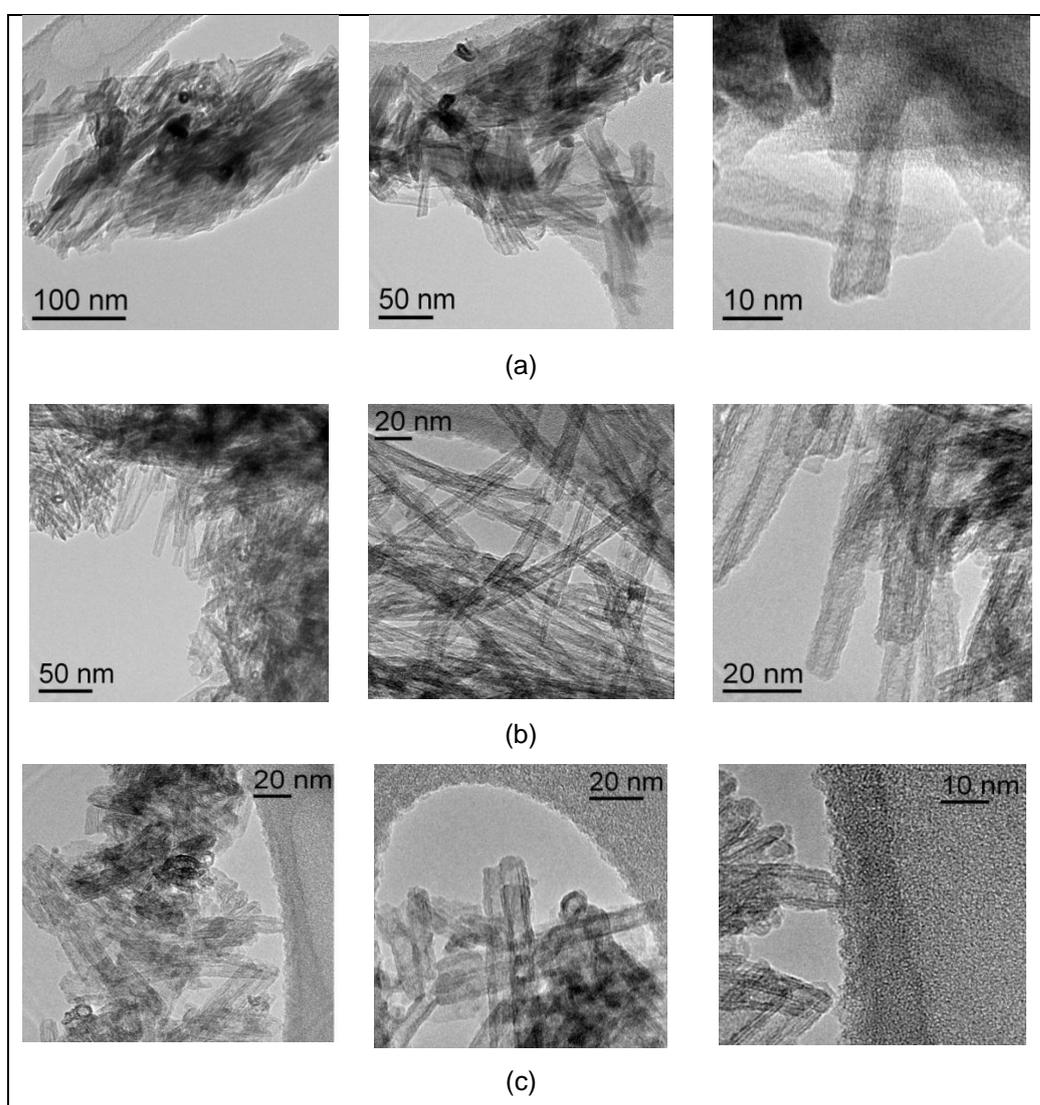


Figura 5.17- Imagens de MET de amostras silanizadas (a) F1; (b) F2; (c) F4.

Como consequência da funcionalização se esperaria um incremento no diâmetro dos TTNTs, associado com a camada de silano que recobre a superfície. Entretanto, não foi possível quantificar a diferença neste parâmetro. Várias tentativas de medição foram realizadas, mas os valores foram similares aos dos TTNTs sem funcionalizar. Deste modo, as análises de MET não permitiram obter informações conclusivas sobre as características da camada de APTES e mudanças no diâmetro dos TTNTs.

### 5.3.7. Medição de potencial zeta

As medidas de potencial zeta mostraram que o ponto isoelétrico da amostra F3 foi deslocado de 2.39 para 6.55 (vide Figura 5.18), o que indica uma mudança drástica da superfície dos TTNTs após a funcionalização química.

A incrementada carga positiva da amostra F3, gerada pela protonação dos grupos  $-NH_2$  do fragmento de APTES enxerto na superfície dos TTNTs, resultou em um aumento do potencial zeta na região ácida. Portanto, devido à carga alcalina dos grupos  $-NH_2$  convertidos em  $NH_3^+$ , o ponto isoelétrico foi deslocado [67]. Assim sendo, estes resultados confirmam o sucesso na funcionalização química dos TTNTs.

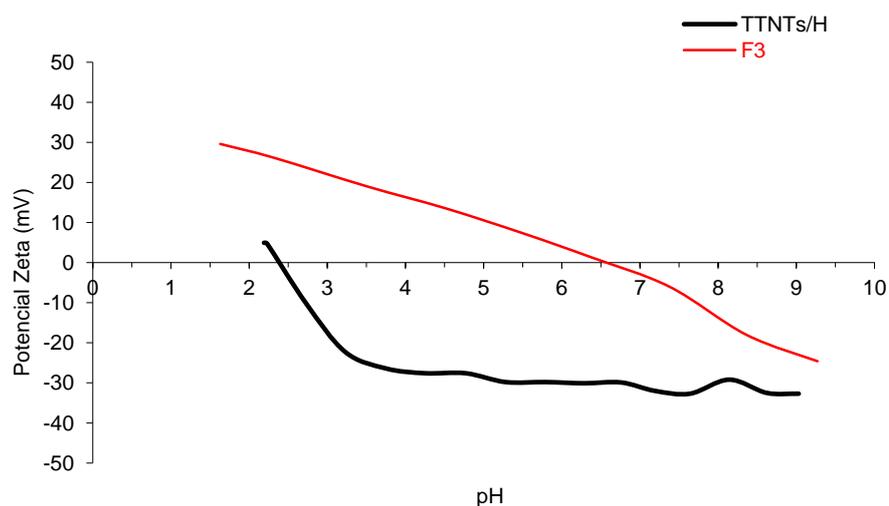


Figura 5.18- Potencial zeta de TTNTs/H e amostra F3.

## 5.4. Caracterização dos nanocompósitos

### 5.4.1. Ensaio de tração

Devido a que algumas medidas das propriedades mecânicas do náilon-11 apresentaram um desvio padrão maior do que no caso dos nanocompósitos, a análise dos resultados do ensaio de tração foi feita com base no valor médio, com o objetivo de descrever a tendência geral da mudança de cada propriedade conforme varia-se a porcentagem de nanotubo para cada nanocompósito produzido.

A Figura 5.19 mostra o gráfico da tensão na ruptura em função da porcentagem de nanotubo. Para todos os nanocompósitos pode se notar um decréscimo da resistência última com o incremento da porcentagem de nanotubo, com exceção dos nanocompósitos reforçados com 0.5% wt. F2, onde foi obtido um leve incremento em relação ao náilon puro. A mesma tendência foi observada na deformação na ruptura, como mostrado na

Figura 5.20. Novamente, um pequeno aumento nesta propriedade foi identificado exclusivamente para os nanocompósitos reforçados com 0.5% wt. F2.

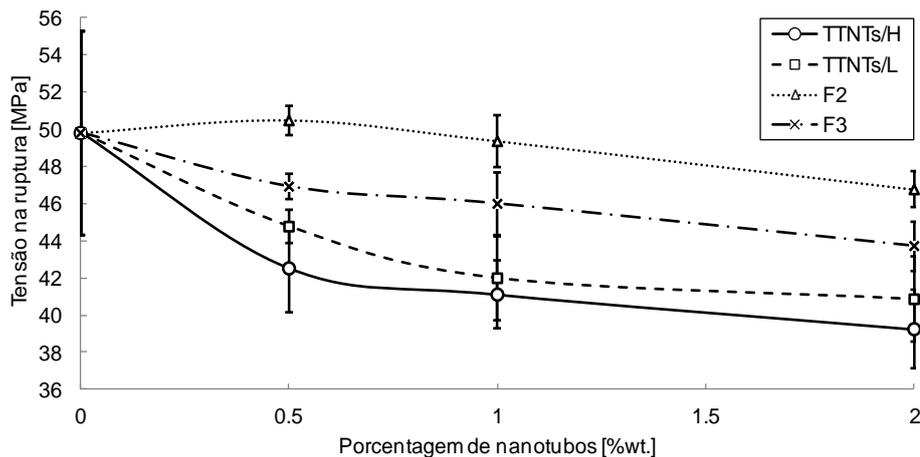


Figura 5.19- Tensão na ruptura dos nanocompósitos fabricados em função da porcentagem de TTNTs.

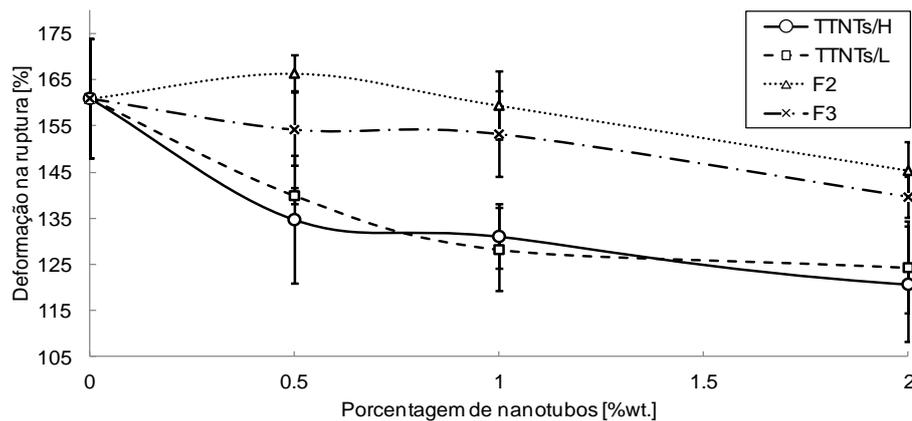


Figura 5.20- Deformação na ruptura dos nanocompósitos fabricados em função da percentagem de TTNTs.

O decréscimo na deformação na ruptura também tem sido mencionado em outros trabalhos de nanocompósitos de matriz náilon-11, reforçados com argilas organofílicas [73, 74], que indicaram que os nanocompósitos foram mais frágeis do que o náilon puro.

As propriedades no escoamento foram determinadas no ponto da curva tensão-deformação onde a deformação é incrementada sem um incremento correspondente na tensão (Norma ASTM D638-10). Para as curvas tensão-deformação obtidas, corresponde ao ponto máximo da curva, como pode ser visto na Figura 5.21.

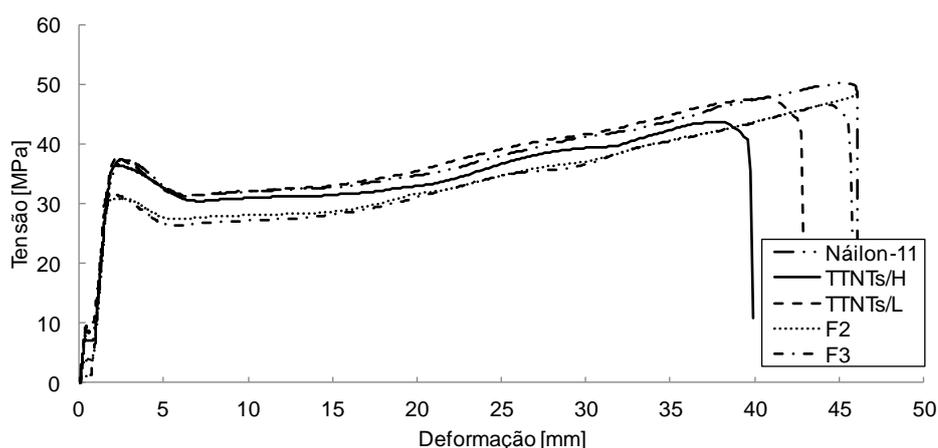


Figura 5.21- Curva tensão-deformação do náilon-11 e dos nanocompósitos reforçados com 0.5%wt. de nanotubos.

A tensão no escoamento apresenta a tendência a decrescer em todos os nanocompósitos produzidos (Vide Figura 5.22). A redução é mais acentuada nos nanocompósitos reforçados com os TTNTs funcionalizados que nos reforçados com os TTNTs sem funcionalizar. É importante salientar que a máxima diminuição foi observada para 0.5% wt, com perda de aproximadamente 13.5 e 15.3% na tensão no escoamento para os nanocompósitos fabricados com F2 e F3, respectivamente, quando comparados com o náilon puro.

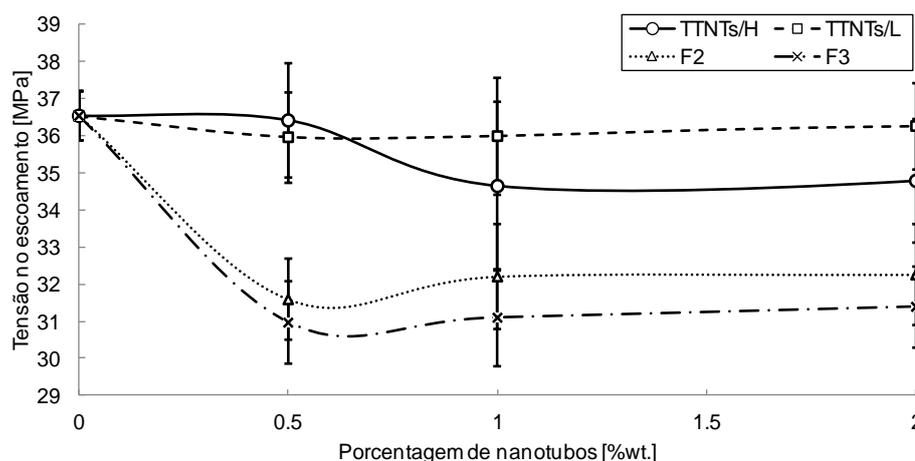


Figura 5.22- Tensão no escoamento dos nanocompósitos fabricados em função da porcentagem de TTNTs.

O decréscimo na tensão de escoamento dos nanocompósitos anteriores não foi observado em nanocompósitos de matriz náilon-11 reforçados com argilas organofílicas [73, 74], nos quais houve um incremento desta propriedade com a porcentagem de nanocarga para valores inferiores a 4% wt. Por outro lado, a utilização de 1% wt.TTNTs como reforço de nanocompósitos de matriz poliestireno, provocou um leve decréscimo na tensão no escoamento [26].

A deformação no escoamento foi reduzida com o incremento da porcentagem de TTNTs em todos os nanocompósitos como mostrado na

Figura 5.23, em comparação com o náilon puro. Entretanto, pode se observar que a mudança mínima foi registrada para os compósitos reforçados com F2.

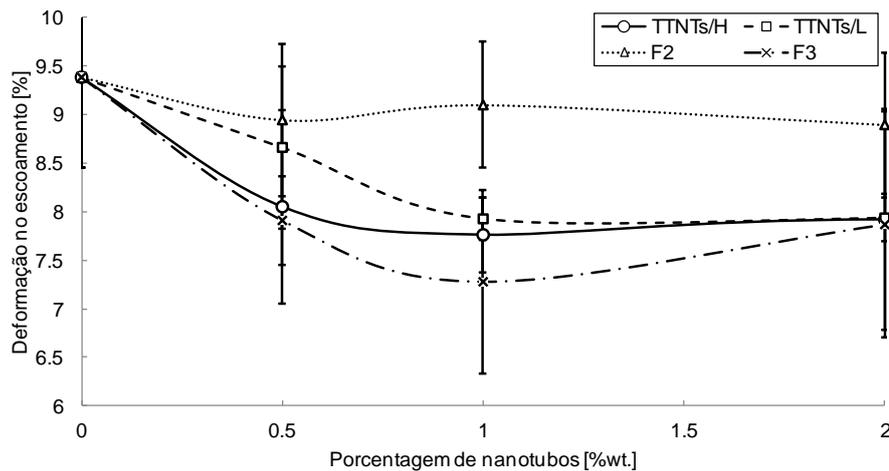


Figura 5.23- Deformação no escoamento dos nanocompósitos fabricados em função da porcentagem de TTNTs.

Por outro lado, o módulo de elasticidade variou consideravelmente para cada porcentagem de TTNTs investigada em todos os nanocompósitos ensaiados, como mostrado na

Figura 5.24. As tendências observadas das curvas não podem ser simplesmente ajustadas por uma função linear. Quando a porcentagem de reforço foi 0,5% wt. de TTNTs, houve um aumento do módulo para todos os nanocompósitos produzidos, com exceção de aqueles reforçados com TTNTs/L. O incremento esteve entorno de 5, 11 e 8 % para F2, F3 e TTNTs/H, respectivamente.

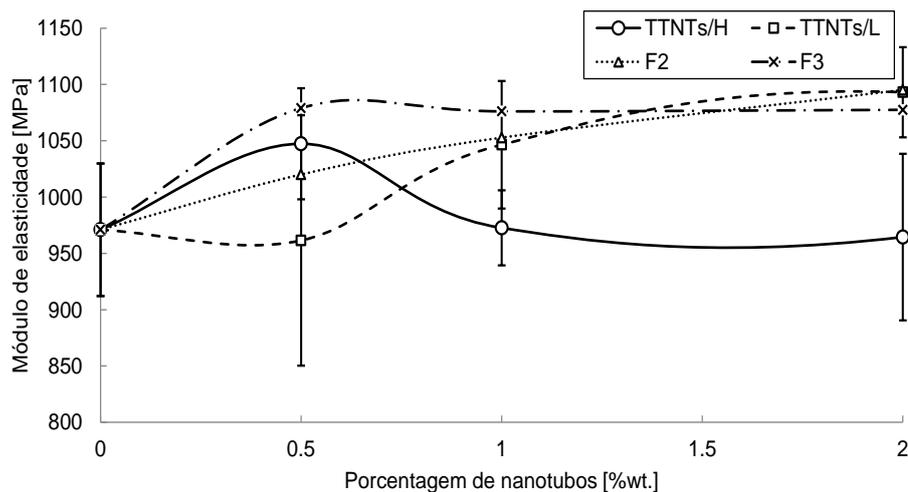


Figura 5.24- Módulo de elasticidade dos nanocompósitos fabricados em função da porcentagem de TTNTs.

É importante mencionar que os materiais reforçados com F3 apresentaram maiores módulos de elasticidade que os nanocompósitos produzidos com TTNT/H sem funcionalizar. Quando o reforço foi TTNTs/L, o módulo dos nanocompósitos foi menor do que nos materiais reforçados com F2 para um teor de 0.5% wt. de nanotubo. Em porcentagens maiores o módulo de ambos os nanocompósitos foi praticamente o mesmo.

A tendência de aumento no módulo de elasticidade com o incremento da porcentagem de carga foi observada unicamente para os nanocompósitos reforçados com F2, que seguem o comportamento indicado no trabalho de Furnes & Paul [73]. Liu et al. [74] obtiveram resultados semelhantes para nanocompósitos de náilon-11 reforçados com argilas modificadas organicamente. Porém, o acréscimo no módulo esteve associado com porcentagens de argila de 1 e 2% wt., com uma leve redução em 4% wt., seguida de um drástico incremento em 8% wt.

As diferenças do módulo de elasticidade dos nanocompósitos reforçados com 0.5% de nanotubos podem ser vistas na Figura 5.25 que mostra uma ampliação da região inicial da curva tensão-deformação.

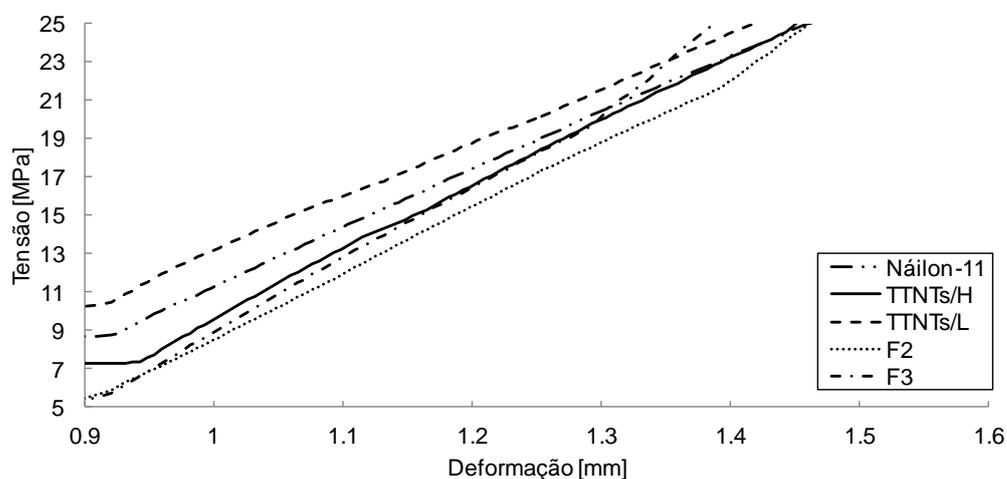


Figura 5.25- Ampliação da região inicial da curva tensão-deformação da Figura 5.21.

Levando em consideração os resultados anteriormente descritos, foram escolhidos os nanocompósitos reforçados com uma porcentagem de 2% wt. de TTNTs, para caracterizar sua superfície de fratura por MEV e suas propriedades térmicas. O critério de escolha foi baseado no fato que, para este teor de TTNTs

foram observadas mudanças drásticas no comportamento dos materiais processados, como maior módulo de elasticidade e redução em outras propriedades mecânicas. Além disso, os nanocompósitos produzidos com 0.5% wt. F2, que apresentou um incremento de três das cinco propriedades analisadas também foram investigados adicionalmente.

Como um dos objetivos do presente trabalho foi avaliar o efeito do teor de sódio dos TTNTs nas propriedades mecânicas, pode se concluir com base nos resultados anteriores que os TTNTs/L produziram um menor decréscimo nas propriedades mecânicas no ponto de ruptura e no escoamento e um maior incremento no módulo de Young (com exceção da concentração 0.5% wt.). Na Tabela 5.9, se mostra uma comparação da tendência das propriedades dos nanocompósitos reforçados com TTNTs/H e TTNTs/L e uma comparação das médias das propriedades, onde:

A: decréscimo da propriedade com o aumento da porcentagem de nanotubo

B: incremento da propriedade com o aumento da porcentagem de nanotubo

C: valor da propriedade constante com o aumento da porcentagem de nanotubo

Tabela 5.9- Comparação da tendência das propriedades dos nanocompósitos reforçados com TTNTs/H e TTNTs/L.

Propriedade		Tendência		Comparação de médias
		TTNTs/L	TTNTs/H	
Tensão na ruptura		A	A	TTNTs/L>TTNTs/H
Deformação na ruptura		A	A	TTNTs/L~TTNTs/H
Tensão no escoamento		C	A	TTNTs/L>TTNTs/H
Deformação no escoamento		A	A	TTNTs/L>TTNTs/H
Módulo de Young	0.5% wt. TTNTs	A	B	TTNTs/L<TTNTs/H
	1.0, 2.0 % wt. TTNTs	B	A	TTNTs/L>TTNTs/H

Igualmente a incorporação de TTNTs/L funcionalizados (F2) permitiu obter maiores valores das médias das propriedades mecânicas do que no caso dos TTNTs/H funcionalizados (F3). Novamente, manteve-se a exceção no módulo de Young para a concentração de nanotubos de 0.5 % wt.

Finalmente é importante relacionar as propriedades mecânicas do náilon-11 dadas pelo fornecedor e as obtidas no ensaio de tração. Os valores são comparáveis apesar do decréscimo no módulo de elasticidade e na deformação na

ruptura (Vide Tabela 5.10), que puderam ter sido afetados pelas condições de processamento durante a microextrusão e microinjeção. O efeito do método e condições de processamento nas propriedades mecânicas do náilon-11 já tem sido citado antes na literatura [74].

Tabela 5.10- Propriedades mecânicas do náilon-11 puro.

Propriedade	Valores dados pelo fornecedor	Valores obtidos do ensaio de tração
Módulo de elasticidade [MPa]	1280	971
Tensão no escoamento [MPa]	39	37
Deformação no escoamento [%]	5	9
Tensão na ruptura [MPa]	57	50
Deformação na ruptura [%]	>200%	161

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

Na Figura 5.26 é mostrada uma parte plana da superfície de fratura do náilon-11, que mostra um degrau representando a propagação da trinca. Micrografias em uma magnificação maior foram tomadas na região da trinca para observar os detalhes da superfície.

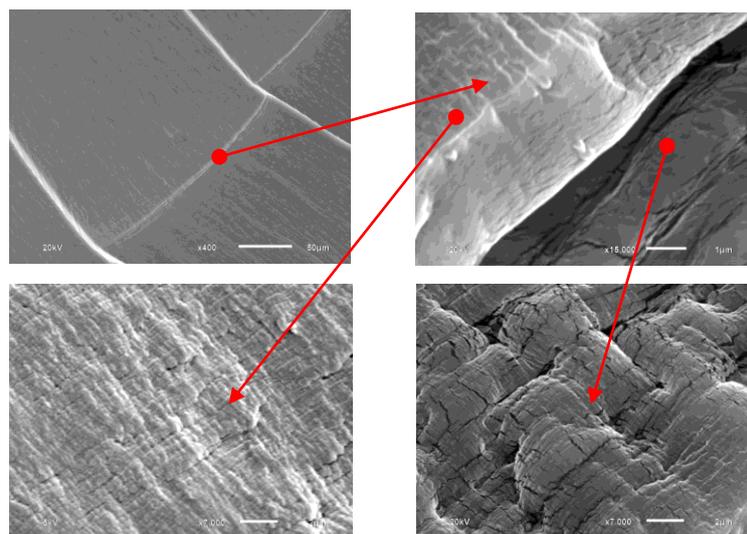


Figura 5.26- Superfície de fratura do náilon-11 e ampliação da região da trinca.

Na Figura 5.27 se mostra a vista lateral da superfície de fratura do corpo de prova de náilon-11. Observa-se que a superfície de fratura é quase plana. Somente uma pequena parte é estendida devido ao esticamento do material.

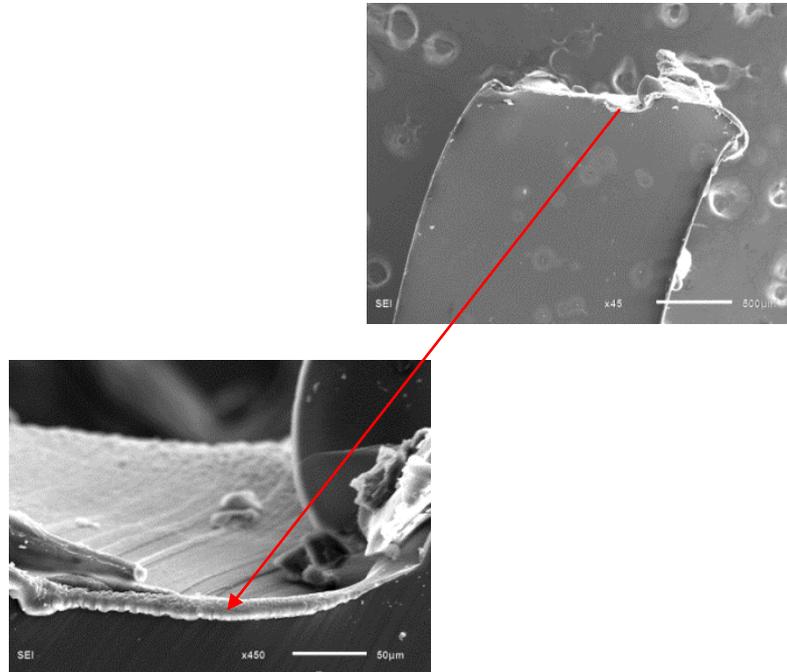


Figura 5.27- Vista lateral da superfície de fratura do corpo de prova de náilon-11.

A Figura 5.28 apresenta a superfície de fratura dos nanocompósitos reforçados com 2% wt. TTNTs/H, enquanto na Figura 5.29 se mostra uma inclusão de TTNTs na superfície de fratura. Entorno à inclusão existe uma trinca, que reflete a interação repulsiva entre os dois materiais. Um resultado similar foi obtido para os nanocompósitos fabricados com 2% wt. TTNTs/L.

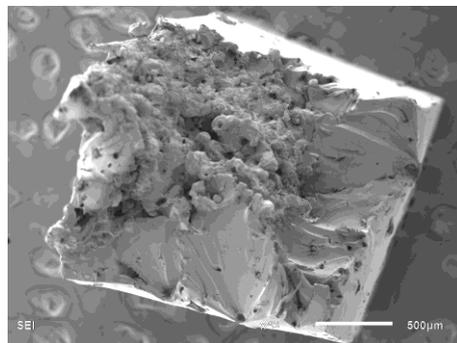


Figura 5.28- Vista superior da superfície de fratura da amostra de náilon-11/TTNTs/H-2%wt.

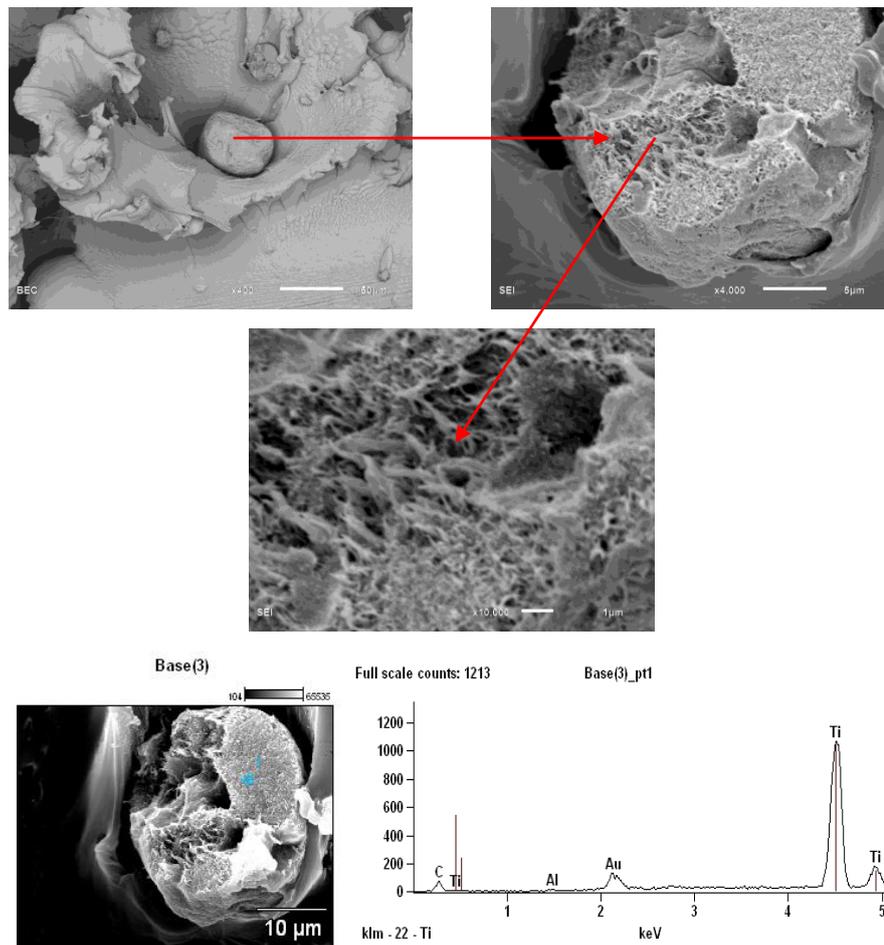
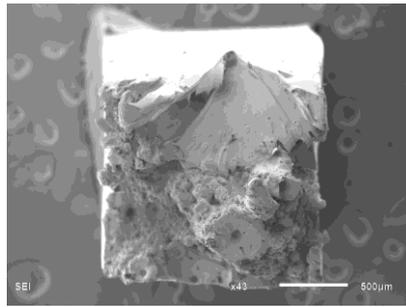
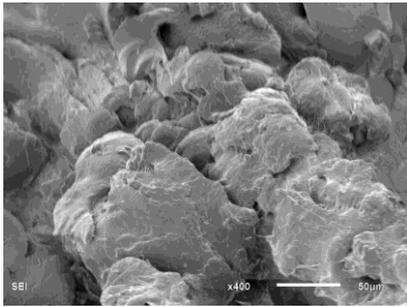


Figura 5.29- Inclusão de nanotubos na superfície de fratura da amostra de náilon-11/TTNTs/H-2%wt.

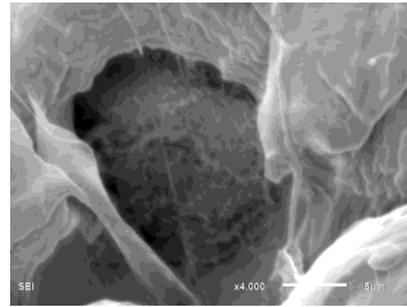
Na Figura 5.30 é mostrada a superfície de fratura dos nanocompósitos reforçados com 2% wt. F2, sua parte central e a presença de uma inclusão de TTNTs. A inclusão aparece molhada pela matriz, indicando uma melhora na compatibilidade de ambos os materiais após a funcionalização dos TTNTs. Outra inclusão de TTNTs é mostrada na Figura 5.31 e se apresenta embebida na matriz. Um comportamento parecido foi observado nas micrografias dos nanocompósitos reforçados com 2% wt. F3.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.30- (a) Superfície de fratura da amostra de náilon-11/F2-2%wt.; (b) parte central; (b) inclusão de nanotubos.

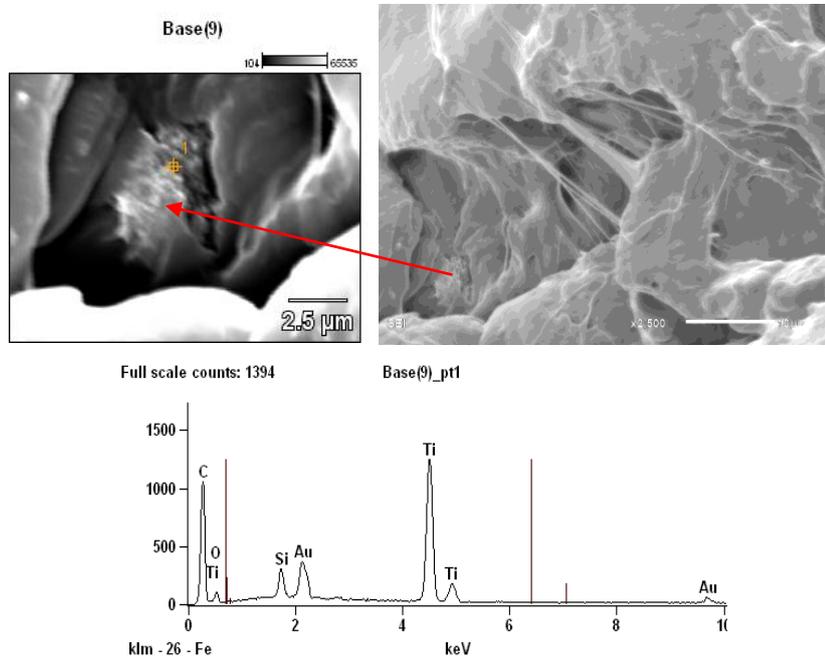


Figura 5.31- Aglomerados de nanotubos recobertos pela matriz na amostra de náilon-11/F2-2%wt.

Na Figura 5.32 se mostra a vista lateral da superfície de fratura do nanocompósito anterior. Pode se notar que a superfície é completamente alongada, de maneira que a superfície de fratura muda como consequência da incorporação de TTNTs funcionalizados na matriz. Somente uma pequena parte fora do centro é plana.

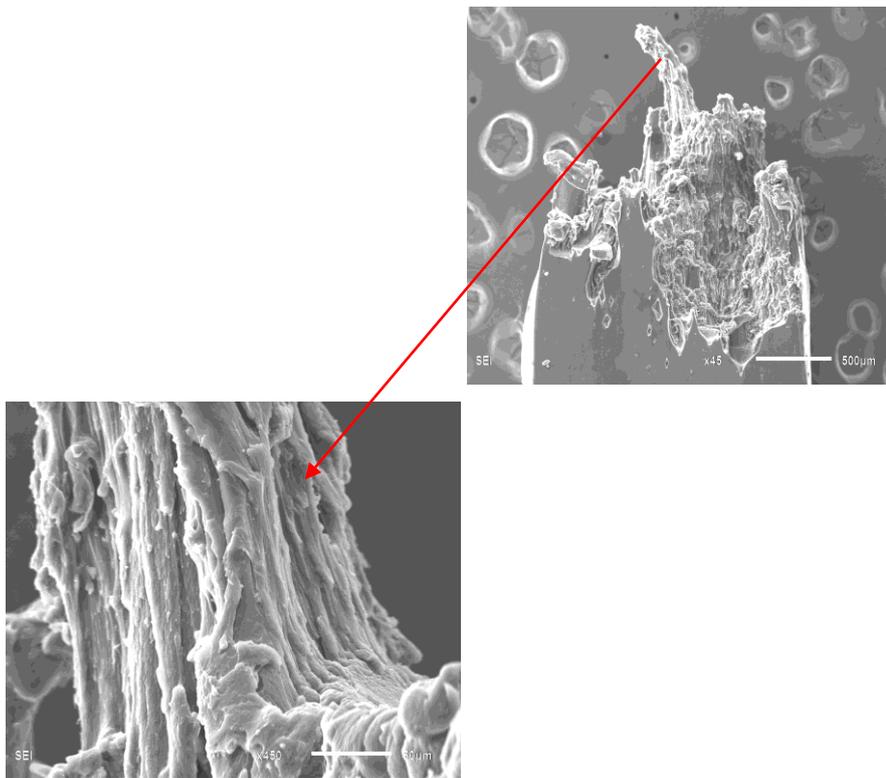


Figura 5.32- Vista lateral da superfície de fratura da amostra de náilon-11/F2-2%wt.

Para os nanocompósitos reforçados com 0.5% wt. F2 pode se observar que a linha entre a parte plana e o centro da superfície de fratura (vide seta na Figura 5.33) exhibe uma grande rugosidade. Não é clara a evidência de inclusões de TTNTs na superfície de fratura. Uma inclusão encontrada apareceu completamente revestida pela matriz.

Uma inspeção mais detalhada de toda a superfície de fratura na amostra anterior indicou que não houve rasgos de grandes inclusões de TTNTs. De fato, não foram identificados buracos relacionados à existência de inclusões. Isto indica que esta amostra tem a melhor dispersão de TTNTs na matriz, conduzindo às melhores propriedades mecânicas em relação aos outros compósitos produzidos.

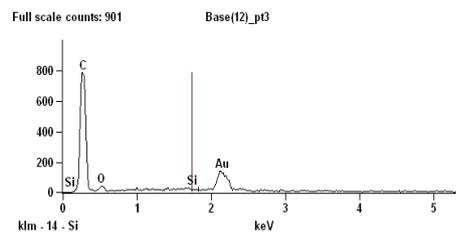
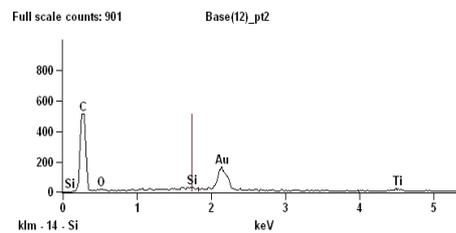
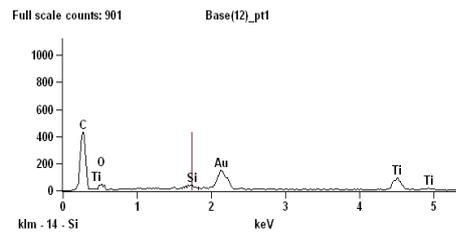
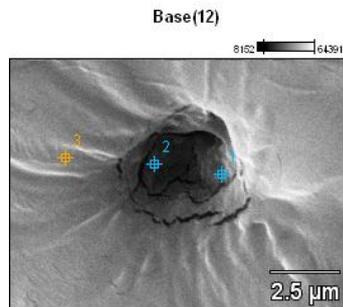
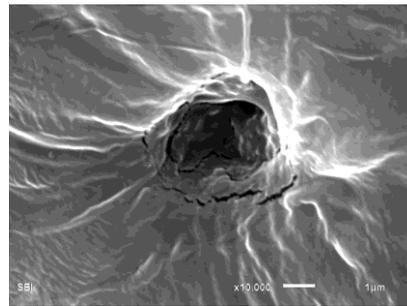
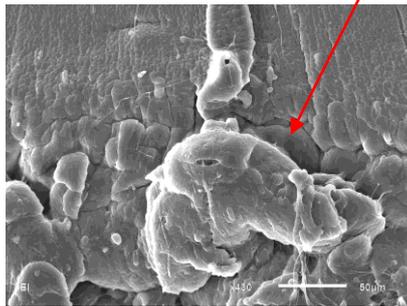
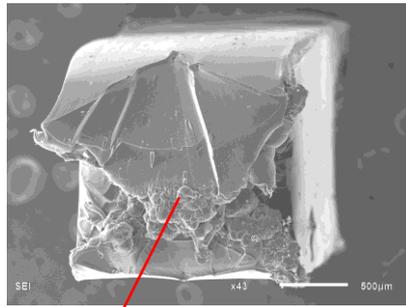


Figura 5.33- Inclusão de nanotubos na superfície de fratura da amostra de náilon-11/F2-0.5%wt.

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

Os nanocompósitos reforçados com 0.5% wt. F2 foram analisados por MEV-FEG e as micrografias obtidas são apresentadas na Figura 5.34. Foi identificada uma inclusão de TTNTs de tamanho inferior a 10  $\mu\text{m}$  embebida na matriz. Uma inspeção em maior magnificação permitiu observar que a inclusão exibe uma superfície rugosa, devido à existência de aglomerados menores de TTNTs de aproximadamente 100 nm.

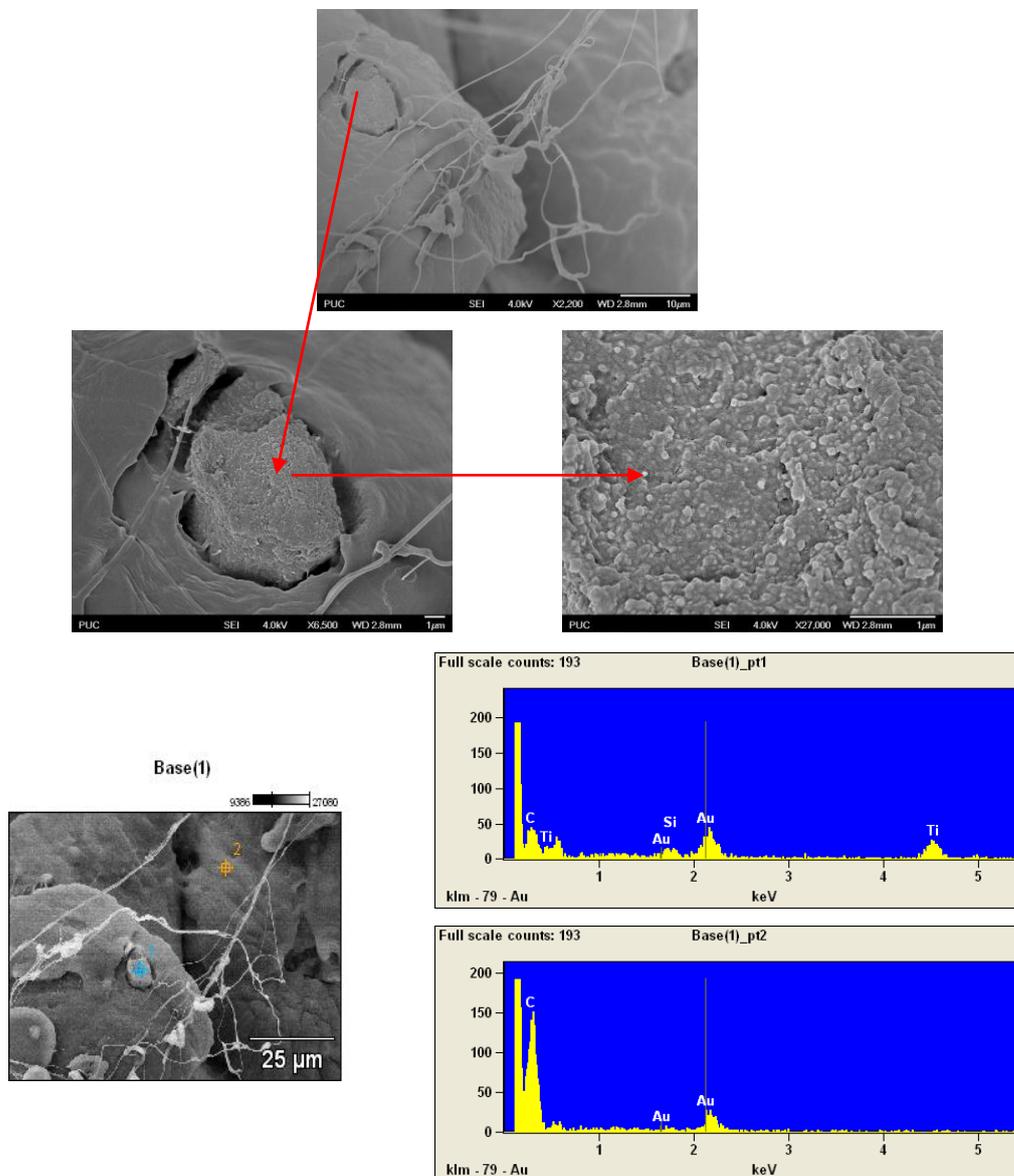


Figura 5.34- Inclusão de nanotubos na superfície de fratura da amostra de náilon-11/F2-0.5%wt.

#### 5.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados das análises de TGA das amostras estudadas são resumidos na Tabela 5.11. e foram obtidos a partir das curvas termogravimétricas de cada amostra analisada. Para todos os nanocompósitos produzidos houve um aumento na temperatura de degradação em relação ao náilon puro. O mínimo incremento foi obtido para os nanocompósitos reforçados com TTNTs/L, o que pode ser explicado pela menor estabilidade térmica destas nanocargas como consequência do baixo teor de sódio em sua composição [6].

A estabilidade térmica foi aproximadamente igual para as amostras de nanocompósitos reforçados com 2% wt. de TTNTs/H, F2 e F3, que exibiram um aumento entorno de 11-13°C na temperatura de degradação.

Tabela 5.11- Resultados das análises termogravimétricas.

Amostra	T <sub>degradação</sub> [°C]	T <sub>degradação máxima</sub> [°C]
Náilon-11	424.36	451.56
Náilon-11 + TTNTs/L-2%wt.	432.01	456.34
Náilon-11 + TTNTs/H-2%wt.	435.66	460.09
Náilon-11 + F2-2%wt.	436.55	460.31
Náilon-11 + F3-2%wt.	436.86	460.99

Por outro lado, ao comparar os nanocompósitos reforçados com F2 e TTNTs/L houve um incremento na temperatura de degradação, relacionado com a incorporação de átomos de Si na superfície dos TTNTs, provenientes do fragmento de APTES enxerto. Porém, os valores da temperatura de degradação dos nanocompósitos reforçados com F3 e TTNTs/H foram muito próximos, o qual indica um menor efeito da silanização na estabilidade térmica destes nanocompósitos.

Ao comparar os nanocompósitos produzidos com os encontrados na literatura, foi também observado um incremento na temperatura de degradação. Liu et al. obtiveram um aumento de 20 °C quando a porcentagem de nanoargilas foi menor do que 4% wt. [2]

Na Figura 5.35 é apresentada a curva termogravimétrica do náilon puro e na Figura 5.36 do nanocompósito reforçado com F2.

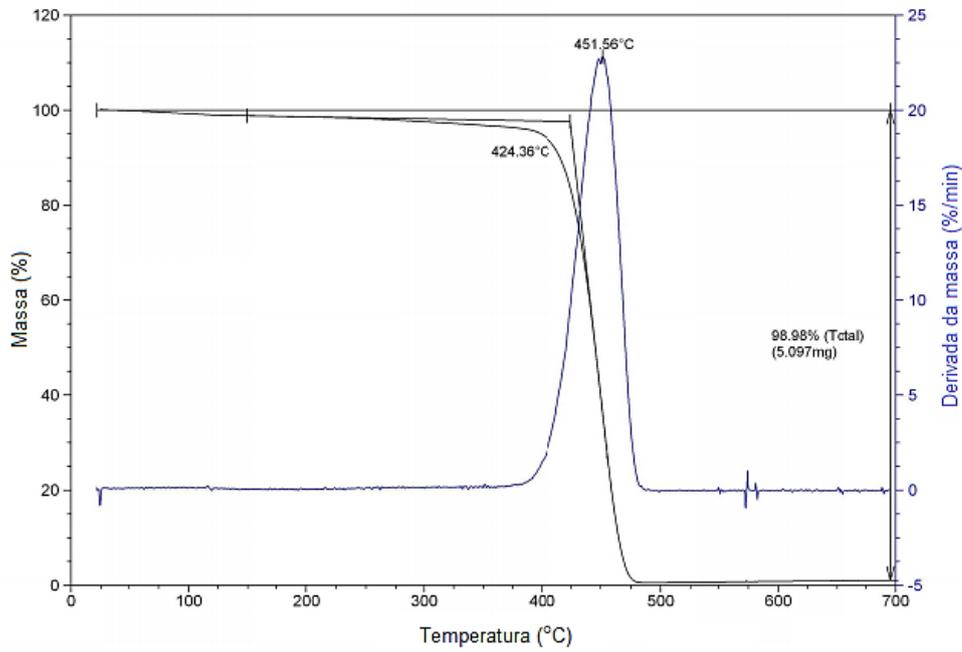


Figura 5.35- Curva termogravimétrica de náilon puro.

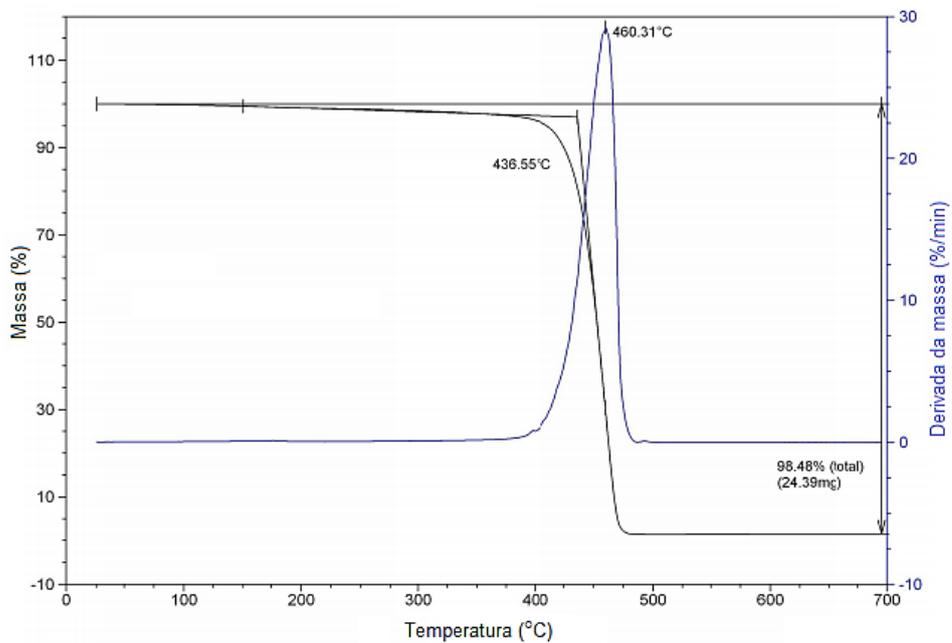


Figura 5.36- Curva termogravimétrica do compósito náilon-11/F2-2%wt.

### 5.4.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC do náilon-11 e dos nanocompósitos reforçados com 2% wt. F2 são apresentados na

Figura 5.37 e Figura 5.38, respectivamente. Curvas similares foram obtidas para os outros nanocompósitos produzidos.

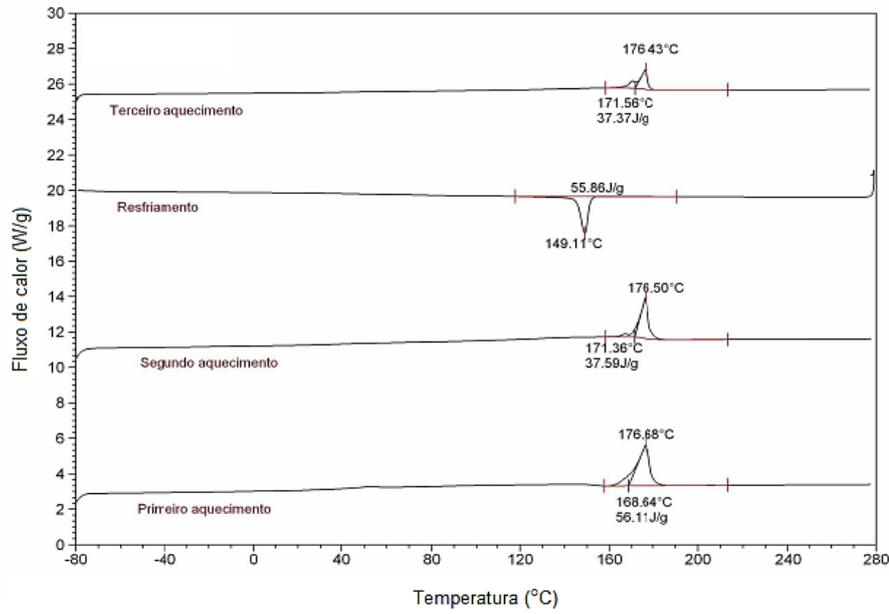


Figura 5.37- Curva de DSC de náilon-11.

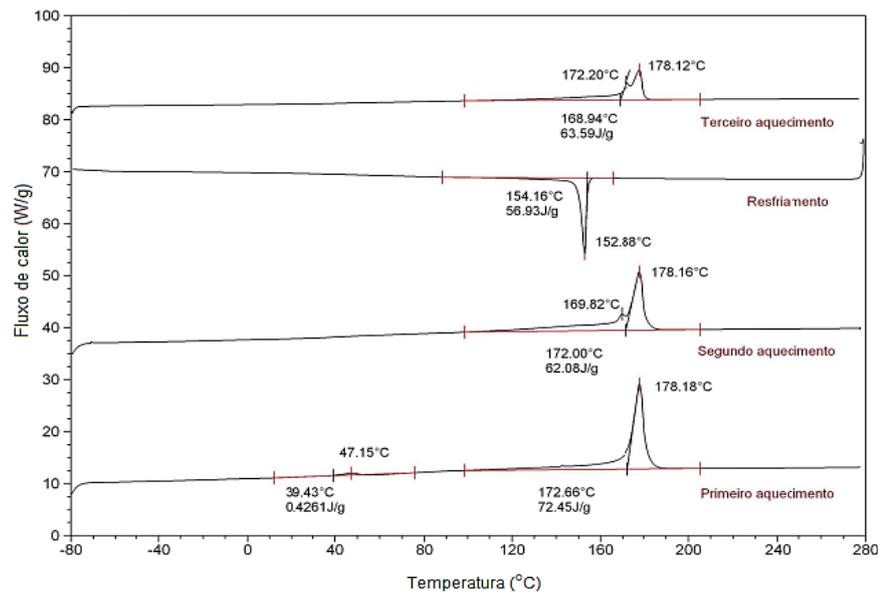


Figura 5.38- Curva de DSC dos nanocompósitos de náilon-11/F2-2%wt.

Nas figuras anteriores a informação fornecida pelo termograma do primeiro aquecimento está relacionada com as propriedades térmicas do material após ter sido processado e foi feito com o objetivo de apagar a história térmica do mesmo. O segundo aquecimento foi efetuado com o intuito de calcular a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que se apresenta quando há uma alteração na linha base. No entanto, para o caso dos nanocompósitos fabricados somente foi possível observar a  $T_g$  no primeiro aquecimento, enquanto que para o náilon puro, não foi observada nos termogramas. De acordo com a literatura, a  $T_g$  do náilon-11 está em torno de 40 °C [2], valor que será utilizado para estabelecer comparações entre a matriz pura e os nanocompósitos produzidos. Na Tabela 5.12 são mostrados os valores de  $T_g$  dos nanocompósitos analisados.

Tabela 5.12- Temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos analisados.

Amostra	Temperatura de transição vítrea [°C]
Náilon-11 + TTNTs/L-2%wt.	53.27
Náilon-11 + TTNTs/H-2%wt.	45.54
Náilon-11 + F2-2%wt.	47.15
Náilon-11 + F3-2%wt.	52.20

Todos os nanocompósitos apresentaram um aumento na  $T_g$  e o maior incremento foi identificado nos nanocompósitos reforçados com TTNTs/L. No caso dos nanocompósitos reforçados com F3 o acréscimo foi superior que quando a carga foi F2.

Na Tabela 5.13 se apresentam os resultados das análises de DSC que correspondem aos valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ), entalpia de fusão ( $H_f$ ) e grau de cristalinidade ( $c$ ). Este último parâmetro foi calculado com a eq. (5.6):

$$c = \frac{H_f}{H_{f,0}} \quad (5.6)$$

onde:

$H_{f,0}$ : entalpia de fusão do náilon-11 100% cristalino: 189 J/g [75, 76].

Tabela 5.13- Resultados das análises de DSC.

Amostra	$T_c$ [°C]	$T_f$ [°C]	$H_f$ [J/g]	$c$ [%]
Náilon-11	149.11	176.43	37.37	19.8
Náilon-11 + TTNTs/L-2%wt.	153.02	177.67	55.53	29.4
Náilon-11 + TTNTs/H-2%wt.	152.73	177.66	47.95	25.4
Náilon-11 + F2-2%wt.	154.16	178.12	63.59	33.6
Náilon-11 + F3-2%wt.	153.35	177.78	62.93	33.3

A incorporação dos TTNTs na matriz náilon-11 levou a um incremento na temperatura de cristalização similar para todos os nanocompósitos. Entretanto, a temperatura de fusão não foi afetada drasticamente.

Vale a pena notar que houve um incremento do grau de cristalinidade para todos os nanocompósitos em relação ao náilon puro. O aumento foi de 69.7% quando o reforço foi F2 e 68.18% para os nanocompósitos reforçados com F3.

Ao comparar os valores de todas as propriedades anteriores pode se apreciar que os nanocompósitos reforçados com F2, apresentaram os maiores incrementos.

É importante mencionar que o incremento no grau de cristalinidade do polímero após a incorporação de nanocargas tem sido mencionado largamente na literatura [11], especialmente quando foram utilizadas argilas. As argilas agem como agentes de nucleação heterogênea para as esferulitas de polímero, reduzindo os tamanhos consideravelmente, o que favorece a organização das lamelas de polímero e facilita a cristalização. Isto acontece quando a concentração de argilas é menor a 5 %wt. Esta também poderia ser a explicação para o aumento do grau de cristalinidade após a incorporação dos TTNTs.

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

Foram obtidos os espectros de FTIR de todas as amostras de nanocompósitos produzidas. A análise foi realizada na superfície do corpo de prova fabricado por microextrusão e microinjeção. Como a ATR é uma técnica superficial, tivesse sido mais apropriado preparar um filme fino de amostra para analisar o interior dos nanocompósitos. Contudo, as análises foram realizadas sobre a superfície dos corpos de prova como uma primeira tentativa para encontrar alguma informação relevante nos espectros.

Os espectros obtidos para o náilon-11 e os nanocompósitos fabricados apresentaram as mesmas bandas detalhadas na literatura. Somente para a amostra de nanocompósitos reforçados com 0.5% wt. F3, pode se notar o aparecimento de duas novas bandas em 1741.98 e 1711.63  $\text{cm}^{-1}$ , as quais podem ser associadas à vibração de estiramento assimétrico do grupo carbonilo (vide Figura 5.39).

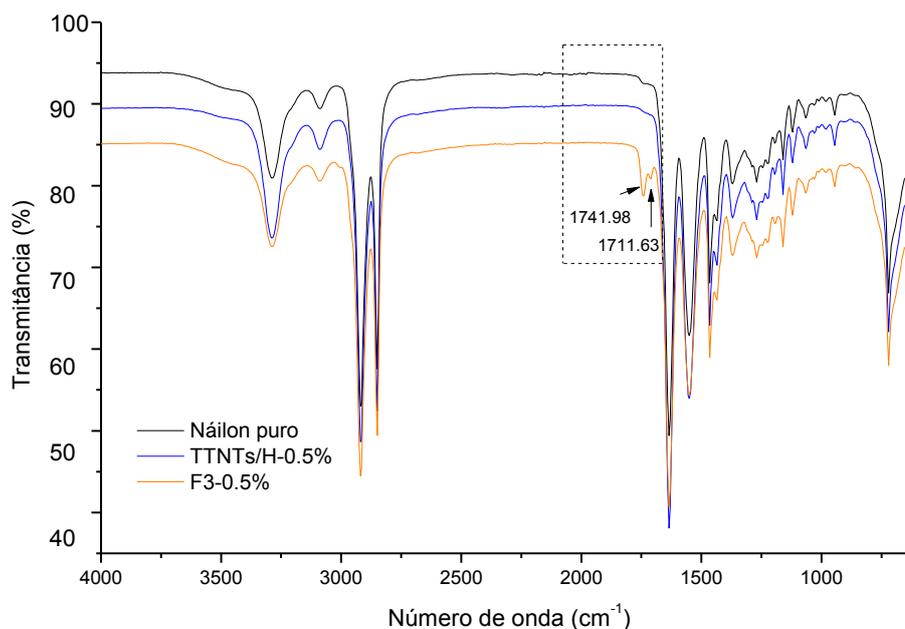


Figura 5.39- Espectros de FTIR de náilon-11 e nanocompósitos reforçados com 0.5% de TTNTs/H e F3.

Wu [77] mostrou o aparecimento destas novas bandas quando modificou um elastômero de polietileno-octeno com  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . A presença destas bandas poderia ser o resultado da interação dos grupos amino dos TTNTs com o grupo amida do náilon-11, cuja banda aparece em 1550.84  $\text{cm}^{-1}$ . Esta interação a través de pontes de hidrogênio poderia ter deslocado o grupo carbonilo do grupo amida para valores maiores, como mostrado na figura anterior. Porém, esta é somente uma hipótese e uma investigação mais aprofundada deveria ser realizada para entender melhor a interação entre a matriz e o reforço silanizado.