

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais Compósitos

Os compósitos são constituídos por dois materiais com características distintas que ao se unirem, formam um material cujas propriedades são superiores às dos componentes separados. A combinação dos mesmos é realizada na forma de uma fase contínua - a matriz - e de uma fase descontínua - o reforço ou a carga. A matriz pode ser de origem polimérica, cerâmica ou metálica e a fase dispersa se classifica quanto às suas dimensões em particulados, fibras curtas e fibras longas. Os particulados são aqueles cuja razão entre o comprimento e o diâmetro - ou largura média - se aproxima de 1. Quando a razão de aspecto é levemente maior do que 1, a carga é composta por fibras curtas e caso essa razão seja consideravelmente maior do que 1, denominam-se fibras longas. A classificação do reforço presente num compósito define o comportamento mecânico que o mesmo irá apresentar. Compósitos com particulados possuem propriedades isotrópicas, pois as partículas estão dispersas uniformemente na matriz. Assim, podem ser caracterizados por apenas um valor de módulo de elasticidade, por exemplo. Compósitos com fibras curtas podem apresentar o mesmo comportamento mecânico, caso as fibras estejam dispersas de forma aleatória. Já os compósitos com fibras longas exibem um comportamento anisotrópico, ou seja, varia de acordo com a direção de aplicação do carregamento. Este compósito possuirá melhores propriedades quando o carregamento ocorrer na direção das fibras e propriedades menos satisfatórias quando o esforço mecânico (carregamento) ocorrer perpendicularmente às fibras. Os diferentes tipos de reforço podem ser vistos na Figura 1.

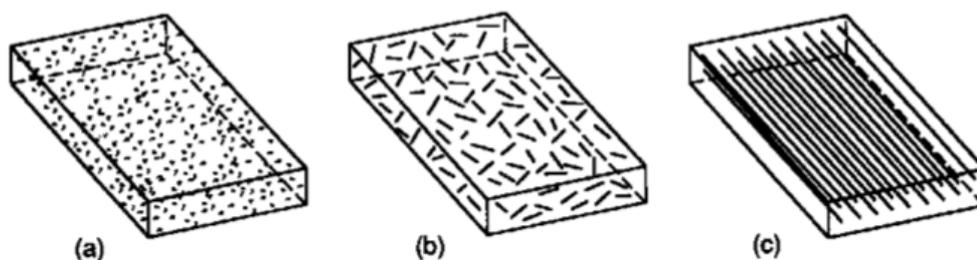


Figura 1: Compósitos com reforço na forma de particulados (a), fibras curtas (b) e fibras longas (c) [3]

2.1.1 Interface

O comportamento mecânico dos materiais compósitos é fortemente afetado pela qualidade das ligações interfaciais entre reforço e matriz. Ligações interfaciais fracas podem romper quando submetidas a baixos carregamentos, levando o material a falhar. Na maioria dos compósitos, em que a carga apresenta maior resistência mecânica do que a matriz, uma forte interface garante a transmissão da tensão da matriz para o reforço, elevando a performance do conjunto. Contudo, existem projetos que requerem compósitos com interfaces pouco fortes, a fim de se aumentar a tenacidade do mesmo. A influência da região interfacial nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos têm sido investigada por diversos pesquisadores [4,5,6,7,8,9,10,11,12,13]. Em 2007, Basaran et al realizaram uma investigação sobre a influência da força de ligação interfacial nas propriedades termomecânicas de um compósito com matriz de PMMA (polimetilmetacrilato) e alumina trihidratada como carga. Em seus experimentos, foi mostrado que uma intensificação das ligações interfaciais por um agente de agente de acoplamento promoveu um aumento no limite de resistência do compósito, enquanto que o compósito com ligações interfaciais enfraquecidas por um agente antiaderente teve seu limite de resistência reduzido, quando comparado ao compósito livre de agentes modificadores de superfície. Por outro lado, o compósito com o agente antiaderente na interface carga/matriz apresentou a maior ductilidade e a maior vida em fadiga, seguido do compósito com agente aderente e por último o compósito sem modificação na interface.

2.1.2 Ligações Interfaciais

As ligações interfaciais em compósitos dependem da natureza do conjunto reforço/matriz ou da presença de agentes de acoplamento. A ligação por ancoragem mecânica e por atração eletrostática podem ser vistas na Figura 2. A ligação mecânica baseia-se na ancoragem da matriz no reforço. No início do processo de solidificação, a matriz está no estado viscoso e se espalha sobre a carga. Ao final do processo, quando ocorre a contração da mesma, esta se prende ou se ancora às reentrâncias da superfície do reforço. Na ligação eletrostática, a

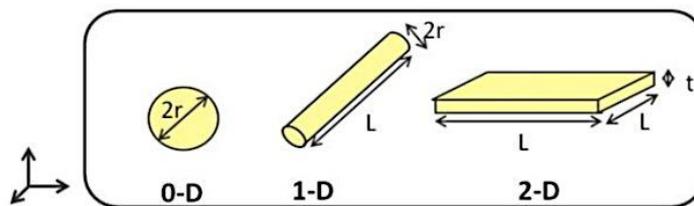


Figura 3: Nanomateriais (0D e 1D) e suas possíveis dimensões.

A diferença entre um material compósito e um nanocompósito é que o último pode apresentar melhores propriedades com uma quantidade significativamente menor de carga quando comparados a reforços convencionais, devido à elevada razão entre área de superfície e volume. Kralova e colaboradores [15] compararam através de um ensaio de flexão a três pontos o aumento do módulo de elasticidade de nanocompósitos de poliamida 6 com cargas em três escalas: micropartículas de TiO₂, nanopartículas de TiO₂ e nanotubos de titanato. Este último foi o que apresentou o maior aumento no módulo de elasticidade (35%), seguido do compósito com nanopartículas de TiO₂ (14%) e do compósito com micropartículas (9%), comparados à poliamida pura. Em aplicações estruturais, nanocompósitos mostram um desempenho bastante satisfatório, como o aumento da resistência à tração, da temperatura de transição vítrea e da rigidez (módulo de Young) [16].

Os nanocompósitos de matriz polimérica são usados na maior diversidade de aplicações desse material e também nas maiores quantidades, devido às suas propriedades a temperatura ambiente, a facilidade de fabricação e ao custo [17]. Assim, nanocompósitos de matriz polimérica tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores.

2.2.1 Propriedades mecânicas de nanocompósitos de matriz polimérica termoplástica e partículas inorgânicas

Nanocompósitos de matriz polimérica representam uma nova classe de compósitos caracterizados por possuírem uma fase dispersa com pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Dessa forma, apresentam uma grande área superficial de contato entre a matriz e o nanoreforço, aumentando as

interações na interface. O aumento dessas interações acarretam em uma melhora nas propriedades dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais no que diz respeito ao aumento de rigidez, aumento na resistência à tração e/ou à compressão e também em relação a outras propriedades como aumento da temperatura de degradação.

Os primeiros avanços nos estudos de nanocompósitos de matriz polimérica se deu com o trabalho de Kojima e colaboradores no início dos anos 90 [18]. Esses pesquisadores realizaram uma série de investigações com compósitos de poliamida 6 e nanopartículas de argila e observaram que com a adição de apenas 4.7% em peso de argila, a resistência do material aumentou em 50% e a temperatura de degradação térmica teve um incremento de 80°C, em comparação ao polímero puro. Desde então, diversos outros pesquisadores tem realizado estudos similares com compósitos cujo reforço é um material nanométrico.

Özdilek e colaboradores [19] realizaram um estudo do comportamento termo-mecânico de compósitos de poliamida 6 com boemita não modificada e com boemita modificada por um titanato (titânio IV, tris [2 - [(2-aminoetil) amino]-O ethanolato],2-propanolato) como agente de acoplamento. Foram produzidos filmes finos dos nanocompósitos, os quais foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA) e e Análise Termo - Mecânica Dinâmica (DTMA). Os resultados mostraram que o módulo de elasticidade dos nanocompósitos aumenta com o aumento da concentração de boemita modificada e não modificada. O módulo de elasticidade atingiu 4.23 GPa para nanocompósitos com 15% em peso de Ti-boemita e 3.74 GPa para 9% em peso de boemita não modifica, praticamente o dobro do módulo de elasticidade do polímero puro. Na análise da resistência ao calor sob uma tensão constante (*Heat Distortion Temperature - HDT*), a temperatura à qual os compósitos sofreram deflexão foi 67°C, 143°C e 155°C (temperaturas relativas ao ponto onde o material atingiu 1 GPa), respectivamente para a poliamida 6, nanocompósitos com boemita pura e nanocompósitos com boemita modificada, mostrando uma grande melhora na resistência ao calor com a adição do nanoreforço.

Em um outro estudo [20], pesquisadores avaliaram as propriedades termo-mecânicas de nanocompósitos de Poliamida 11 e argila pura e argila modificada

com surfactantes (organoargila) produzidos por extrusão. A Análise Termogravimétrica mostrou que a estabilidade térmica do nanocompósito aumenta em 20 °C quando a carga de argila está abaixo de 4% em peso, mas sofre um decréscimo significativo com concentrações maiores, provavelmente devido à dispersão pouco satisfatória do reforço na matriz. A Análise Mecânica Dinâmica indicou um aumento no módulo de armazenamento de 100% em relação à poliamida 11 pura, quando a concentração de argila é de 8% em peso, enquanto que a temperatura de transição vítrea diminui em mais de 10 °C em função da concentração de argila, provavelmente devido ao surfactante contido na argila, que causa um efeito de plastificação na mesma. Os ensaios de tração também comprovaram que o módulo de elasticidade e o limite de escoamento de nanocompósitos com a organoargila melhoraram significativamente, em relação ao polímero puro. Foi verificado também que a dispersão da argila na matriz polimérica afeta consideravelmente as propriedades mecânicas.

Hamming e colaboradores [21] realizaram uma investigação a respeito da qualidade da dispersão e de como essa dispersão afeta as propriedades de compósitos de polimetilmetacrilato (PMMA) e nanopartículas de TiO₂ produzidos por meio de dissolução do solvente. Em seus estudos, algumas partículas de TiO₂ foram modificadas com um aminoácido presente em mexilhões, a fim de se aumentar as interações interfaciais entre matriz e reforço.

As análises de DMA mostraram que a temperatura de transição vítrea mais alta ocorreu para o caso do compósito com TiO₂ modificado, seguido do polímero puro e por último o compósito com partículas de TiO₂ sem tratamento prévio, indicando que houve uma interação efetiva entre os TiO₂ modificados e a matriz polimérica. As imagens de MEV do compósito com TiO₂ não modificado mostraram aglomerados do óxido com interações de repulsão com o polímero e podendo-se observar que as fraturas originaram-se nesses agrupamentos, deixando uma microestrutura de crateras. Já o TiO₂ modificado apresentou interações atrativas com o polímero, como pode ser visto na Figura 4. A partir das análises por DMA e DSC comprovou-se que a modificação na superfície do óxido de titânio levou a um aumento da T_g e do módulo de elasticidade dos nanocompósitos quando comparados ao polímero puro. Já os compósitos não

modificados apresentaram uma dispersão menos satisfatória e por consequência houve também uma piora nessas propriedades.

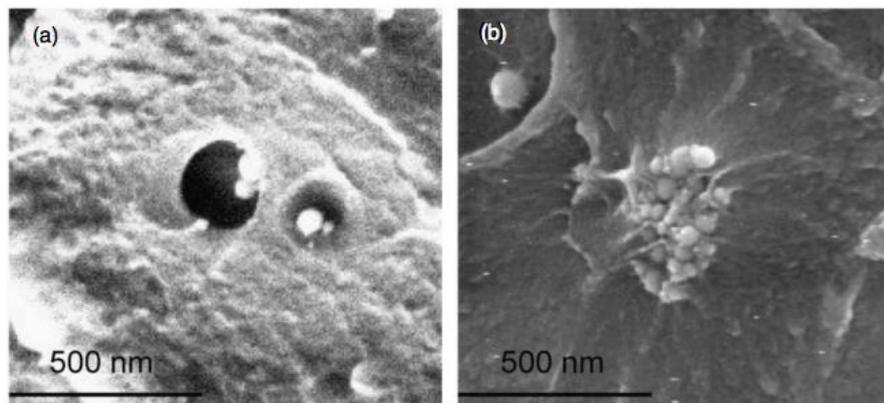


Figura 4: Imagens de MEV (a) de um aglomerado de nanopartículas de TiO_2 com uma interação de repulsão com o polímero ao redor e (b) um agrupamento de nanopartículas de TiO_2 modificado com interações de atração com o PMMA [21].

Geng et al [22] realizaram um estudo sobre o efeito do tratamento com surfactante nas propriedades mecânicas e elétricas de compósitos de nanotubos de carbono com uma matriz epóxi. Os nanotubos de carbono (CNT) foram dispersos com o surfactante não iônico Triton X-100 em duas concentrações diferentes (1 CMC e 10 CMC) em acetona. Para a fabricação do compósito, estes foram misturados à resina epóxi viscosa em diferentes concentrações (0.025, 0.05, 0.06, 0.08, 0.1 e 0.25% em peso) e submetidos a um forno à vácuo para a solidificação completa do compósito. Também foram produzidos compósitos sem tratamento com surfactante para fins comparativos.

Para avaliar as dispersões, foi usada a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV). Nas análises de MET os autores puderam observar grandes aglomerados e nanotubos empacotados nas imagens dos CNTs sem surfactante, mas nas imagens dos CNTs com surfactantes houve uma distribuição bastante homogênea dos mesmos, sem haver quebra nem encurtamento dos nanotubos. A dispersão foi melhor na amostra com maior concentração de surfactante, como pode ser visto na Figura 5.

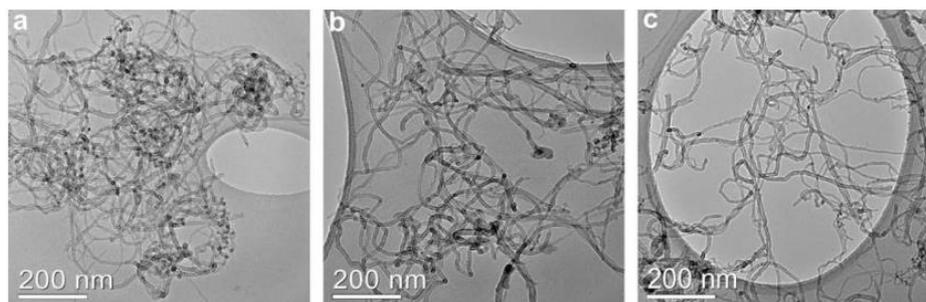


Figura 5: Imagens de MET de CNTs (a) sem tratamento com surfactante; (b) com 1 CMC de Triton x e (c) com 10 CMC de Triton x.

Com relação às propriedades mecânicas, os melhores resultados foram obtidos para os compósitos com 0.25% em peso de CNT tratados com 10 CMC de Triton X, como pode ser visto nos gráficos de resistência à flexão e módulo de flexão versus concentração de CNTs (Figura 6 e Figura 7). Os compósitos com CNTs tratados também apresentaram melhores resultados no teste de impacto.

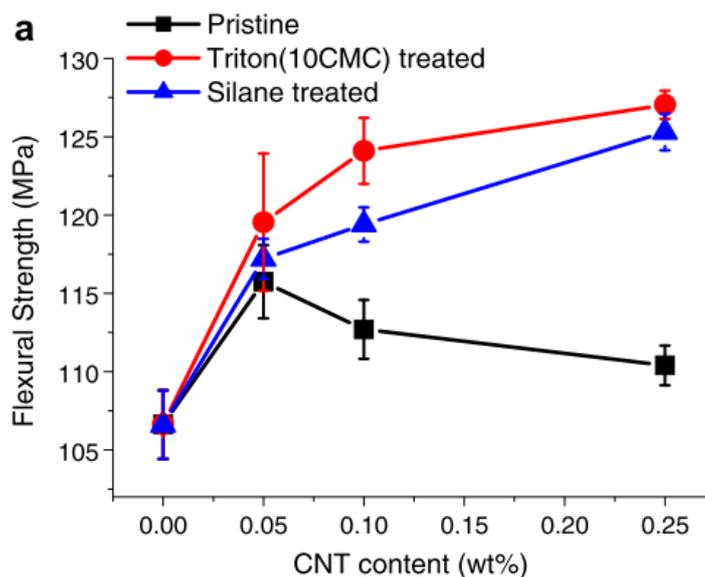


Figura 6: Gráfico da resistência à flexão versus concentração de CNTs para compósitos com e sem tratamento com Triton X [22].

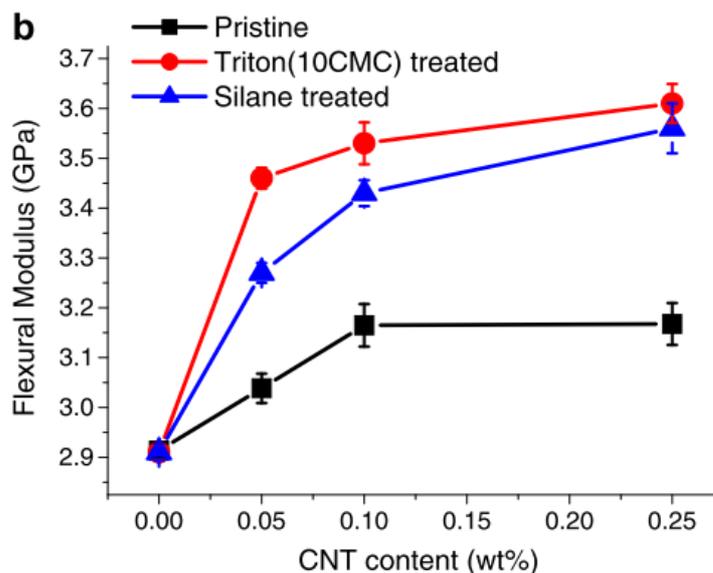


Figura 7: Gráfico do módulo de flexão versus concentração de CNTs para compósitos com e sem tratamento cm Triton X [22].

Ao analisar as imagens de MEV, os autores observaram uma micrografia característica de maior resistência ao crescimento de trincas no caso do CNTs com Triton X e também nanotubos individualmente dispersos.

Os autores atribuem os bons resultados à dispersão de CNTs com o surfactante Triton X, que agiram como dispersante e também como agente de acoplamento interfacial, segundo as comparações feitas com agentes silano no estudo. Já as propriedades elétricas dos compósitos não sofreram muitas alterações com o tratamento com surfactante.

2.4 Nanotubos de Titanato

Com a descoberta dos nanotubos de carbono, aumentou-se o interesse na investigação de nanomateriais, principalmente de nanoestruturas de óxido de titânio e titanato, pois apresentam um baixo custo de produção e são simples de se produzir, em comparação aos nanotubos de carbono. Os nanotubos de titanato apresentam alta razão de aspecto, elevada área superficial e excelentes propriedades fotocatalíticas, fotovoltaicas e de semicondutores. Suas propriedades

mecânicas são aparentemente promissoras, uma vez que muitos estudos estão sendo feitos para investigar o efeito desses nanotubos como reforço em compósitos de matriz polimérica [23]. Nanoestruturas de óxido de titânio já são empregados em células solares, degradação fotocatalítica de poluentes atmosféricos e em baterias de lítio.

Um grande avanço para a produção de nanotubos de titanato (TTNTs) se deu com o trabalho de Kasuga e colaboradores [2] [15] [24], que em 1998 sintetizaram esse material pelo método de síntese hidrotérmica alcalina. Posteriormente, esse método tornou-se o mais usado para a fabricação laboratorial dos nanotubos de titanato.

2.4.1 Fabricação de titânia e titanatos nanoestruturados unidimensionais

Os três principais métodos de fabricação de titânia e titanatos nanoestruturados são: síntese química com *template*, síntese eletroquímica e síntese hidrotérmica alcalina ou tratamento hidrotérmico.

2.4.1.1 Síntese hidrotérmica alcalina

Em 1998, Kasuga e colaboradores demonstraram um método mais simples para a preparação de TiO_2 sem a utilização de *templates*. Esse método consiste no tratamento de TiO_2 amorfo com uma solução concentrada de NaOH 10M em um reator a elevadas temperaturas. Em um processo típico, vários gramas de TiO_2 podem ser convertidos em TTNTs com quase cem por cento de aproveitamento a temperaturas de 110-150°C, seguido de lavagem com água destilada e uma solução de HCl 0.1M. Desde então foram demonstradas que todas as formas de TiO_2 (anatásio, rutilo, bruquita) podem ser transformadas em nanotubos por esse método [24,25,26].

2.4.2 Estrutura e morfologia dos nanotubos de titanato

Os nanotubos de titanato produzidos pela síntese hidrotérmica alcalina não são amorfos e possuem padrões de difração de raios-x bem definidos.

Kasuga et al caracterizam a estrutura cristalina dos TTNTs como anatásio, mas Peng et al [27,28] propuseram que a estrutura cristalina dos TTNTs corresponde ao tipo monoclinica com redes lamelares constituídas por titanato de hidrogênio ($H_2Ti_3O_7$). A morfologia tubular dessa forma de titanato pode ser obtida enrolando vários planos (100) ao redor do eixo [010]. Segundo Morgado et al [29] após a síntese hidrotérmica alcalina com TiO_2 na forma de anatásio e NaOH, obtém-se um trititanato com fórmula geral $Na_xH_{x-2}Ti_3O_{7.n}H_2O$, onde $0 < x < 2$ e $n < 1,2$ dependendo do grau de troca iônica de Na^+ por H^+ ocorrida durante a lavagem com o HCl.

Os materiais obtidos pela síntese hidrotérmica não apresentam uma única morfologia definida. Após a fabricação por esse método, pode-se obter nanotubos, nanobastões ou nanofios, nanofitas ou nanofolhas.

A geometria dos nanotubos consiste em um cilindro oco que contém diversas camadas exteriores concêntricas, em forma de cebola ou enroladas. O número de camadas pode variar de 2 a 10. Algumas vezes os nanotubos podem ter número de camadas diferentes em paredes adjacentes. Geralmente, são retos com um diâmetro constante. A razão de aspecto costuma ser maior do que 10 e pode chegar a ordem de milhares [25,26].

2.4.3 Propriedades mecânicas de compósitos de matriz polimérica e nanotubos de titanato

Até a presente data não são muitos os estudos a respeito das propriedades mecânicas de compósitos de nanotubos de titanato comparados à quantidade de estudos sobre TiO_2 nanoestruturados e nanotubos de carbono. No entanto, alguns avanços tem sido obtidos com relação ao comportamento desses materiais junto a matrizes poliméricas.

Umek e colaboradores [30] produziram compósitos de poliestireno e nanotubos de titanato por extrusão a fim de se estudar as propriedades mecânicas e estruturais desses materiais. Os nanotubos foram obtidos por síntese hidrotérmica alcalina, a qual também apresentou a formação de nanofitas e nanobastões. Os compósitos foram produzidos com 1.0% em peso de nanotubos em uma extrusora de dupla rosca a 180 °C na velocidade de 200 rpm. Com os valores obtidos nos ensaios de tração, observou-se que os compósitos não apresentaram melhoras relevantes nas propriedades mecânicas em comparação com o PS puro. Para os autores, provavelmente, isto se deve às fracas ligações entre os nanotubos e a matriz polimérica. O compósito com nanobastões apresentou um módulo de elasticidade 1.5% maior do que para o PS puro. O estudo mostrou que as nanopartículas ficaram pouco dispersas na matriz de poliestireno, apesar das nanofitas apresentarem uma dispersão mais eficiente. A Figura 8 mostra uma imagem de MEV da superfície fraturada de um compósito com 1% em peso TTNTs. A seta indica um aglomerado de nanotubos com dimensões micrônicas. De modo geral, não houve uma modificação significativa nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos em relação ao PS puro, devido à ausência de uma etapa de dispersão e/ou funcionalização da nanocarga na matriz.

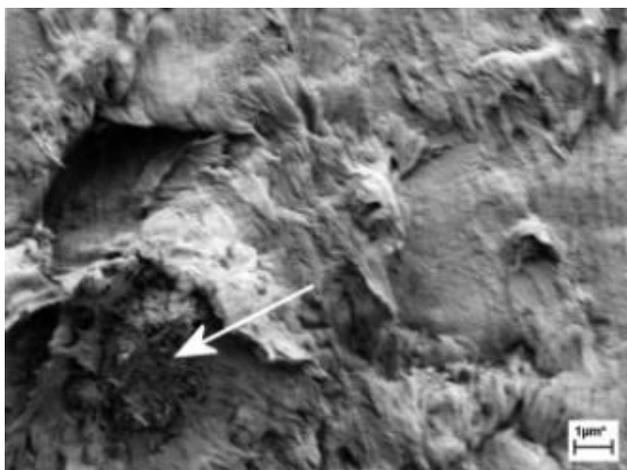


Figura 8: Imagem de MEV da superfície de fratura de um compósito com 1% em peso TTNTs [30]

Já no estudo de Kralova et al [15], os compósitos de poliamida 6 e nanotubos de titanato apresentaram um aumento de 35% no módulo de

elasticidade. Nesse estudo foram produzidos nanocompósitos de PA6 com 5% em peso de nanotubos de titanato por meio de extrusão de dupla rosca a 260 °C e 60 rpm. Também foram produzidos compósitos com TiO₂ nanométrico e micrométrico comerciais a fim de se comparar os resultados. Após a síntese, os TTNTs passaram por três processos de secagem distintos: secagem ao ar, a vácuo e por liofilização (*freeze-drying*). Em seguida foi realizado um estudo da dispersão desses nanotubos através de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão, no qual os autores alegam que os nanotubos obtidos por secagem ao ar e à vácuo formaram muitos aglomerados, enquanto que os nanotubos secos por liofilização estavam bem dispersos e com as maiores razões de aspecto (Figura 9). Dessa forma, definiu-se que os nanotubos secos por liofilização seriam adicionado à PA6. Tal compósito obteve como resultado dos ensaios mecânicos um aumento de 35% no módulo de elasticidade, o compósito PA6/TiO₂ nanométrico apresentou aumento de 14% e o compósito PA6/TiO₂ micrométrico apresentou um aumento de 9% no módulo de elasticidade em relação ao polímero puro.

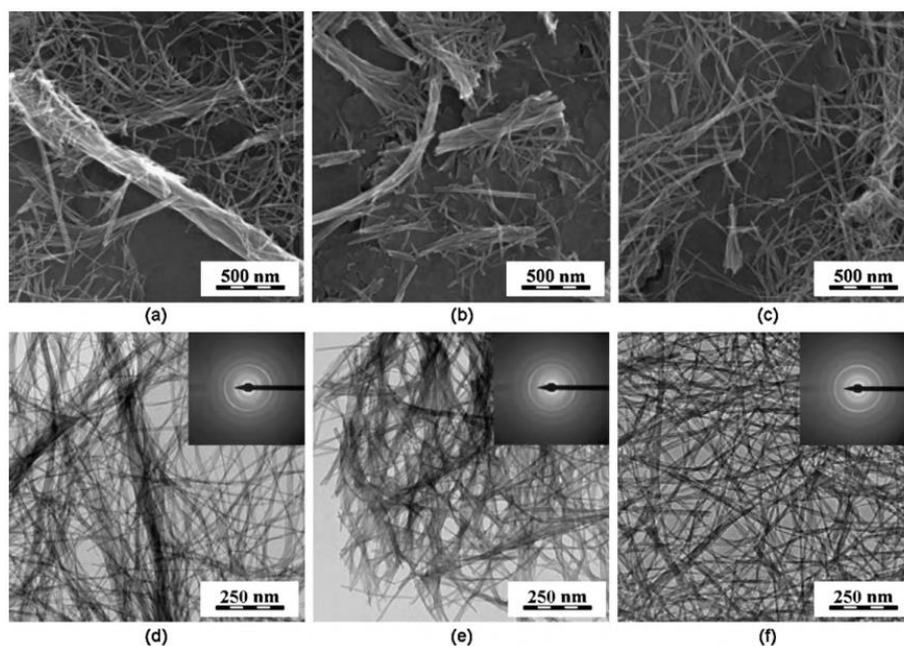


Figura 9: Morfologia dos TTNTs após os diferentes processos de secagem: (a, d) secagem ao ar, (b, e) secagem à vácuo e (c, f) secagem por liofilização. A linha de cima apresenta imagens de FESEM e a de baixo imagens de MET [15]

Pode-se notar pelos artigos citados acima que os nanotubos possuem forte tendência a se aglomerarem, formando agrupamentos. Esse fenômeno ocorre devido a sua elevada área superficial, afetando diretamente as propriedades

mecânicas do compósito. Assim sendo, muitos pesquisadores realizaram estudos sobre compósitos com nanotubos de titanato, em que este passa por algum tipo de tratamento para modificar sua superfície ou torná-la mais ávida pela fase matriz para que dessa forma, os nanotubos se afastem uns dos outros e se aproximem do polímero. Algumas maneiras de se modificar as superfícies dos nanotubos de titanato são a) através da funcionalização química com agentes de acoplamento do tipo silano e b) por meio da adição de surfactantes [2] [26].

Shi et al [31] reportaram o primeiro trabalho de modificação superficial de TTNTs com um polímero biodegradável. Eles transformaram os grupos hidroxilo inorgânicos dos TTNTs em grupos hidroxílicos orgânicos através da funcionalização com APTES e glicidol. Espectros de infravermelho e ressonância magnética nuclear indicaram que a ancoragem dos grupos orgânicos na superfície dos TTNTs foi bem sucedida. Posteriormente, os grupos hidroxilo orgânicos foram utilizados como iniciadores da polimerização por abertura de anéis de poli- ϵ -caprolactona (PCL) em presença de trietilaluminio como catalisador. Estes nanotubos com PCL foram facilmente dispersos em vários solventes orgânicos como n-butanol, cloroformo e etanol.

2.5 Modificação da superfície com surfactantes

2.5.1 O que são surfactantes

Os surfactantes podem ser considerados um dos produtos mais versáteis da indústria química, sendo usados em óleos de motor de carros, em detergentes de limpeza, em medicamentos, em perfuração e outras etapas da exploração de petróleo, em processos de flotação no beneficiamento de minérios e em muitas outras aplicações.

A palavra surfactante tem origem no termo inglês *surface-active agent*, que, traduzindo, significa *agente tenso-ativo*. Essa descrição está relacionada ao fato do surfactante ter a capacidade de se adsorver na superfície de um componente, modificando a região de contato, de modo a reduzir a energia livre interfacial do

sistema. Esta substância apresenta uma estrutura molecular bastante distinta do substrato, composta por uma cadeia de hidrocarboneto hidrofóbica na cauda e um grupo funcional hidrofílico polar na cabeça da molécula (Figura 10). A Figura 11 apresenta um esquema da atuação do surfactante CTAB ao ser misturado a nanotubos de titanato. Uma propriedade comum a todos os surfactantes é a tendência a formação de agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. Esses agregados são chamados de micelas e a concentração a partir da qual são formadas as micelas (micelização - Figura 12) é denominada de Concentração Crítica Micelar (CMC). Assim, acima da CMC, todo surfactante adicionado ao sistema se une a uma micela. Antes de se atingir a CMC, a tensão superficial muda consideravelmente com a concentração de surfactante, Após a CMC, a tensão superficial se mantém relativamente constante, com pequenas variações. A CMC é diferente para cada surfactante e depende da temperatura e pressão do meio e até mesmo da presença de outro agente tensoativo. A CMC também pode variar de solvente para solvente.

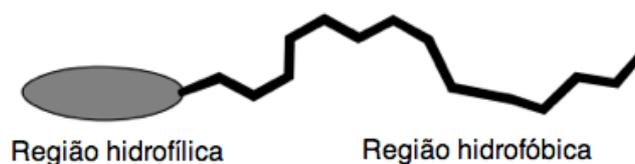


Figura 10: Estrutura esquemática de um surfactante [32]

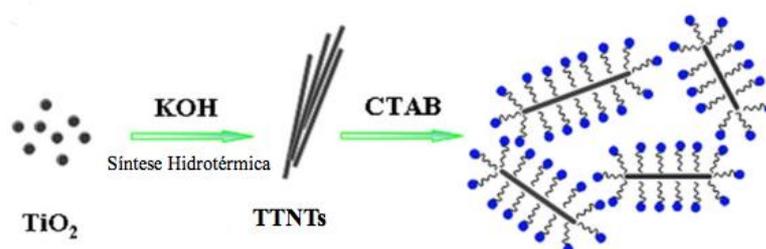


Figura 11: Esquema da atuação do CTAB ao ser misturados a TTNTs [33]

O modelo mais aceito para ilustrar o comportamento de uma micela é o modelo de Stigter [34] [35]. Segundo este, os monômeros dos surfactantes se

organizariam em uma forma esférica, onde todas as porções hidrofóbicas do surfactante estariam voltadas para o centro, formando o núcleo e os agrupamentos hidrofílicos na superfície da esfera, formando a interface com a água [36] [37] [38] .

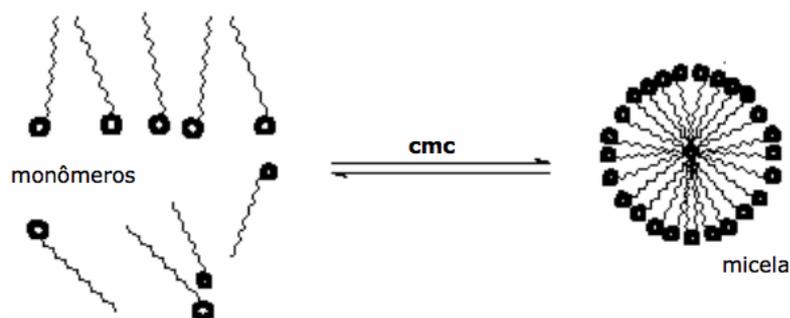


Figura 12: Ilustração do processo de micelização do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em solução aquosa [39]

2.5.2 Adsorção de surfactantes e a modificação da interface

A energia livre interfacial é a menor quantidade de trabalho necessária para se criar uma interface. A energia livre interfacial por unidade de área é o que se mede para determinar a tensão interfacial entre duas fases. A tensão superficial (ou interfacial) também é uma medida da diferença de natureza entre duas fases que se conectam através de uma interface, de modo que quanto maior for a diferença de natureza entre os dois componentes, maior será a tensão superficial entre estes.

Quando se mede a tensão superficial de um líquido, o que está sendo medida é a energia livre superficial por unidade de área da interface do líquido com o ar acima dele. Portanto, quando se deseja expandir uma interface, o mínimo trabalho requerido é o produto da tensão interfacial γ_I e o aumento na área da interface: $W_{\min} = \gamma_I \times \Delta \text{área interfacial}$. Um surfactante é uma substância que em concentrações baixas se adsorve nas interfaces do sistema e altera significativamente a quantidade mínima de trabalho necessária para a expansão

dessas interfaces. Geralmente, surfactantes agem de maneira a reduzir a energia livre interfacial, em vez de aumentá-la, embora também há situações em que a energia livre de interface é aumentada.

Quando uma molécula de surfactante entra em contato com um solvente, como a água, a região hidrofóbica causa uma distorção nas ligações entre as moléculas de água com a quebra das ligações de hidrogênio e rearranja as mesmas próximas ao grupo hidrofóbico, aumentando a energia livre do sistema. O sistema reage expelindo as moléculas de surfactantes para as interfaces do sistema, com o grupo hidrofóbico orientado de forma a ter o mínimo contato com as moléculas de água. Assim, é gerada uma força contrária à tensão interfacial, diminuindo a tensão superficial γ da água [38].

Os surfactantes podem atuar em sistemas líquido-gás, líquido-líquido e líquido-sólido. No caso de interfaces entre líquido e sólido, o fenômeno físico-químico presente na adsorção é a molhabilidade (Figura 13). A modificação da natureza da superfície por parte do surfactante irá depender do grau de molhabilidade deste sistema, onde θ é o ângulo de contato entre as duas fases e γ é a tensão superficial.

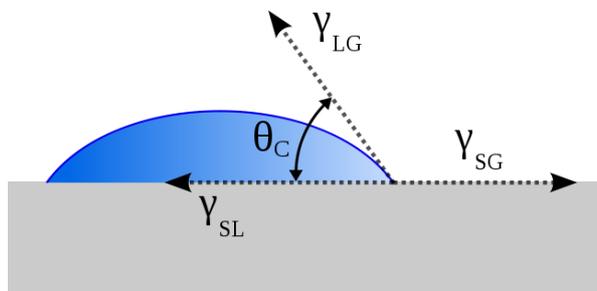


Figura 13: Ângulo de contato e tensões superficiais entre as três fases sólida, líquida e gasosa

A condição de equilíbrio das tensões superficiais é expressa pela Equação 1: Equação de Young:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1)$$

Assim, quando o ângulo θ for menor do que 90° , o molhamento é parcial e a superfície é considerada hidrofílica. Quando θ for maior do que 90° , haverá pouco molhamento e a superfície caracteriza-se como hidrofóbica. Quando θ for próximo de zero, o líquido estará como um filme fino sobre o sólido.

2.5.3 Classificação dos surfactantes

Os surfactantes podem ser classificados de acordo com a carga ou a ausência desta na região da cabeça da molécula. Quando esta região apresenta carga positiva, eles são classificados como catiônicos. Quando a carga for negativa, eles são aniônicos e se não houver nenhuma carga, são denominados não iônicos. Os surfactantes anfóteros ou Zwitteriônicos são aqueles que podem apresentar carga positiva, negativa ou nenhuma carga, dependendo das condições da solução [40].

2.5.4 Como atuam as forças elétricas na superfície das partículas

O modelo utilizado para explicar como atuam as forças elétricas na superfície das partículas é o Modelo da Camada Dupla.

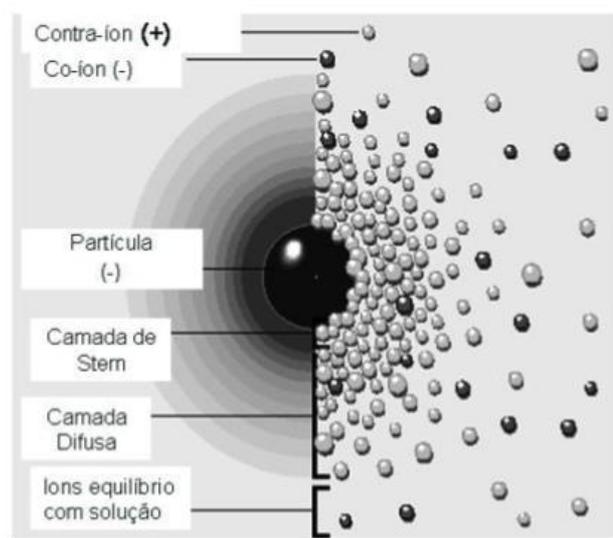


Figura 14: Modelo da Camada Dupla

De acordo com o Modelo da Camada Dupla (Figura 14), ao redor da partícula coexistirão íons de carga oposta, denominados de contra-íons. Supondo que a partícula apresente carga negativa, devido à atração eletrostática, inicialmente alguns íons positivos formam uma rígida camada ao redor da

partícula, conhecida como camada de Stern. No entanto, outros contra-íons são atraídos para a camada de Stern, gerando um equilíbrio dinâmico e dando origem a uma segunda camada chamada de difusa, que vai ficando mais dispersa, à medida que se distancia da camada de Stern, até entrar em equilíbrio com os demais íons presentes na suspensão.

A camada difusa possui um déficit de íons negativos, que têm sua concentração aumentada à medida que se distanciam da camada de Stern. Assim, esta camada é vista como uma atmosfera carregada rodeando a partícula. A qualquer distância da superfície, a densidade das cargas será igual à diferença de concentração entre os íons positivos e negativos, sendo maior a densidade quanto mais próxima às partículas.

A partícula negativa e sua atmosfera positiva produzem um potencial elétrico na solução, o qual tem um valor máximo na superfície e diminui gradualmente à medida que se distancia da camada difusa. A queda do potencial e as distâncias entre as partículas são indicadores da força de repulsão entre as partículas. Um ponto particular é o potencial na junção entre as duas camadas (de Stern e difusa), conhecido como potencial zeta, e que pode ser determinado pela velocidade de migração da partícula em um aparelho de microeletroforese. Trata-se de uma maneira efetiva de controlar o comportamento das partículas, pois indica a interação entre o potencial de superfície e as forças de repulsão entre estas [41] [42] [43] [44].

Sendo assim, para os casos em que se deseja uma boa dispersão das partículas em suspensão com o uso de surfactantes, é importante saber o ponto isoelétrico (valor de pH em que o potencial zeta é zero) dessas partículas. Quando se define em que faixas de pH a partícula apresenta carga positiva ou negativa, aumenta a probabilidade do surfactante ser atraído e se adsorver na superfície da mesma, estando a suspensão com o valor de pH mais adequado a esse processo.

2.5.5 Estudo de casos

O artigo descrito a seguir ilustra um estudo feito com nanotubos de titanato e os surfactantes CTAB e SDS, que foram utilizados neste trabalho. No entanto, o artigo não contempla compósitos, nem propriedades mecânicas de materiais, o

mesmo contribuiu para definição de concentrações e de que tipos de surfactantes são aplicados à nanotubos de titanato.

Hongyun e colaboradores [45] estudaram a extração de partículas de ftalatos sólidas de diferentes águas usando nanotubos tratados previamente com surfactantes. Nesse estudo foram utilizados o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS). Ao ocorrer a adsorção dos surfactantes na superfície dos nanotubos, o grupo hidrofóbico dos surfactantes fica orientado em direção às moléculas de água, muitas vezes rompendo suas ligações, causando um aumento da energia interfacial do sistema. Para diminuir a energia livre, as partículas de TTNTs, que apresentam um comportamento hidrofóbico se uniriam aos ftalatos, que são partículas orgânicas não iônicas. No entanto, em um estudo preliminar para avaliar a influência desses surfactantes no aumento da hidrofobicidade dos nanotubos, o SDS foi descartado, pois houve pouca adsorção desse surfactante nos TTNTs, não conferindo a estes a característica de hidrofobicidade necessária para haver grande absorção de ftalatos pelos TTNTs. Já a absorção de ftalatos por TTNTs com CTAB foi satisfatória neste estudo preliminar.

Uma forma de se avaliar a adsorção de surfactantes catiônicos ou aniônicos na superfície de uma substância é através do potencial zeta. Sabendo-se que o ponto isoelétrico (PIE) dos nanotubos utilizados no estudo de Hongyun et al, era de 5.3, foi feita uma análise do potencial zeta dos TTNTs variando-se a concentração de CTAB e mantendo-se o pH em 9.5. Como os nanotubos apresentam uma carga negativa em soluções com pH acima de 5.3 e positivas abaixo desse pH, mantendo-se o pH em 9.5 aumentam-se as interações eletrostáticas de atração entre o CTAB (positivo) e os nanotubos (negativos). A Figura 15 apresenta o gráfico do potencial zeta dos TTNTs versus a concentração de CTAB por miligrama de nanotubos. No gráfico, pode-se notar que na faixa de 0 a 10 mg CTAB/g TTNTs, o potencial zeta dos TTNTs mudam de negativo para zero. Com o aumento da adição do surfactante, o mesmo se torna positivo. a partir de aproximadamente 100 mg CTAB/g TTNTs o potencial zeta começa a apresentar um comportamento mais linear, garantindo que praticamente todas as superfícies de TTNTs estariam cobertas com o CTAB.

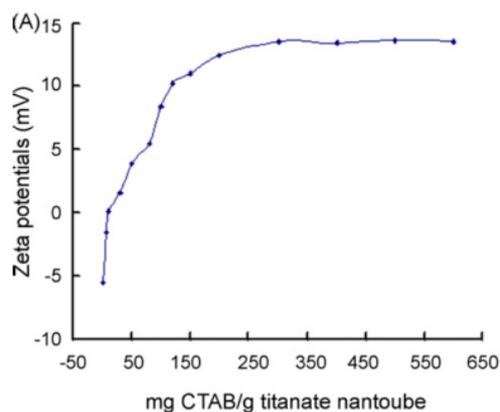


Figura 15: Potencial Zeta das soluções de nanotubos de titanato com diferentes quantidades de CTAB a pH 9.5

No estudo em questão, a maior absorção de ftalatos pelos nanotubos ocorreu nas concentrações de 80 a 300 mg CTAB por grama de nanotubo, o que pode ser visto pelo gráfico da Figura 15, onde a curva apresenta um comportamento mais retilíneo em concentrações maiores do que aproximadamente 100 mg CTAB por grama de nanotubo. Os autores concluíram que os nanotubos de titanato modificados com o surfactante CTAB efetivamente absorvem partículas de ftalatos em soluções aquosas de maneira satisfatória, podendo vir a ser uma substância promissora para capturar compostos orgânicos do meio ambiente [45].

2.6 Poliamidas

A poliamida ou PA é um polímero termoplástico sintético criado na década de 30 pela DuPont. Esse polímero apresenta uma estrutura molecular composta por monômeros de amida (-CONH-).

A nomenclatura das poliamidas produzidas pela policondensação de diaminas e ácido carboxílico consiste em 2 dígitos. O primeiro referindo-se ao número de carbono da diamina usada como reagente e o segundo referindo-se ao número de carbono do ácido carboxílico usado como reagente. Já a nomenclatura das poliamidas sintetizadas por outros métodos se baseia em 1 dígito, referente ao número de carbono do ácido utilizado como reagente. Exemplo na Figura 16.

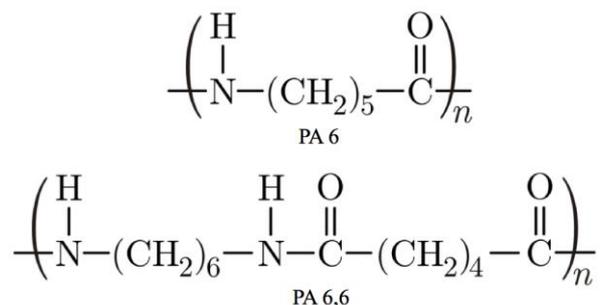


Figura 16: Monômeros da poliamida 6 e da poliamida 6,6

As poliamidas possuem baixa densidade, boa resistência térmica e química e grande durabilidade. São diversas as áreas de aplicação desse polímero: indústria têxtil, automotiva, petrolífera, desportiva, etc [46].

2.6.1 Nylon 11

O Nylon 11 é um polímero termoplástico comercial de alta performance da família das poliamidas. Ele é produzido a partir do óleo de mamona e foi desenvolvido pela empresa Arkema em 1942. Até hoje, essa empresa é a principal produtora de Nylon 11 no mundo.

Também chamado de poliamida 11, esse polímero é formado pela reação de condensação do ácido aminoundecanóico a aproximadamente 200 °C com remoção do excesso de água. Sua estrutura química é apresentada na Figura 17.

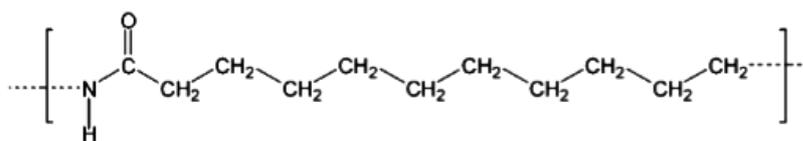


Figura 17: Monômero do Nylon 11

O Nylon 11 é um material que apresenta elevada resistência química e térmica, quando comparado a outros polímeros. Devido a estas propriedades e por possuir resistência à fadiga e fluência e boa resistência à tração, sua principal aplicação é em dutos flexíveis da indústria *offshore*. Outra vantagem que possui é o fato de poder ser fabricado por extrusão com diâmetros e espessuras variadas em processos contínuos [46] [47].

As linhas flexíveis são constituídas por superposições de camadas poliméricas e camadas metálicas espiraladas (Figura 18). As camadas metálicas fornecem a essas linhas resistência mecânica aos diversos carregamentos a que é submetida durante sua vida útil. Já as camadas poliméricas - em sua maioria de Nylon 11- conferem à linha estanqueidade, resistência à corrosão e redução de atrito entre as camadas metálicas.



Figura 18: Seção de um tubo flexível e suas diversas camadas

Em comparação a outras poliamidas, o Nylon 11 é muito resistente a diversos compostos químicos, inclusive a óleos, hidrocarbonetos e variados solventes. Esse polímero também apresenta reduzida absorção de água e é resistente à ácidos e bases. No entanto, a principal degradação química que pode ocorrer neste material é a redução do peso molecular devido à hidrólise, que é a reação inversa à reação de formação das cadeias poliméricas. Essa degradação pode ocorrer em sistemas com água a altas temperaturas e pode ser acelerada pela presença de ácidos e em alguns casos, também por bases.

2.6.1.1 Nanocompósitos de Nylon 11

O efeito da adição de nanomateriais como reforço em compósitos de matriz de Nylon 11 tem sido investigada por diversos pesquisadores, devido a possíveis melhoras nas propriedades mecânicas desse material.

Em 2003, Liu et al [20] fizeram um estudo dos efeitos da adição de diferentes concentrações de nanoargilas (1, 2, 4 e 8 % em peso) em compósitos de Nylon 11, processados por uma extrusora de dupla rosca.

Com as análises de TGA, observou-se uma melhora de 20 °C na estabilidade térmica dos nanocompósitos com até 4% em peso. No entanto, a estabilidade térmica foi bastante reduzida com concentrações maiores de nanoargila, provavelmente associada à uma dispersão inadequada. Após os ensaios mecânicos de tração, concluiu-se que o limite de escoamento aumentou consideravelmente em baixas concentrações de argila e diminuiu levemente para os compósitos com 8% em peso de argila. Já o módulo de elasticidade, aumentou com o aumento da nanocarga, em comparação ao Nylon 11 puro, como pode ser visto no gráfico da Figura 19.

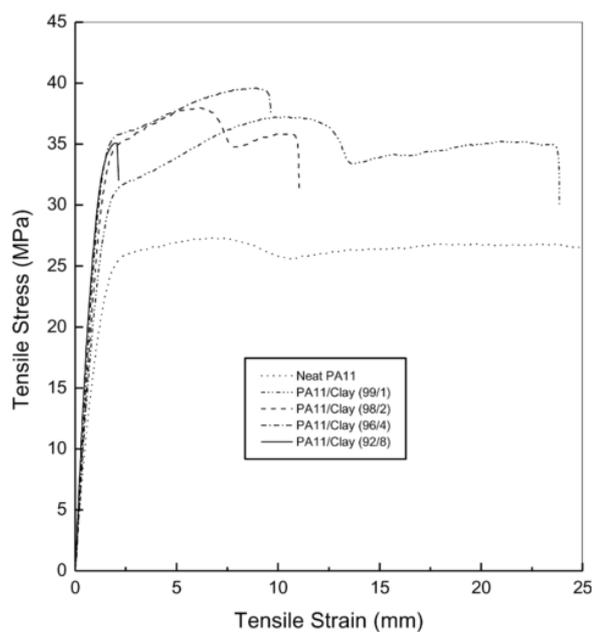


Figura 19: Curva Tensão x Deformação para o Nylon 11 e os compósitos de nanoargila em diversas concentrações [20]