

4. Materiais e Métodos

4.1 Síntese dos Nanotubos (TTNTs)

Os TTNTs com estrutura de trititanatos foram produzidos por síntese hidrotérmica alcalina, de acordo com Morgado e al [29]. O material usado como precursor foi o óxido de titânio (anatásio) em pó. Nessa etapa, todos os reagentes utilizados foram da marca Vetec.

O equipamento usado para a síntese foi um reator Berghof com recipiente interior de PTFE, resistência elétrica, controle de temperatura, de pressão e de agitação mecânica. 8.75 g de anatásio foram misturados a 350 mL de uma solução 10 M de NaOH, mantendo uma relação sólido/líquido de 2.5%. O sistema foi isolado e aquecido a 120 °C por 24h com agitação constante a uma velocidade de 320 rpm. Para se obter a quantidade em massa de nanotubos suficiente para a realização deste trabalho, foram efetuadas aproximadamente 6 bateladas. A Figura 20 mostra o reator utilizado para a síntese dos TTNTs.



Figura 20: Reator Berghof usado na síntese dos TTNTs

O material precipitado foi retirado do reator e submetido a uma lavagem posterior. Nessa lavagem, o precipitado foi depositado em 1 L de água destilada, agitado magneticamente durante 30 min e depois decantado para renovação da

água. Este procedimento foi repetido várias vezes até que se atingisse um pH do material decantado de aproximadamente 10.5. Finalmente, o material foi separado em duas partes: uma que foi filtrada diretamente em um funil de Buchner acoplado a uma bomba de vácuo e outra que foi lavada com HCl. A lavagem ácida foi realizada colocando-se o material decantado em 300 mL de água sob agitação magnética e o pH foi ajustado até um valor de 1.5 com a adição de uma solução de HCl 1M. Posteriormente, o volume da solução foi ajustado a 600 mL e novas adições de HCl foram feitas para manter o valor do pH. A suspensão foi agitada por mais 1h e em seguida o pH foi novamente regulado. Este material também foi filtrado a vácuo. Ao final do processo foram obtidos dois tipos de TTNTs:

- TTNTs/H: com alto teor de sódio, lavado somente com água destilada até um pH aproximado de 10.5.

- TTNTs/L: com baixo teor de sódio, lavado com HCl até o pH de 1.5.

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

4.2 Dispersão dos TTNTs com surfactantes

Foi realizado um estudo da dispersão dos nanotubos em diferentes condições para que fossem avaliados os melhores parâmetros de tratamento dos nanotubos com surfactantes. Assim, primeiramente foram definidas as quantidades de cada surfactante em relação aos nanotubos para posteriormente ser definida a massa de nanotubos e o volume de solvente para a dispersão. Os surfactantes utilizados foram o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB - $C_{19}H_{42}BrN$), que é catiônico e o dodecil sulfato de sódio (SDS - $C_{12}H_{25}NaO_4S$), que é aniônico, ambos da marca Vetec. A concentração crítica micelar (CMC) do CTAB em água é 0.34 g/L e do SDS é 2.39 g/L [48], [49].

4.2.1. Definição da concentração de surfactantes e da massa de TTNTs

Para definir a concentração necessária para ocorrer a máxima adsorção de surfactante na superfícies dos nanotubos, foi feita uma análise do potencial zeta dos TTNTs com diferentes concentrações de surfactantes, Como realizado por Hongyun et al [45]. A concentração escolhida de cada surfactante foi aquela a partir da qual o potencial zeta dos nanotubos atingiu um valor mais elevado que os demais e que, a partir desta não houve uma modificação significativa no potencial dos TTNTs com novas adições de surfactante, indicando maior estabilidade da dispersão. Para o CTAB, a concentração ótima utilizada foi 0.85 g CTAB/g TTNTs e para o SDS foi 11.95 g SDS/g TTNTs. A concentração de nanotubos para as dispersões foi definida em 2 mg/mL, baseado em estudos prévios [31].

Foi definido o volume de solvente em 100 mL devido a condições laboratoriais e a partir daí, definiu-se a quantidade de nanotubos de titanato em 0.02 g. As quantidades de surfactantes foram adaptadas para essa massa de nanotubos e o volume de solvente, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Definição da concentração dos surfactantes

	Conc. Ótima (g/g TTNTs)	Massa (g/0.02 g TTNTs)	CMC em 100 mL (g)	Para 0.02 g TTNTs em 100 mL
CTAB	0.85	0.017	0.034	0.5CMC
SDS	11.95	0.239	0.239	1CMC

Para as dispersões foram escolhidos dois solventes: água destilada e butanol da marca Vetec. Os nanotubos foram misturados a cada surfactante e submetidos a um equipamento dispersor Ultra Turrax Ika, modelo T25 em três tempos distintos, 15, 30 e 60 min a velocidade de 5000 rpm. Após a dispersão, duas gotas da solução foram pingadas em um porta-amostras e colocadas em uma estufa Labconte, modelo 440-D com ar circulante por 40 min a 50 °C para evaporação completa do solvente. Em seguida, este mesmo porta-amostra foi encaminhado

para análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde foram avaliadas e comparadas as dispersões. O esquema da dispersão é ilustrado na Figura 21.

Para a dispersão com o surfactante catiônico CTAB foi utilizado o TTNTs/H e para a dispersão com o surfactante aniônico SDS foi utilizado o TTNTs/L, pois durante a caracterização das amostras, constatou-se que os nanotubos de ambos os teores de sódio apresentam PIE em torno de 2.5. Assim, em meios básicos os pós apresentam carga negativa e em meios bastante ácidos apresentam carga positiva. Dessa forma, se torna mais fácil manter o pH ácido ou básico de acordo com o tipo de amostra de TTNT que se utiliza na solução com o solvente.

Sendo assim, as dispersões com CTAB + TTNTs/H apresentaram pH em torno de 8 e as dispersões SDS + TTNTs/L apresentaram pH em torno de 1.5.

Tabela 2: Relação dos parâmetros da dispersão

Surfactante/TTNTs	Solvente	15 min	30 min	60 min
Catiônico (CTAB)	Butanol	X	X	X
	H ₂ O	X	X	X
Aniônico (SDS)	Butanol	X	X	X
	H ₂ O	X	X	X
TTNTs	Butanol	X	X	X
	H ₂ O	X	X	X

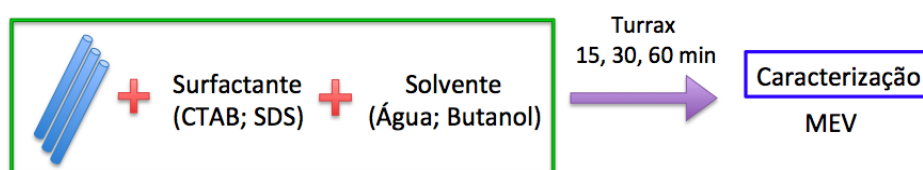


Figura 21: Procedimento padrão para o estudo da dispersão de TTNTs

Após as análises de MEV, foi escolhida a combinação TTNTs + Surfactante + Solvente + Tempo que melhor dispersou os TTNTs para o caso do CTAB e para o SDS. Assim, antes da fabricação dos nanocompósitos, os nanotubos foram

dispersos com tais parâmetros selecionados para posteriormente serem misturados e incorporados à matriz de Nylon 11.

4.3 Caracterização dos TTNTS puros e tratados com surfactantes

4.3.1 Fotometria de Chama

O teor de sódio dos TTNTs/H e TTNTs/L de partida foi quantificado pela técnica de fotometria de chama em base seca. As amostras em pó foram dissolvidas em H₂SO₄ concentrado, diluídas para a faixa apropriada de calibração e analisadas utilizando um espectrômetro Micronal B462.

4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

Foi empregada difração de raios-X pelo método do pó para a verificação da formação de TTNTs após a síntese. Foi utilizado um difratômetro Siemens, modelo D5000 Kristalloflex, operando com radiação CuK α a 40kV e 35 mA, varrendo 2θ na faixa de 5 a 80 °C a uma taxa de 0.1°/min, passo de 0.02° e tempo de aquisição de 12 s. O precursor também foi caracterizado por esta técnica a fim de se verificar a presença da fase cristalina indicada pelo fornecedor.

4.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Utilizou-se também a microscopia eletrônica de transmissão para a verificação da formação dos TTNTs. As amostras foram previamente dispersas com álcool isopropílico da marca Merck em ultrassom por 45 min. Duas gotas da dispersão foram depositadas sobre uma grade de cobre, recoberta por um filme de carbono perfurado. As imagens foram obtidas em um microscópio JEOL 2010, equipado com uma câmera CCD da Gatan, operando com uma voltagem de 200 kV.

4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e a dispersão dos TTNTs com e sem tratamento com surfactantes foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6510L, operando no modo de elétrons secundários (SE) e com voltagem de aceleração de 20 kV. Foram depositadas duas gotas da dispersão no próprio porta-amostras do equipamento.

4.3.5 Medições de área superficial específica

A área superficial específica dos TTNTs foi medida por adsorção de N₂ a -196 °C em um equipamento de Micromeritics, modelo ASAP 2020 aplicando a equação clássica de BET. Na análise, utilizou-se amostras de 300 mg. As amostras foram pré-tratadas 120°C a vácuo.

4.3.6. Medição do potencial zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas a fim de se investigar as características da carga da superfície dos TTNTs e a medição do ponto isoelétrico dos mesmos e assim se definir a melhor faixa de pH para a dispersão com o surfactante catiônico e o aniônico. Foi utilizado um equipamento ZetaSizer Nano-ZS da Malvern Instruments, equipado com célula eletroforética capilar e titulador automático. Neste instrumento, o potencial zeta é calculado a partir da mobilidade eletroforética das partículas efetivamente medida. As amostras foram preparadas dispersando-se 150 mg de pó em 100 mL de água deionizada. O potencial zeta foi medido conforme o pH da solução foi ajustado na faixa de 1-10 por meio da adição de uma solução de HCl 0.1 M e NaOH 0.1 M. O ponto isoelétrico (PIE) foi determinado a partir da curva de potencial zeta vs pH e corresponde ao valor de pH em que o potencial zeta é zero.

4.3.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas análises termogravimétricas em um equipamento TA, modelo Q500, na faixa de temperatura de 30 a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de hidrogênio. O objetivo desta análise é avaliar o perfil de degradação térmica do material.

4.4 Fabricação dos nanocompósitos

4.4.1 Nylon 11

Para a fabricação dos compósitos foi utilizado o polímero Nylon 11 Rilsan® PA G BESNO TL, fornecido pela empresa Arkema. De acordo com instruções do fabricante, este material foi submetido a estufa por aproximadamente 4h a temperatura de 80 °C para remoção de umidade antes que fosse processado na extrusora. A Tabela 3 apresenta as características desse material como recebido.

Tabela 3: Propriedades gerais do Nylon 11 fornecidas pela empresa Arkema

Propriedades	Valores
Temperatura de fusão	186 °C
Limite de escoamento	39 MPa
Limite de resistência	57 MPa
Deformação no escoamento	5%
Deformação na ruptura	>200%
Módulo de elasticidade	1280 MPa

4.4.2. Processamento dos nanocompósitos de Nylon 11

Após a síntese, dispersão e secagem em estufa, os nanotubos sem tratamento com surfactantes foram pesados e misturados aos pellets de Nylon 11 em beckeres separados de acordo com as concentrações 0.5, 1.0, 2.0 e 5.0 % em peso. A mistura TTNTs/H + Nylon 11 e TTNTs/L + Nylon 11 foram transferidas dos beckeres para uma microextrusora de dupla rosca co-rotante DSC Xplore, modelo 5-08-20, de capacidade máxima 5 cm³ (Figura 22). Em seguida, esse material foi processado em uma microinjetora DSC Xplore, modelo 4-11-10, com capacidade máxima de 5.5 cm³ equipada com um molde modelo gravatinha de aço inox (Figura 23)



Figura 22: Microextrusora utilizada para a fabricação dos compósitos



Figura 23: Microinjetora utilizada para a fabricação dos compósitos

Os TTNTs dispersos com CTAB e SDS também foram misturados ao Nylon 11 em beckeres separados, nas concentrações de 0.5 e 2.0 % em peso, em dois grupos, de acordo com o esquema da Tabela 4 e processados da maneira descrita anteriormente na microextrusora e injetora. O Nylon 11 puro também foi processado com os mesmos parâmetros para fins comparativos.

Tabela 4: Compósitos produzidos na extrusora de acordo com a amostra de nanotubos utilizada como reforço e as concentrações dos mesmos.

Nanocompósitos	Concentrações TTNTs
TTNTs/H + Nylon 11	0.5, 1.0, 2.0, 5.0 % wt
TTNTs/L + Nylon 11	0.5, 1.0, 2.0, 5.0 % wt
TTNTs/CTAB + Nylon 11	0.5, 2.0 % wt
TTNTs/SDS + Nylon 11	0.5, 2.0 % wt

Os nanocompósitos foram processados a uma temperatura de 275 °C na microextrusora com uma rotação das roscas de 100 rpm. Após o processamento na microextrusora, o material foi transferido à injetora através de um dispositivo aquecido a 255 °C e por fim injetado no molde gravatinha, cuja temperatura era de 60 °C. A Figura 24 mostra o nanocompósito fabricado.



Figura 24: Formato do corpo de prova fabricado na microextrusora e na microinjetora.

4.5. Caracterização dos nanocompósitos

4.5.1. Ensaio de tração

Aproximadamente 12 corpos de prova de cada amostra de nanocompósitos produzidos foram submetidos ao ensaio de tração em uma máquina de ensaio universal, modelo DL 3000, segundo a norma ASTM D638. A célula de carga utilizada foi de 1000 kgf e a velocidade de separação das garras de 20 mm/min. Esse valor foi definido a partir de testes preliminares, em que houve fratura dos corpos de prova no intervalo de 30 s a 5 min, garantindo assim que todos os corpos de prova testados sofressem fratura no tempo previsto. Todos os corpos de prova foram mantidos em um ambiente com umidade relativa de 50% a 23 °C por 48h antes dos ensaios.

A partir dos ensaios, foram obtidas curvas tensão-deformação que permitiram extrair as informações de limite de escoamento, limite de resistência mecânica, deformação no escoamento, deformação na ruptura e módulo de elasticidade.

4.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas análises termogravimétricas em um equipamento TA, modelo Q500, na faixa de temperatura de 30 a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de hidrogênio. O objetivo desta análise é avaliar o perfil de degradação térmica do material.

4.5.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

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

- Aquecimento da amostra de -80°C até 280 °C a 20 °C/min.
- Permanência em 280 °C por 1 min.
- Resfriamento rápido até -80 °C.
- Novo aquecimento de -80 °C até 280 °C a 20 °C/min.
- Resfriamento de 280 °C até -80 °C a 10 °C/min
- Novo aquecimento de -80 °C até 280 °C a 10 °C/min.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após os ensaios de tração, a fratura do Nylon 11 com TTNTs/H e TTNTs/L e do Nylon 11 com TTNTs/CTAB e TTNTs/SDS foram caracterizados em MEV, no mesmo equipamento citado na seção 4.3.4., nas voltagens de aceleração de 5 e 20 kV. Para a observação da fratura, foram utilizados os métodos de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). Para a identificação das cargas na matriz utilizou-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A preparação das amostras consistiu no recobrimento das fraturas com uma camada de ouro.