

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização dos nanotubos de titanato puros

#### 5.1.1 Caracterização por MET

Após a síntese, os nanotubos foram caracterizados por MET, DRX e análise BET para verificação das condições dos mesmos. A Figura 25 apresenta as imagens dos TTNTs produzidos.

Na Figura 25, pode-se notar a presença dos nanotubos de titanato e também de nanofitas (Figura 25a e Figura 25b). A presença de nanofitas pode ocorrer em síntese hidrotérmica alcalina com KOH ou quando o processo ocorre em temperaturas acima de 170 °C. Durante a síntese, as nanofolhas de titanato se formam e se dobram ou enrolam até formarem nanotubos. No entanto se houver uma maior concentração de Ti (IV) dissolvido, aumenta a velocidade de crescimento das nanofolhas e o aumento da espessura resulta no dobramento da nanofolha em formato de nanofita. Na síntese dos nanotubos em questão, a formação de nanofitas pode ser explicada por um suposto gradiente de concentração de Na<sup>+</sup> em algumas regiões do recipiente de Teflon do reator durante a agitação. Em regiões com maior concentração de Na<sup>+</sup>, pode haver maior dissolução de Ti, propiciando a geração de nanofitas além dos nanotubos [36].

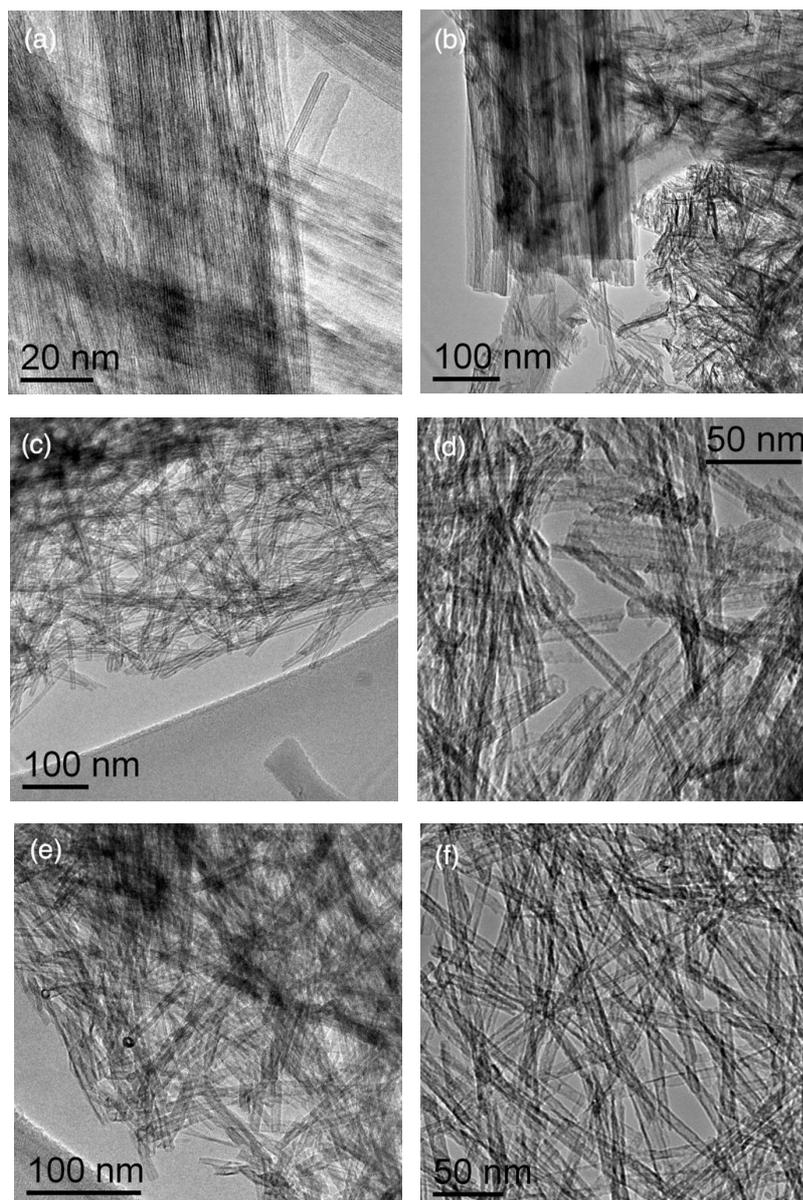


Figura 25: Imagens de MET: (a, c, e) TTNTs/H; (b, d, f) TTNTs/L

### 5.1.2 Caracterização por DRX

Para verificar a proporção de nanofitas em relação ao nanotubos de titanato, foi realizada uma análise por DRX, onde a amostra caracterizada é mais representativa do que em uma análise de MET, pois utiliza-se maior quantidade de material. As Figura 26 e Figura 27 apresentam os difratogramas das amostras de TTNTs/H e TTNTs/L, respectivamente.

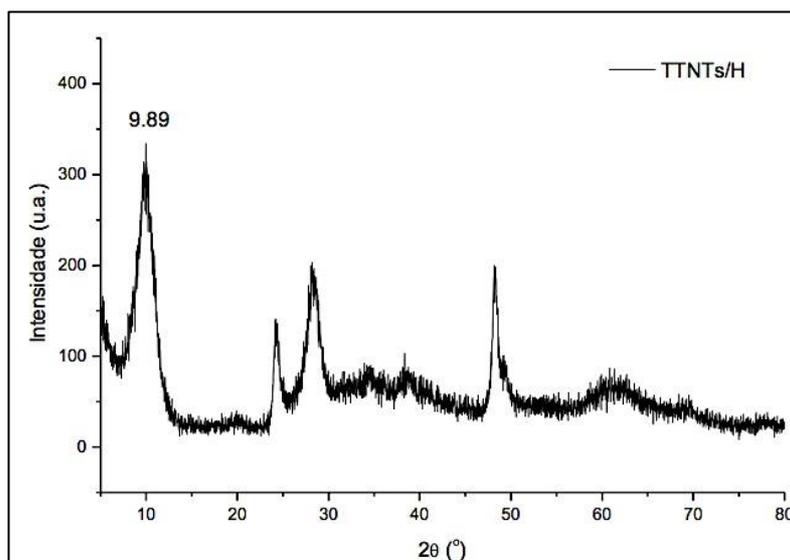


Figura 26: Difratoograma da amostra TTNTs/H.

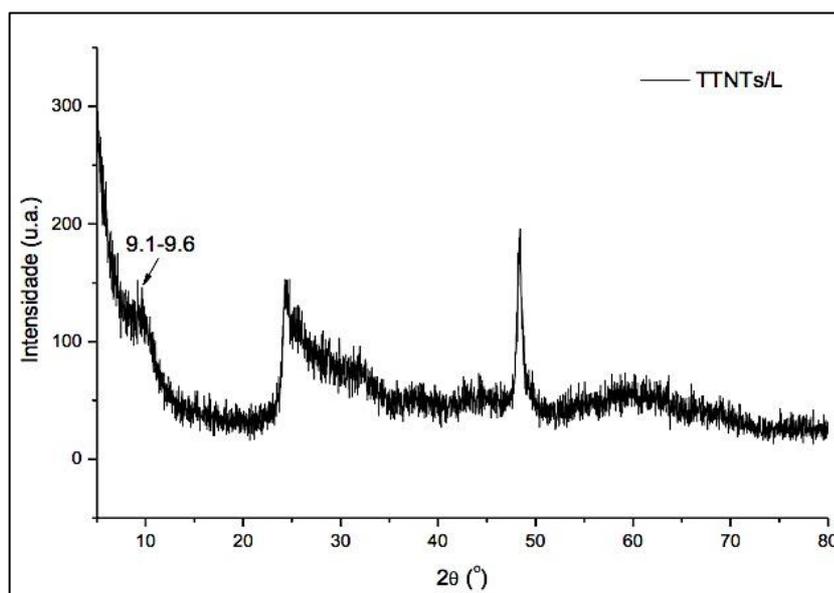


Figura 27: Difratoograma da amostra TTNTs/L.

Para a análise e comparação dos difratogramas obtidos com os existentes na literatura, é preciso saber o teor de sódio de cada amostra. Através das análises de fotometria de chama, obteve-se os valores de 8.45 e 0.24% de Na para as amostras TTNTs/H e TTNTs/L, respectivamente. A partir desses valores, pode-se comparar os difratogramas obtidos com os resultados reportados por Morgado [50], o qual

obteve nanotubos de titanato com teores de sódio de 9.5 e 0.3%, produzidos com um precursor da marca Kemira. Os difratogramas obtidos neste trabalho e os apresentados por Morgado [50] são bastante similares, comprovando-se assim que de fato foram obtidos nanotubos de titanato, predominantemente.

Fazendo-se as análises dos difratogramas, constata-se a ausência do pico principal da fase anatásio ( $2\theta = 25,3^\circ$ ), significando a conversão completa do precursor durante a reação de síntese. Os picos destacados nos difratogramas (9.89 e  $9.1-9.6^\circ$ ) podem estar relacionados à distância interlamelar de titanatos lamelares do tipo  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  ( $A = H, Na$ ) [50]. A intensidade deste pico é diretamente proporcional ao teor de sódio, portanto é mais acentuado no caso do TTNTs/H.

Morgan et al [51], fizeram um estudo em que compararam os difratogramas de nanotubos de titanato e nanofitas. Nesse estudo foi mostrado que as nanofitas apresentam um incremento no número e na forma aguda dos picos das reflexões que correspondem a titanatos lamelares com rede monoclinica. Tais picos não são observados nos difratogramas das amostras TTNTs/H e TTNTs/L, enfatizando a predominância de nanotubos [52].

### 5.1.3 Análise da área superficial específica

Amostras de nanotubos de titanato (TTNTs/H e TTNTs/L) foram caracterizadas por análise da área superficial específica. Tais valores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Área superficial específica das amostras TTNTs/H e TTNTs/L.

Amostra	Área Superficial Específica ( $m^2/g$ )
TTNTs/H	223.7238
TTNTs/L	283.1027

Os nanotubos apresentaram área superficial específica na faixa de 200 a 300  $m^2/g$  e pode-se observar que a amostra com menor teor de sódio apresentou uma

maior área superficial específica, como reportado na literatura [35,36, 39, 62]. A área superficial das nanofitas se encontra na faixa de 30 a 50 m<sup>2</sup>/g [51], assim, com essa análise, mais uma vez comprova-se que foram obtidos majoritariamente nanotubos.

#### 5.1.4 Análise do potencial zeta

A Figura 28 apresenta o gráfico do potencial zeta das amostras TTNTs/H e TTNTs/L. Os valores do ponto isoelétrico (PIE) dos nanotubos são apresentados na Tabela 6. A amostra com baixo teor de sódio apresentou um valor de PIE ligeiramente maior, como também foi reportado por Morgado [50].

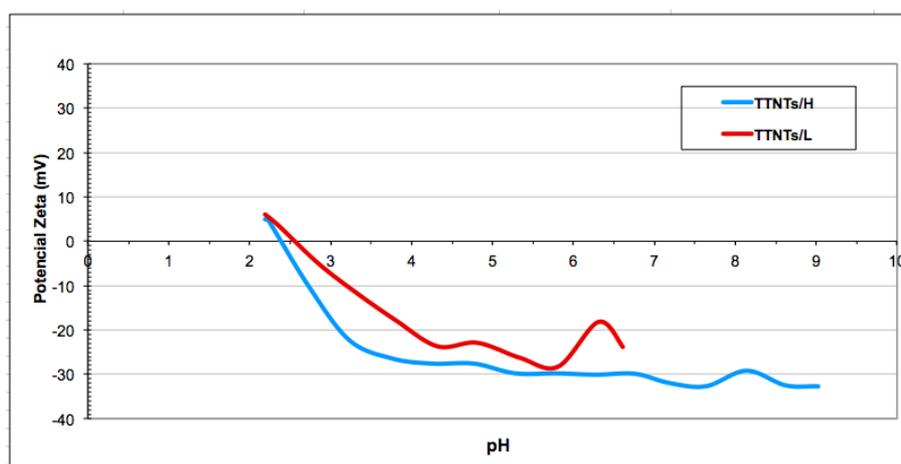


Figura 28: Gráfico do potencial zeta para as amostras TTNTs/H e TTNTs/L.

Tabela 6: Valores de PIE do TTNTs/H e TTNTs/L obtidos com a medição do potencial zeta

Amostra	PIE
TTNTs/H	2.39
TTNTs/L	2.56

Em meios cujo o pH está abaixo de 2.39, os nanotubos com alto teor de sódio possuem carga positiva e para valores de pH maiores do que 2.39, irá

possuir carga negativa. O mesmo ocorre para nanotubos com baixo teor de sódio, tendo como referência o pH 2.56. Com a obtenção dos valores de PIE para cada amostra de nanotubos, é possível prever o comportamento das cargas na superfície dos mesmos em meio ácido e básico e assim, definir qual amostra de nanotubos pode se dispersar melhor em cada tipo de surfactante catiônico e aniônico. Mais detalhes a respeito da dispersão serão ilustrados no item 4.2.1. Definição da concentração de surfactantes e da massa de TTNTs.

### 5.1.5 MEV dos TTNTs

Na Figura 29 foram colocadas imagens dos TTNTs/H em diferentes aumentos para ilustrar o problema da aglomeração.

Na Figura 29a, nota-se um aglomerado de TTNTs com uma morfologia esférica repleta de crateras. Na Figura 29b, pode-se observar uma partícula menor com formato aproximadamente arredondado, partículas menores e alguns nanotubos na superfície superior. Já na Figura 29c e Figura 29d, onde foi aplicado uma maior aumento, é possível ver os nanotubos aglomerados.

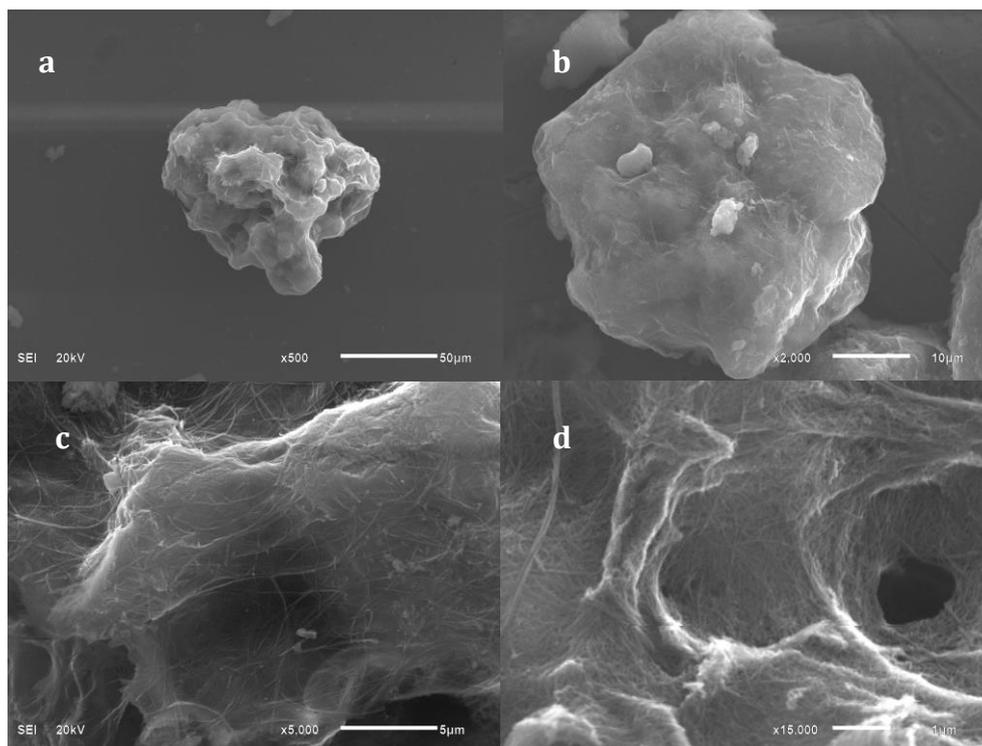


Figura 29: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários dos TTNTs/H com aumentos de 500, 2000, 5000 e 15000x.

## 5.2 Estudo da dispersão dos nanotubos com surfactantes

O estudo da dispersão dos nanotubos foi realizado devido a grande facilidade que esse material possui em se aglomerar e formar agrupamentos. Esses agrupamentos enfraquecem as interações na interface entre nanotubos e a matriz polimérica. Assim, antes de misturar os pós de TTNTs/H e TTNTs/L com os pellets do Nylon 11 na extrusora faz-se necessária uma etapa anterior de dispersão para que se obtenha melhores propriedades mecânicas. Os parâmetros e condições das dispersões estudadas foram apresentados no item 4.2 Dispersão dos TTNTs com surfactantes.

Para definir quais os melhores parâmetros de dispersão, os pós foram testados em diferentes solventes e tempo de dispersão e em seguida foram caracterizados em MEV para que tais condições fossem devidamente comparadas e avaliadas.

### 5.2.1 Caracterização por MEV

#### - Dispersão TTNTs/H sem surfactantes

Ao se analisar a Figura 30, nota-se que, para ambos os solventes, as dispersões realizadas no tempo de 15 min apresentaram aglomerados com dimensões relativamente maiores e pouco espalhamento das partículas ao longo do porta-amostras. A dispersão de 30 min em butanol gerou agrupamentos grandes, mas também houve uma certa distribuição homogênea de partículas na área do porta-amostras analisada. Para os tempos de 30 min - água e 60 min - ambos solventes, as amostras apresentaram poucos grupos de TTNTs com grandes dimensões e aparentemente os nanotubos estão bastante espalhados no porta-amostras. No caso da dispersão sem surfactantes, os melhores resultados foram observados para o butanol e 60 min e a água em 30 e 60 min.

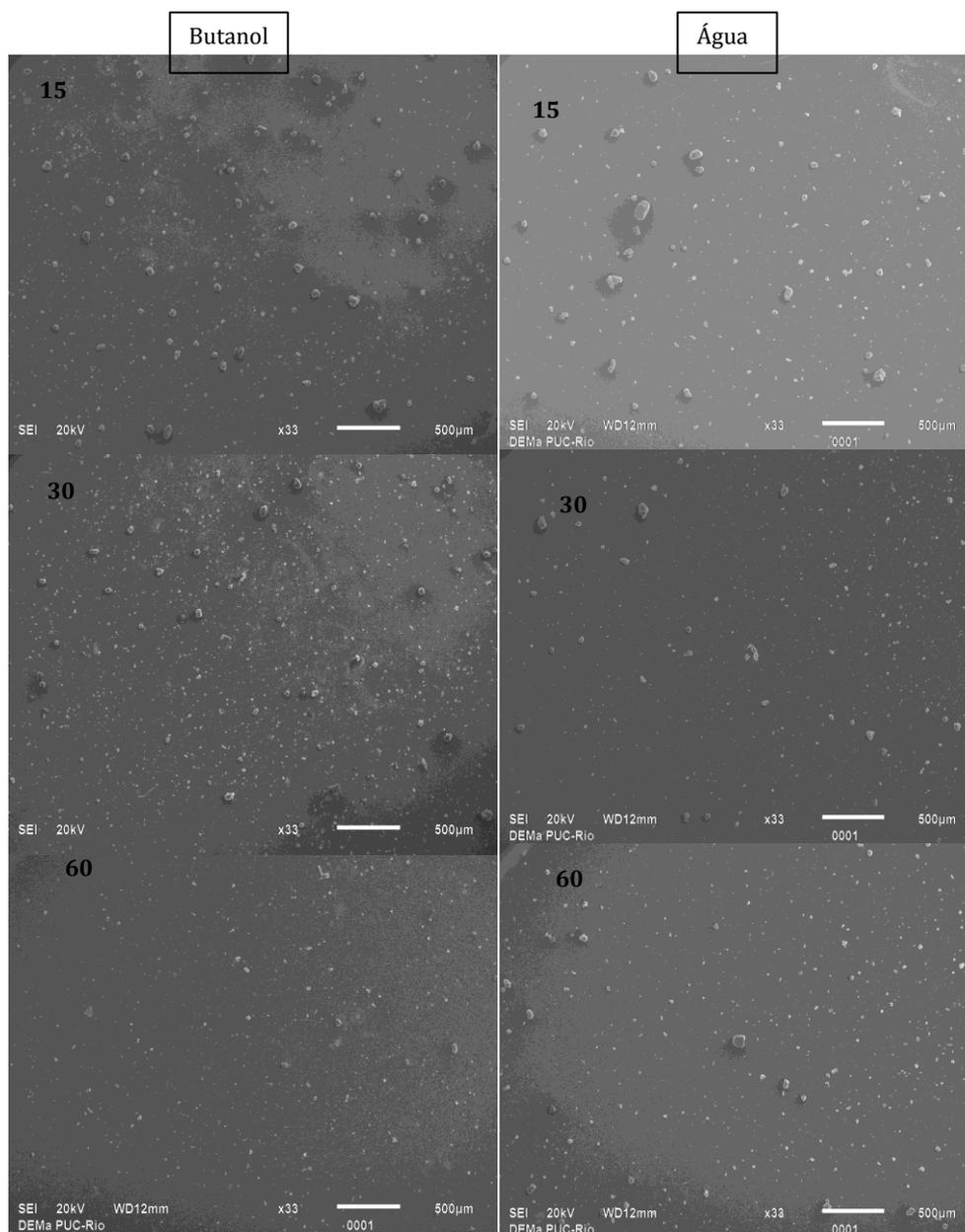


Figura 30: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários dos TTNTs/H dispersos em butanol e água após 15, 30 e 60 min. Aumento de 33x.

#### - Dispersão TTNTs/H + CTAB

Para o butanol, as dispersões realizadas em 15 e 60 min mostraram a predominância de aglomerados de nanotubos com grandes dimensões. Já no tempo de 30 min, para este mesmo solvente, houve distribuição de partículas menores e de aglomerados maiores aparentemente nas mesmas proporções, ao longo de toda a região analisada. Não é muito significativo o efeito do CTAB nestas dispersões e não há imagens claras de CTAB separado dos nanotubos (Figura 31).

Para a dispersão com água destilada no tempo de 15 min, houve grande acúmulo de CTAB ao longo de todo o porta-amostras (regiões mais claras) de forma bastante heterogênea e formação de muitos aglomerados grandes de TTNTs, confirmados por EDS. Para o tempo de 30 min, obteve-se uma melhora no acúmulo de CTAB, mas ainda é possível notar algumas regiões com maior concentração do surfactante e também a presença de grandes aglomerados compactos de TTNTs, de acordo com a análise de EDS. Para o tempo de 60 min, parece que houve uma distribuição quase homogênea dos nanotubos e do CTAB, que pode ser vista na imagem pelo grande espalhamento de pontos brancos pequenos em toda a região analisada. Há alguns aglomerados com dimensões maiores, porém comparados às imagens anteriores, estes são menos frequentes e com dimensões inferiores. A princípio, a dispersão de TTNTs com CTAB em água destilada por 60 min parece atender melhor aos requisitos necessários para se obter uma boa separação entre os grupos de nanotubos.

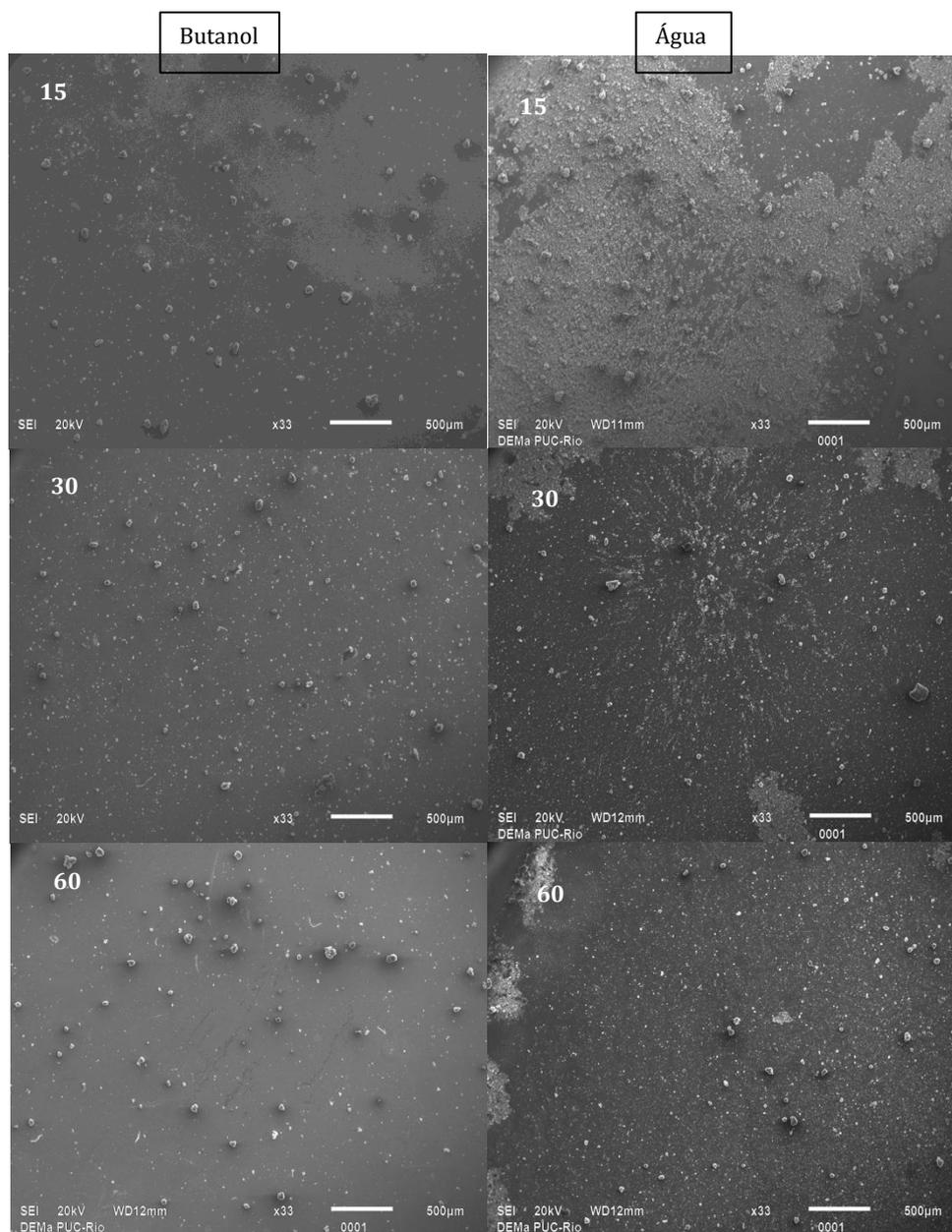


Figura 31: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários dos TTNTs/H dispersos com CTAB em butanol e água após 15, 30 e 60 min.

#### - Dispersão TTNTs/L + SDS

A Figura 32 mostra imagens obtidas com a análise dos nanotubos dispersos com SDS. Para os tempos de 15 e 60 min em butanol, a dispersão não foi satisfatória, havendo a formação de aglomerados grandes. A imagem da dispersão em butanol por 30 min apresenta as partículas bem distribuídas e com dimensões pequenas, caracterizando uma boa dispersão. As imagens da dispersão em água

nos tempos de 15 e 30 min mostram um arranjo como o de uma cratera no porta-amostras. Sabe-se pela análise por EDS que as partículas maiores, com uma forma similar a flores são o SDS. A dispersão em água por 60 min mostra partículas bem espalhadas e de tamanhos pequenos, configurando também em uma boa dispersão.

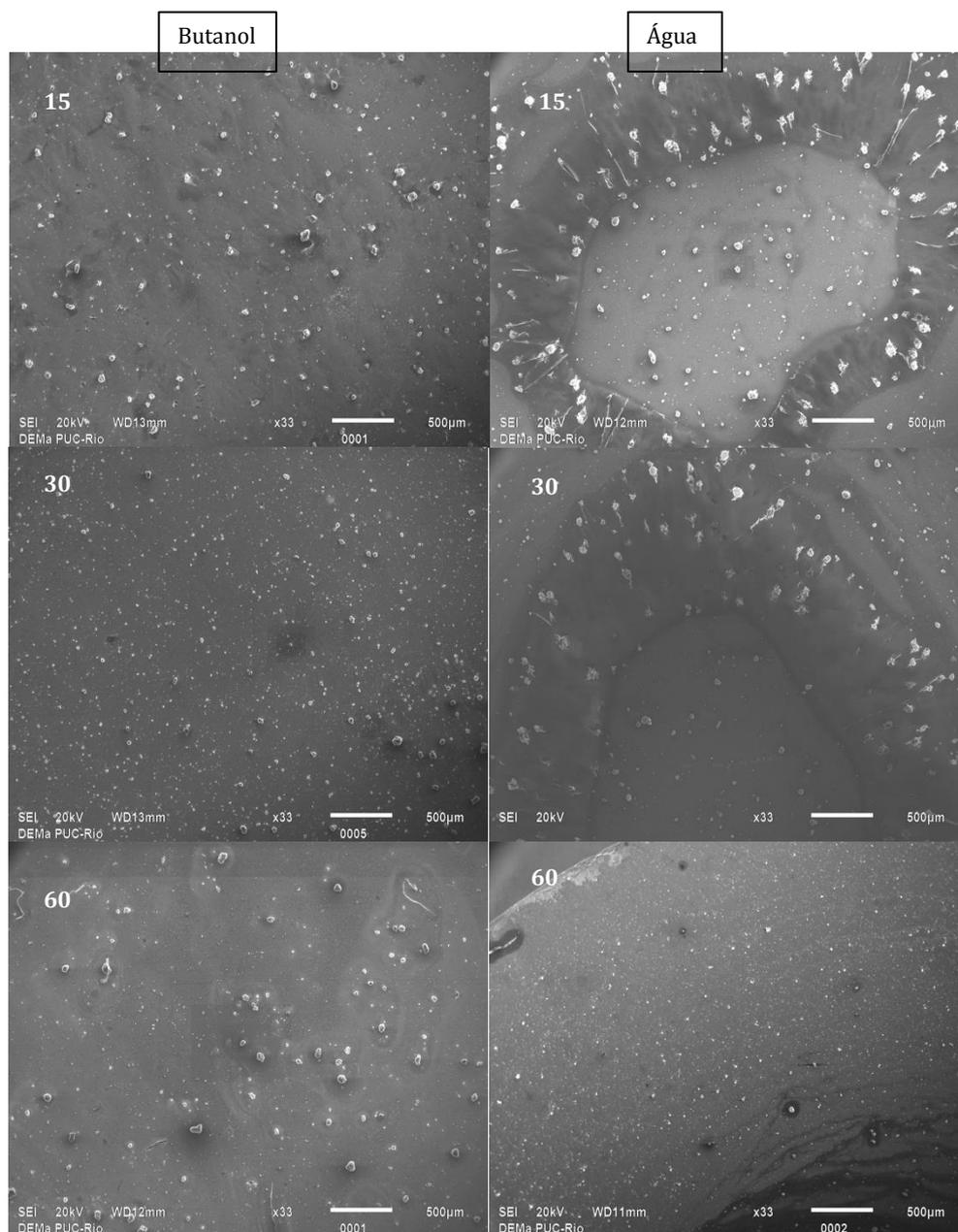


Figura 32: Imagem de MEV no modo de elétrons secundários dos TTNTs/L dispersos com SDS em butanol e água após 15, 30 e 60 min.

- Comparação dos melhores resultados

A Figura 33 mostra as imagens em que se obtiveram as melhores dispersões de TTNTs.

Dentre as imagens da Figura 33, as duas que aparentemente possuem partículas de TTNTs distribuídas de maneira homogênea, com poucos aglomerados de grandes dimensões e com partículas bem finas, configurando em melhores dispersões são a do sistema TTNTs/H - CTAB - H<sub>2</sub>O - 60 min e TTNTs/L - SDS - H<sub>2</sub>O - 60 min. O tratamento com SDS em butanol por 30 min apresentou uma dispersão bastante satisfatória, no entanto, comparada à dispersão com SDS em água por 60 min, o primeiro foi descartado. Assim, para a etapa de dispersão dos nanotubos, a qual antecede a produção dos compósitos, foram escolhidos os parâmetros listados na Tabela 7.

As dispersões obtidas para os nanotubos com surfactantes se mostraram melhores do que as obtidas por Umek et al [23], no entanto ainda não apresentam um grau de dispersão satisfatório como aquele reportado por Kralova et al [15], que promoveu uma boa dispersão pela secagem dos nanotubos por liofilização.

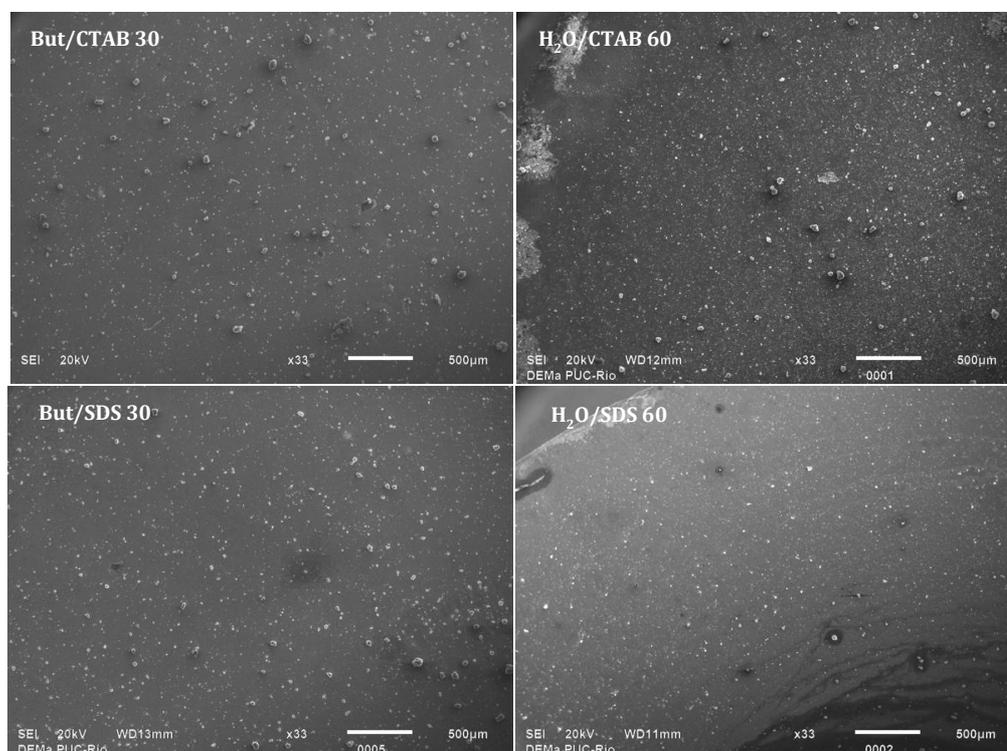


Figura 33: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários das melhores dispersões obtidas.

Tabela 7: Parâmetros da dispersão dos TTNTs.

Amostra	Surfactante	Solvente	Tempo Dispersão
TTNTs/H	CTAB	Água	60 min
TTNTs/L	SDS	Água	60 min

### 5.3 Caracterização dos TTNTs após o tratamento com surfactantes

#### 5.3.1 MEV dos TTNTs com surfactantes

Após a dispersão com cada surfactante, os nanotubos foram analisados em MEV para que se pudesse avaliar mudanças na morfologia das partículas. A Figura 34 apresenta as imagens analisadas.

Através das imagens de MEV presentes na Figura 34, pode-se notar a mudança na morfologia e nas dimensões dos nanotubos após a adsorção dos surfactantes. A amostra TTNTs, livre de qualquer tratamento, apresenta uma estrutura compacta e com dimensões maiores do que 5  $\mu\text{m}$ . Ambas as amostras com surfactante, TTNTs/CTAB e TTNTs/SDS, sofreram alterações em sua forma e tamanho. Essas amostras apresentam uma morfologia mais parecida com flocos e suas dimensões não ultrapassam aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . Com essas análises, pode-se comprovar que os surfactantes modificaram a superfície dos nanotubos de titanato.

A Figura 35 apresenta uma imagem de um grupo de TTNTs após a dispersão com SDS em água por 30 min. A Figura 36 e a Figura 37 apresentam a análise por EDS deste mesmo grupo de partículas.

A imagem de MEV da figura acima mostra o que aparenta ser o SDS adsorvido na superfície de um grupo de nanotubos de titanato. O EDS mostra picos de carbono, enxofre, oxigênio e sódio, elementos que compõem a molécula de SDS ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ) e outros picos de titânio referentes aos nanotubos de titanato. Os picos de zinco e cobre estão associados ao porta-amostras, que é

composto de latão. Através destas análises pode-se sugerir o acúmulo de SDS na superfície dos nanotubos pelo adsorção do mesmo.

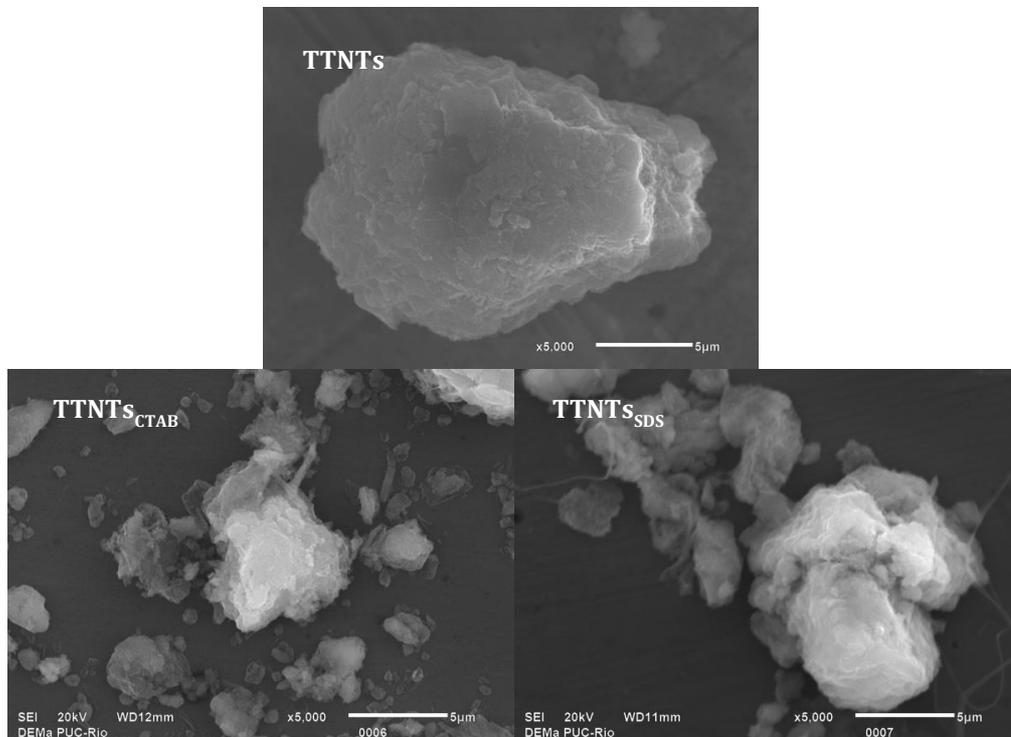


Figura 34: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários da comparação entre as amostras TTNTs, TTNTs/CTAB e TTNTs/SDS.

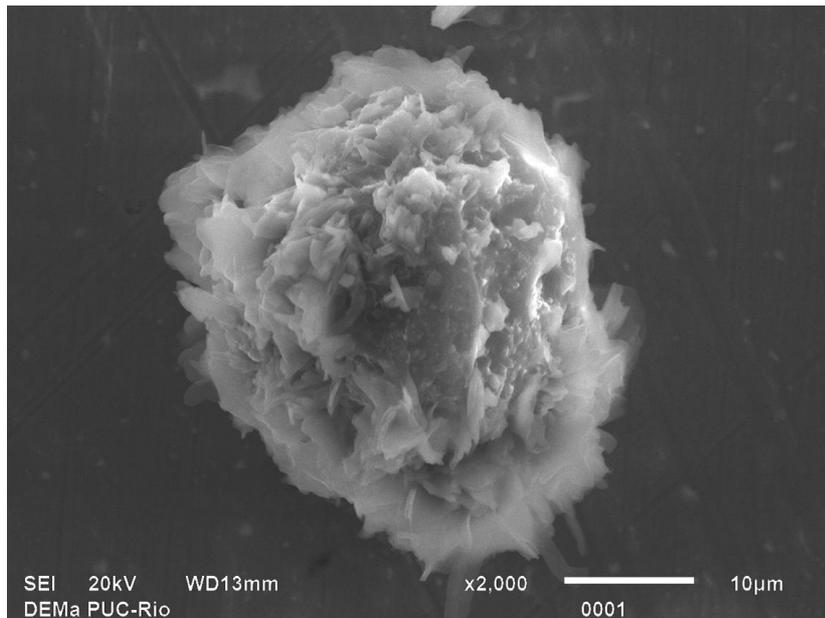


Figura 35: Imagem de MEV no modo de elétrons secundários de TTNTs após dispersão com SDS em água por 30 min.

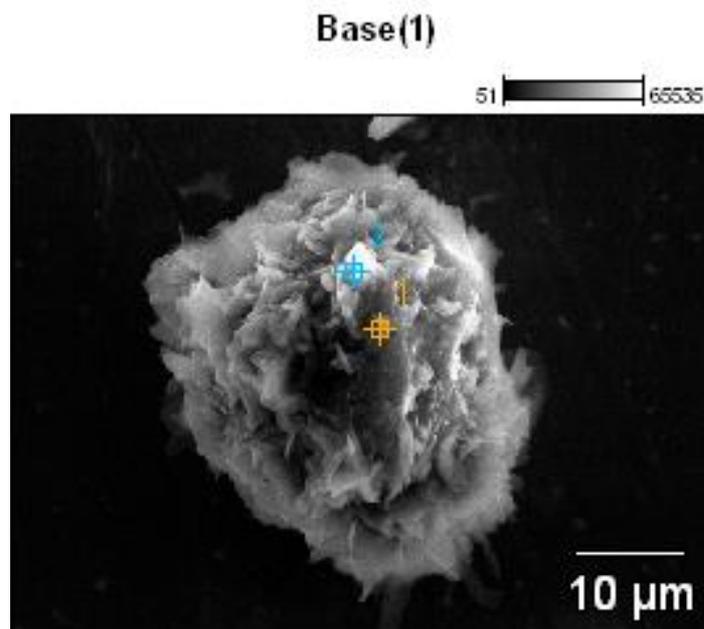


Figura 36: Imagem de MEV com a demarcação dos pontos analisados por EDS.

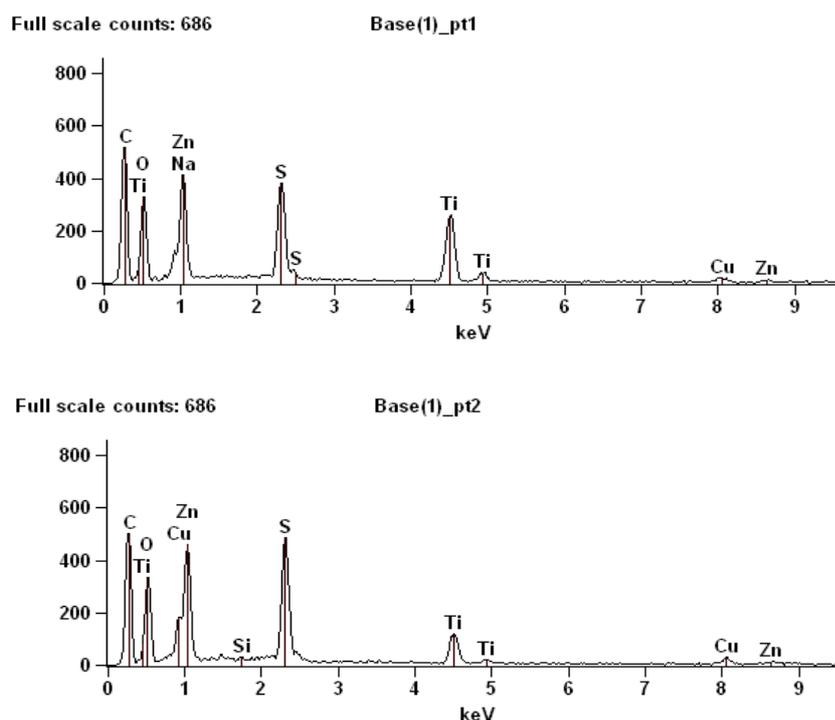


Figura 37: Gráficos obtidos com a análise EDS.

### 5.3.2 TGA dos TTNTs com surfactantes

A Figura 38 e Figura 39 mostram as análises termogravimétricas para as amostras TTNTs/H e TTNTs/CTAB, respectivamente.

Pode-se notar que os nanotubos puros apresentam uma perda de massa de aproximadamente 15% até uma temperatura em torno de 250 °C e a partir daí, sua massa permanece constante.

No caso da amostra com o surfactante CTAB, há uma perda de massa de 15% até 250 °C, mas a amostra continua tendo sua massa reduzida com o aumento de temperatura até aproximadamente 400 °C. A mudança no perfil de perda de massa com o aumento de temperatura indica que o CTAB, ou elementos que compõem o surfactante, estavam presentes na mistura com TTNTs e modificam seu comportamento de degradação térmica.

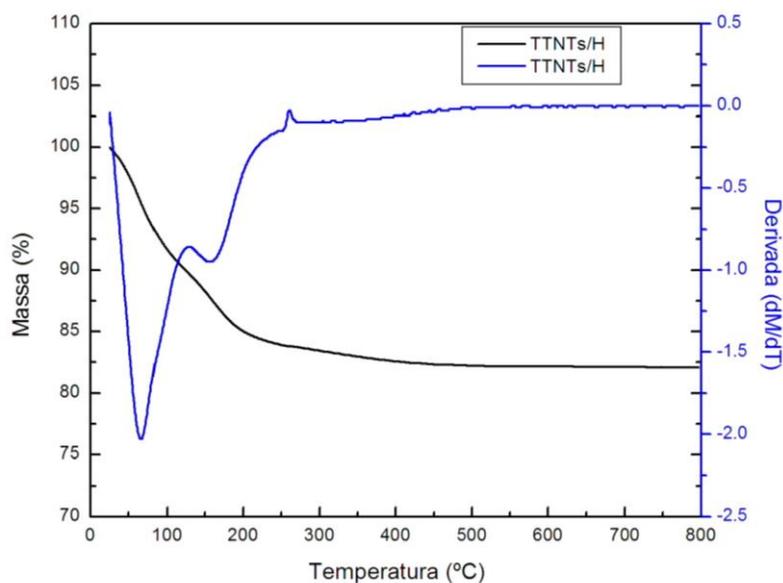


Figura 38: Curva termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica para a amostra TTNTs/H.

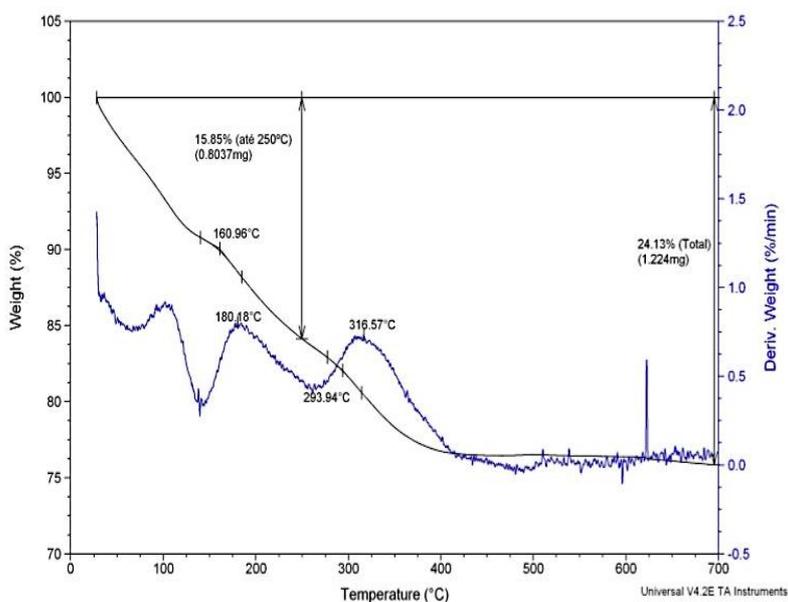


Figura 39: Curva termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica para a amostra TTNTs/CTAB.

A Figura 40 e Figura 41 mostram as análises termogravimétricas para as amostras TTNTs/L e TTNTs/SDS, respectivamente.

Como ocorre no caso da adição de CTAB, o surfactante SDS também altera a degradação térmica dos nanotubos, havendo redução de massa até a temperatura aproximada de 550 °C.

Como o processamento dos compósitos ocorre a 275 °C, pode-se sugerir que durante a fabricação dos mesmos, ainda há surfactantes ou elementos que compõem os mesmos misturados aos nanotubos.

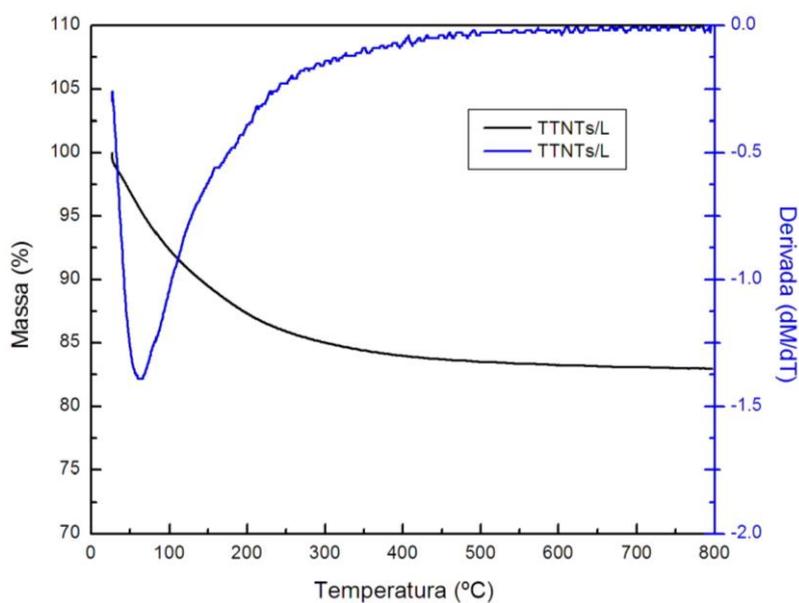


Figura 40: Curva termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica para a amostra TTNTs/L.

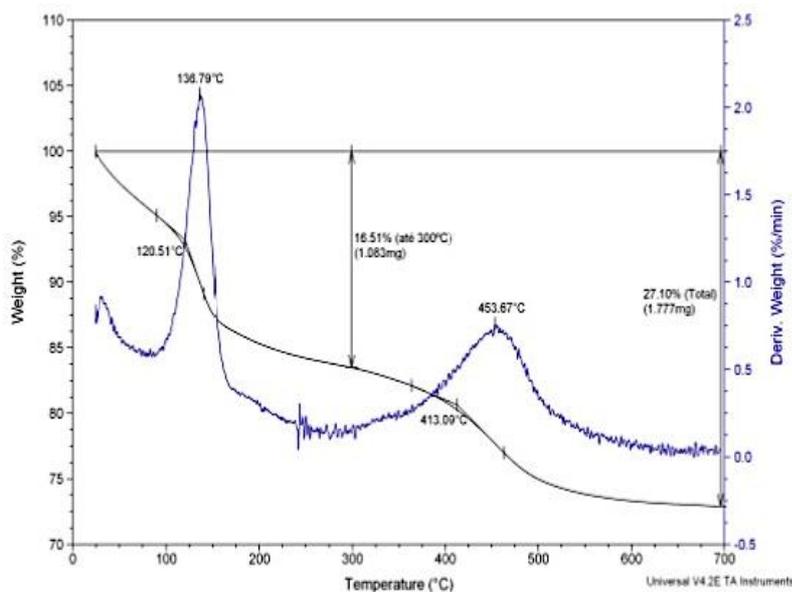


Figura 41: Curva termogravimétrica e derivada da curva termogravimétrica para a amostra TTNTs/SDS.

## 5.4 Caracterização dos compósitos

### 5.4.1 Ensaio de tração

A partir dos ensaios de tração foram obtidos os valores da tensão de escoamento, tensão de ruptura, módulo de elasticidade, deformação no escoamento e deformação na ruptura para cada grupo de compósitos, de acordo com a amostra de nanotubos utilizada como reforço (Tabela 4). Neste trabalho foram considerados os valores médios obtidos das tensões e deformações para a construção dos gráficos e para facilitar a comparação entre os resultados. Os gráficos com as respectivas barras de erro estão no Anexo A. Os compósitos de Nylon 11 com cada amostra de TTNTs (TTNTs com alto teor de sódio, TTNTs com baixo teor de sódio, TTNTs com o surfactante CTAB e TTNTs com o surfactante SDS) serão representados por siglas, de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8: Descrição dos compósitos e suas respectivas denominações.

<b>Amostra</b>	<b>Denominação</b>
Nylon 11 puro	Nylon
Nylon 11 + TTNTs/H	TTNTs/H
Nylon 11 + TTNTs/L	TTNTs/L
Nylon 11 + TTNTs/CTAB	TTNTs/CTAB
Nylon 11 + TTNTs/SDS	TTNTs/SDS

A Figura 42 apresenta o gráfico da tensão no escoamento em função da porcentagem em peso de nanotubos adicionados ao compósito, para os quatro grupos de compósitos (TTNTs/H, TTNTs/L, TTNTs/CTAB, TTNTs/SDS).

Pode-se notar pelo gráfico da Figura 42 que os compósitos com TTNTs/L em toda a faixa de concentração de nanotubos não apresentaram alterações significativas na tensão de escoamento. Compósitos com TTNTs/H apresentaram um pequeno aumento na tensão para 5% em peso de TTNTs, porém nas concentrações de 1 e 2% houve uma ligeira queda no escoamento. No caso da amostra TTNTs/CTAB, para a concentração de 0.5%, a tensão teve um aumento de quase 3%, um pouco maior do que o valor obtido para 5% TTNTs/H. Os compósitos com TTNTs/CTAB apresentaram leves aumentos na tensão também para 2% em peso de TTNTs, em relação ao Nylon 11 puro e em relação às amostras de nanotubos sem tratamento. Já as amostras com SDS mostraram uma melhora mais significativa nas propriedades de escoamento. Os compósitos com 0.5 e 2% em peso de TTNTs/SDS tiveram aumentos de aproximadamente 5 e 10% na tensão, respectivamente, em relação ao Nylon 11. Observa-se que com uma concentração de apenas 2% em peso de TTNTs a amostra com o surfactante SDS obteve um valor maior na tensão de escoamento do que o compósito com 5% em peso de TTNTs/H.

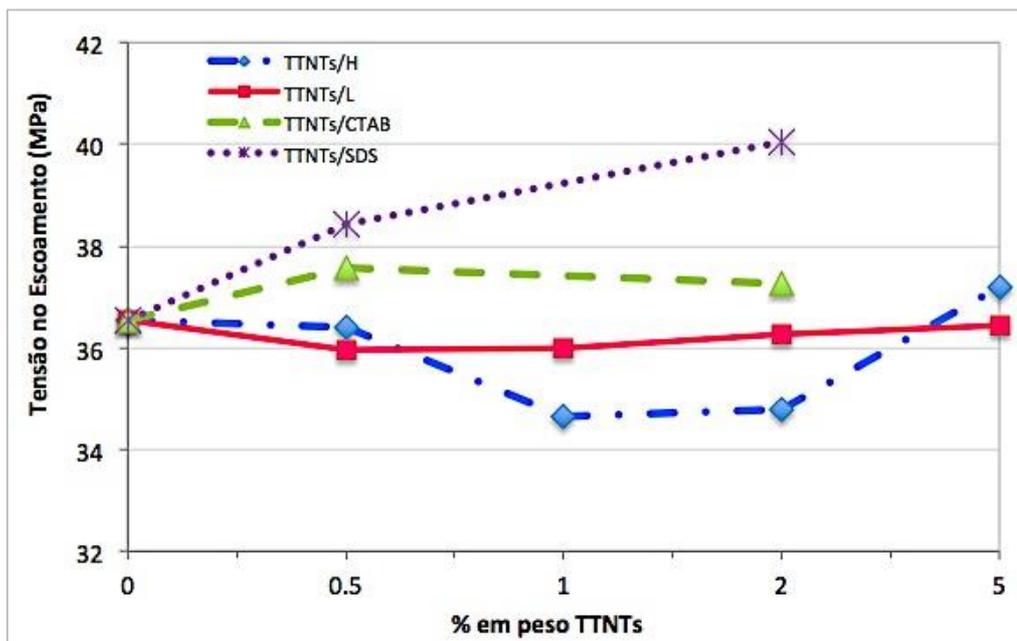


Figura 42: Gráfico da tensão no escoamento versus % em peso de TTNTs.

A Figura 43 apresenta o gráfico da deformação no escoamento em função da porcentagem em peso de nanotubos.

Todas as amostras tiveram valores de deformação no escoamento menores do que a do Nylon 11 puro. Os compósitos com TTNTs/H e TTNTs/L apresentaram uma queda na deformação no escoamento até a concentração de 1% em peso de TTNTs e a partir desse ponto a deformação se manteve aproximadamente constante, havendo pouca oscilação até 5% em peso de TTNTs. O compósito com 0.5% em peso de TTNTs/CTAB teve uma redução na deformação e em seguida um leve aumento para a concentração de 2% em peso de TTNTs. O mesmo ocorre para as duas concentrações do compósito com TTNTs/SDS.

O compósito com 2% TTNTs/SDS, o qual apresentou o maior aumento na tensão de escoamento, teve uma pequena redução na deformação, em relação ao Nylon puro. Este apresentou uma diminuição de 7.5% na deformação. Isto mostra que ao mesmo tempo houve aumento na tensão de escoamento e pouca redução da ductilidade, comparado ao polímero puro.

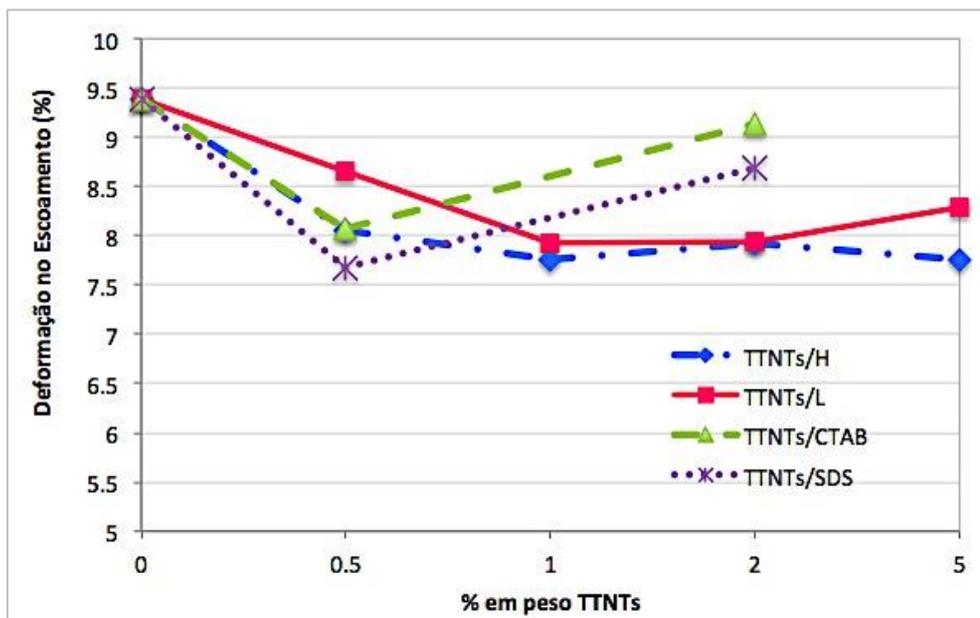


Figura 43: Gráfico da deformação no escoamento versus % em peso de TTNTs.

A Figura 44 apresenta a tensão na ruptura em função da porcentagem em peso de nanotubos.

Todos os compósitos apresentaram diminuição da tensão na ruptura em relação ao Nylon puro. No entanto, as amostras com TTNTs/CTAB e TTNTs/SDS tiveram uma diminuição menos acentuada da tensão do que as amostras com nanotubos sem surfactantes. Pode-se dizer que a tensão na ruptura diminuiu à medida que se aumentou a concentração de nanotubos para as amostras ensaiadas.

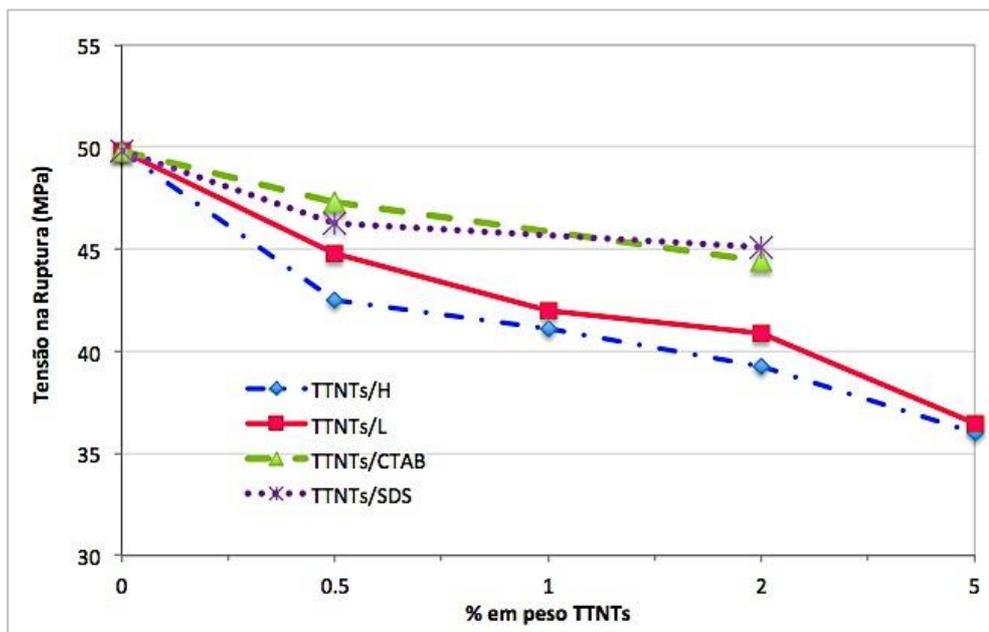


Figura 44: Gráfico da tensão na ruptura versus % em peso de TTNTs.

O gráfico da deformação na ruptura em função da porcentagem em peso de nanotubos é apresentado na Figura 45.

No gráfico acima observa-se que o compósito com TTNTs/CTAB apresentou o menor decréscimo na deformação na ruptura em relação ao Nylon 11 puro. O compósito com TTNTs/SDS apresentou deformação na ruptura um pouco abaixo da amostra com CTAB e os compostos com TTNTs/H e TTNTs/L apresentaram um comportamento similar entre si para a deformação. Para cada amostra, a deformação na ruptura diminuiu com o aumento da concentração de nanotubos, repetindo o padrão das curvas mostradas no gráfico da tensão na ruptura.

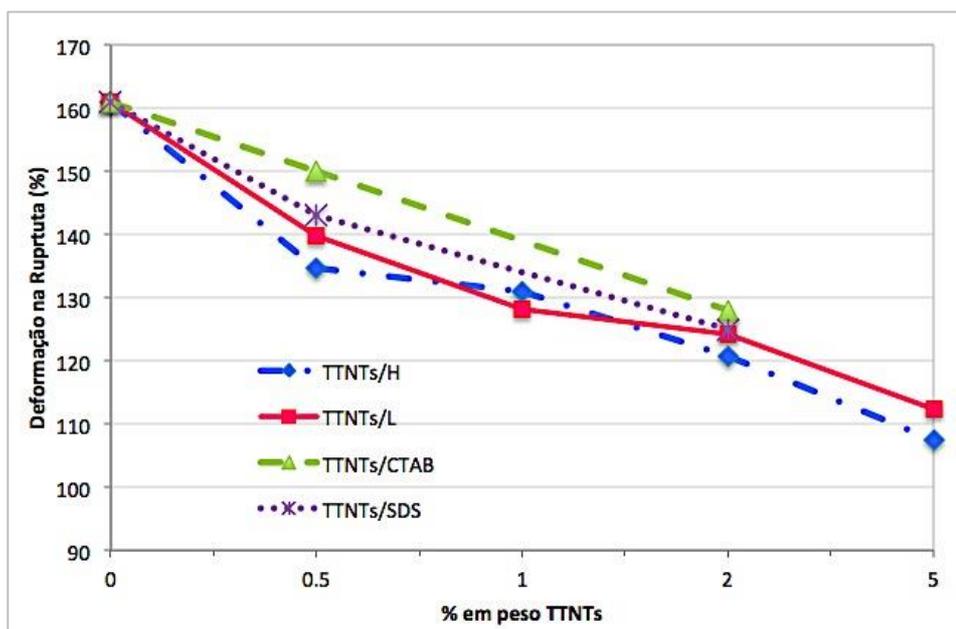


Figura 45: Gráfico da deformação na ruptura versus % em peso de TTNTs.

A Figura 46 apresenta o gráfico do módulo de elasticidade em função da porcentagem de nanotubos de titânio.

Todos os compósitos do gráfico da Figura 46 apresentaram aumentos significativos no módulo de elasticidade, em certas concentrações, comparados ao Nylon 11 puro. O compósito com TTNTs/H exibiu um leve aumento de 8% no módulo para a concentração de 0.5 % em peso de TTNTs e um aumento considerável de 17% para 5% em peso de TTNTs. Esse mesmo compósito nas concentrações de 1 e 2% em peso de TTNTs não obteve alterações significativas no módulo de Young, registrando valores próximos do módulo do Nylon puro. No caso dos compósitos com TTNTs/L, nas concentrações de 1 e 2% em peso de TTNTs houve aumento de 8 e 13%, respectivamente em relação ao polímero. Já as concentrações de 0.5 e 5% em peso de TTNTs para este mesmo caso não mostraram mudanças consideráveis no módulo. Todas as concentrações de nanotubos com surfactantes obtiveram aumento no módulo de elasticidade, principalmente o compósito com 0.5% em peso de TTNTs/SDS. Este material apresentou um incremento de 26% no módulo de elasticidade, em relação ao polímero puro. A mesma amostra com 2% em peso de TTNTs/SDS teve aumento de 20% no módulo. Da mesma forma, o compósito com TTNTs/CTAB mostrou

uma melhora de 15 e 10% no módulo nas concentrações de 0.5 e 2% em peso de TTNTs, respectivamente. Aparentemente, as amostras com surfactantes possuem menor rigidez à medida que se aumenta a concentração do nanoreforço.

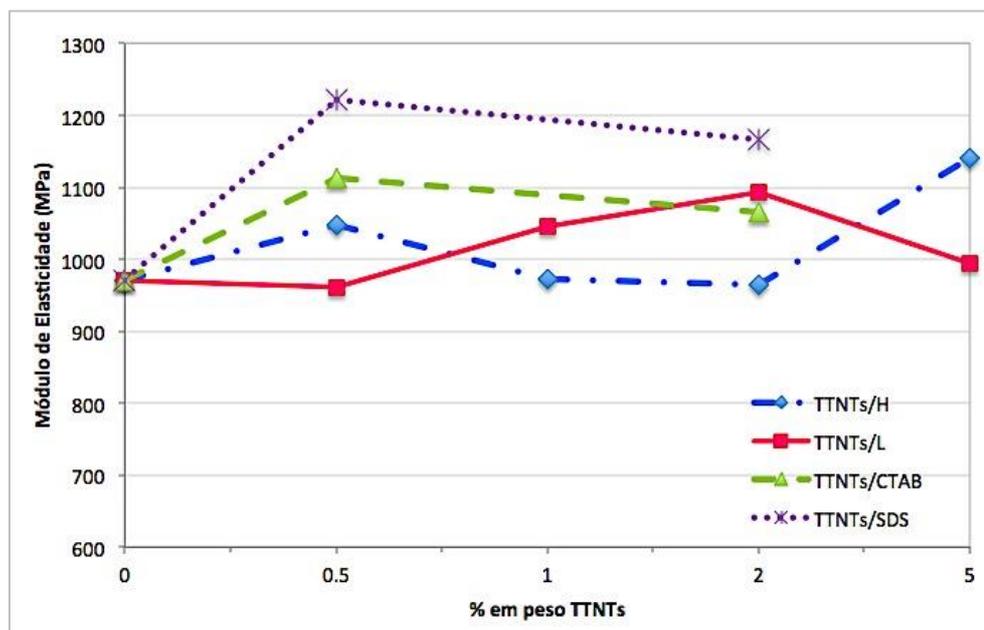


Figura 46: Gráfico do módulo de elasticidade versus % em peso de TTNTs.

Para uma melhor visualização, os resultados foram organizados nas tabelas abaixo.

Tabela 9: Resultados da tensão de escoamento em relação ao Nylon 11 puro.

<b>Tensão de escoamento</b>		
<b>Amostra</b>	<b>% TTNTs</b>	<b>Resultado</b>
TTNTs/H	0.5	0
	1	-5%
	2	-5%
	5	2%
TTNTs/L	0.5	0
	1	0
	2	0
	5	0
TTNTs/CTAB	0.5	3%
	2	2%
TTNTs/SDS	0.5	5%
	2	10%

Pelos resultados da Tabela 9, observa-se que não há uma relação de proporcionalidade entre a quantidade de nanotubos presente no compósito e a tensão obtida no escoamento, pois no caso do TTNTs/H, com 0.5% em peso de TTNTs, não houve alterações significativas na tensão em relação ao Nylon. Com 1 e 2% em peso de TTNTs houve uma redução das propriedades e com 5% em peso de TTNTs houve um leve aumento de 5% na tensão de escoamento. A mesma divergência ocorre para os compósitos com surfactantes. No caso do CTAB, com uma maior concentração de TTNTs, houve uma diminuição da tensão e no caso do SDS, com uma maior concentração houve um considerável incremento na tensão. No entanto, seria necessária uma terceira concentração de nanotubos com surfactantes para que se pudesse concluir o efeito da concentração na tensão de escoamento.

Tabela 10: Resultados da deformação no escoamento em relação ao Nylon 11 puro.

<b>Deformação no escoamento</b>		
<b>Amostra</b>	<b>% TTNTs</b>	<b>Resultado</b>
TTNTs/H	0.5	-14%
	1	-17%
	2	-16%
	5	-17%
TTNTs/L	0.5	-8%
	1	-16%
	2	-15%
	5	-12%
TTNTs/CTAB	0.5	-14%
	2	-3%
TTNTs/SDS	0.5	-18%
	2	-7%

A Tabela 10 mostra que a deformação de todas as amostras ensaiadas foi menor do que a do polímero puro, ou seja, a adição de nanotubos torna o Nylon 11 menos dúctil. Para os TTNTs sem surfactantes, houve uma redução considerável na maleabilidade dos compósitos, variando de 8% a 17%, de acordo com a concentração e o teor de sódio. Já os TTNTs com surfactantes apresentaram baixas reduções na deformação em concentrações maiores, sendo de 3% para o TTNTs/CTAB e 7% para o TTNTs/SDS, mostrando que o aumento da carga de TTNTs com surfactantes influenciou positivamente na ductilidade e que, em relação aos nanotubos sem tratamento, se obtém melhores valores de deformação.

Tabela 11: Resultados da tensão na ruptura em relação ao Nylon 11 puro.

<b>Tensão de ruptura</b>		
<b>Amostra</b>	<b>% TTNTs</b>	<b>Resultados</b>
TTNTs/H	0.5	-15%
	1	-17%
	2	-21%
	5	-28%
TTNTs/L	0.5	-10%
	1	-16%
	2	-18%
	5	-27%
TTNTs/CTAB	0.5	-5%
	2	-11%
TTNTs/SDS	0.5	-7%
	2	-9%

Pela Tabela 11, nota-se que para todos os compósitos ensaiados a tensão na ruptura diminui com o aumento de carga. Esse comportamento pode estar associado à maior facilidade de aglomeração de nanotubos em quantidades maiores do mesmo. No entanto, essa diminuição foi menor para os compósitos com TTNTs/CTAB e TTNTs/SDS, que apresentaram as menores reduções na tensão de ruptura, exceto no caso da amostra com 2% em peso de TTNTs/CTAB.

Tabela 12: Resultados da deformação na ruptura em relação ao Nylon 11 puro.

Deformação na ruptura		
Amostra	% TTNTs	Resultados
TTNTs/H	0.5	-16%
	1	-19%
	2	-25%
	5	-33%
TTNTs/L	0.5	-13%
	1	-20%
	2	-23%
	5	-30%
TTNTs/CTAB	0.5	-7%
	2	-20%
TTNTs/SDS	0.5	-11%
	2	-22%

Assim como ocorre com os valores da tensão na ruptura, os compósitos deformam menos à medida que se aumenta a concentração de TTNTs, como pode ser visto na Tabela 12. Ou seja, quanto maior a quantidade de nanotubos na matriz, mais frágil se torna o compósito. Este fato pode estar associado à formação de aglomerados com o aumento da concentração de TTNTs, os quais agiriam como inclusões na matriz polimérica.

Novamente, os compósitos com TTNTs/CTAB e TTNTs/SDS apresentaram deformações melhores do que os compósitos com TTNTs/H e TTNTs/L, porém apenas para as concentração de 0.5% em peso de TTNTs.

Comparando-se a Tabela 11 e a Tabela 12, observa-se que os compósitos com 0.5% em peso de TTNTs/CTAB e TTNTs/SDS possuem melhores valores de tensão e deformação na ruptura, portanto são mais resistentes e dúcteis que os demais compósitos.

Tabela 13: Resultados do módulo de elasticidade em relação ao Nylon 11 puro.

<b>Módulo de Elasticidade</b>		
<b>Amostra</b>	<b>% TTNTs</b>	<b>Resultados</b>
TTNTs/H	0.5	8%
	1	0
	2	0
	5	17%
TTNTs/L	0.5	0
	1	8%
	2	13%
	5	0
TTNTs/CTAB	0.5	15%
	2	10%
TTNTs/SDS	0.5	26%
	2	20%

A Tabela 13 mostra uma divergência nos resultados do módulo de elasticidade encontrados para os compósitos com TTNTs/H e TTNTs/L, pois obteve-se uma melhora nas propriedades para baixas e altas concentrações de TTNTs e resultados pouco significativos para concentrações médias. Em outros termos, para os TTNTs com alto teor de sódio, a menor e a maior concentrações mostram aumento no módulo de elasticidade, enquanto que nas concentrações intermediárias a alteração é quase irrelevante. Para a amostra com baixo teor de sódio, são justamente as concentrações intermediárias que apresentaram mudanças mais representativas no módulo. Por outro lado, todas as amostras de TTNTs com surfactantes tiveram aumento no módulo de Young, comparadas ao Nylon puro.

O melhor resultado foi obtido com o surfactante SDS, pois em ambas as concentrações de TTNTs/SDS, os respectivos compósitos apresentaram aumentos de 26 e 20% no módulo, os maiores dentre todos os compósitos testados. O incremento de 26% no módulo foi obtido para o compósito com apenas 0.5% em peso de TTNTs, mostrando que com muito pouca carga, houve um aumento bastante considerável na rigidez do compósito.

### 5.4.2 Análise da superfície de fratura dos compósitos

Após os ensaios de tração alguns compósitos foram analisados em MEV para uma melhor compreensão da influência da carga no comportamento mecânico dos compósitos. A seguir, são exibidas as imagens das superfícies de fratura dos mesmos.

A Figura 47 mostra imagens da superfície de fratura do Nylon 11 puro. Nas imagens pode-se notar uma região com sobressalto, decorrente da propagação da trinca e na imagem mais ampliada, observa-se detalhadamente a microestrutura gerada na fratura.

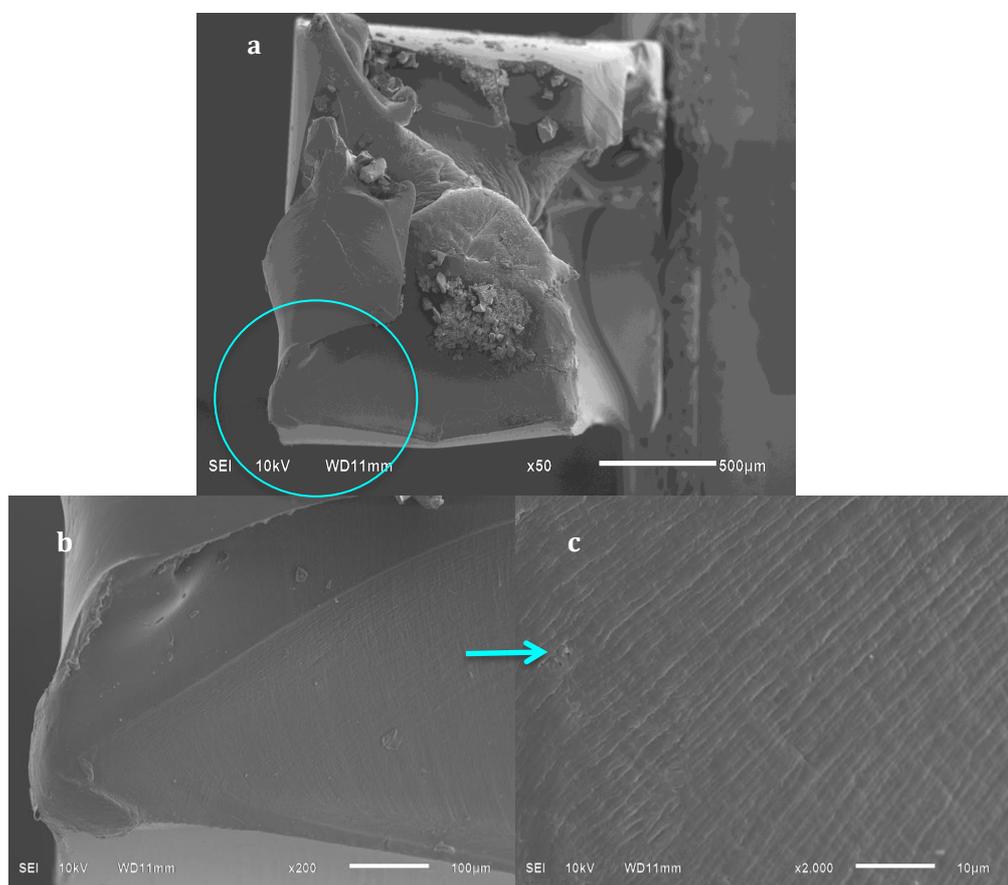


Figura 47: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários da microestrutura da fratura do Nylon 11: (a) região central da fratura; (b) e (c) ampliação da região da vértice da fratura.

Na Figura 48 estão as imagens de MEV da superfície de fratura de um compósito Nylon 11 com 1% TTNTs/H. Comparando a Figura 48a com a superfície de fratura do Nylon 11 puro, é possível notar claramente a diferença de microestrutura proveniente da inclusão nos nanotubos. Nas imagens acima, observa-se regiões de propagação da trinca e regiões com aglomerados de nanotubos, que agem como inclusões, de acordo com as análises de EDS. Pode-se ver também marcas deixadas pela propagação de trinca onde há grupos menores de nanotubos na Figura 48c. Os aglomerados agem como inclusões e assim tornam-se pontos facilitadores de início e propagação de trinca. Na Figura 48b, nota-se uma cavidade vazia, onde provavelmente ficava um aglomerado de nanotubo e logo acima observa-se um grupo compacto do mesmo. Parece que o aglomerado de nanotubo é arrancado da matriz no momento da fratura, ao invés de fraturar junto com a matriz ao ser tracionado.

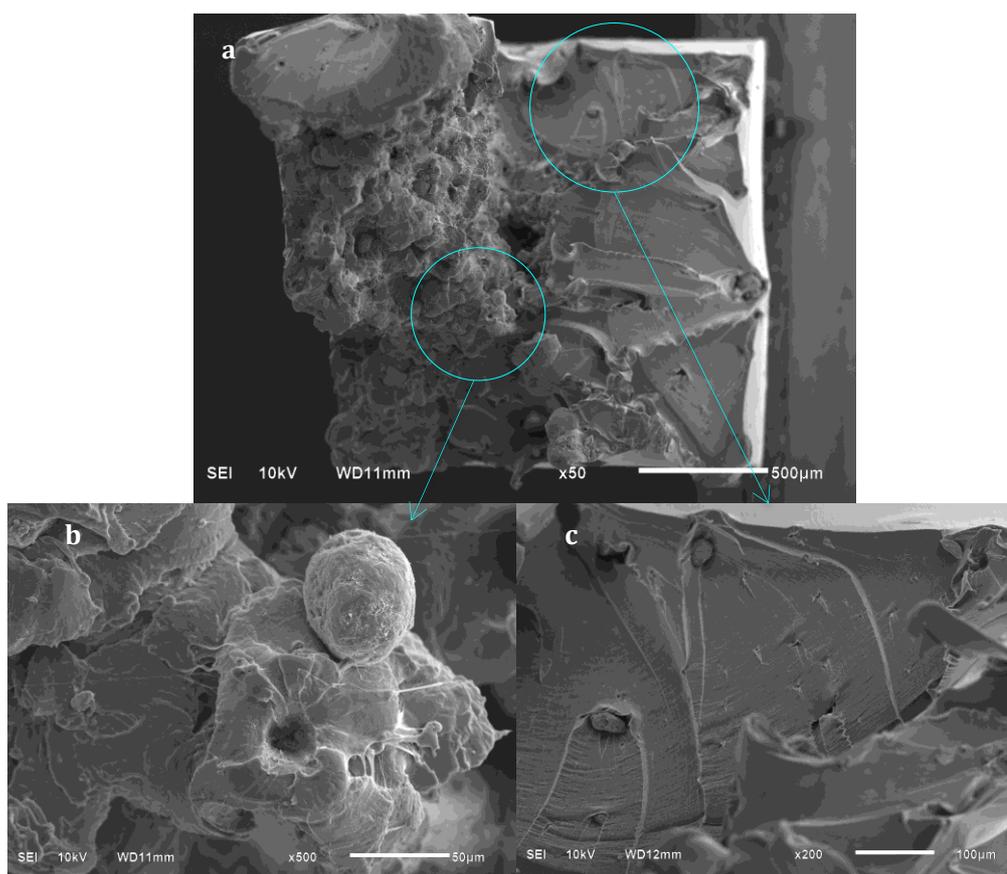


Figura 48: Imagem de MEV no modo de elétrons secundários da fratura de um compósito de Nylon 11 com 1% em peso de TTNTs/H e os respectivos aumentos (b, c).

As imagens da Figura 49 mostram a superfície de fratura do compósito de Nylon 11 com 0.5% em peso de TTNTs/CTAB. Nestas, pode-se notar uma microestrutura bastante distinta da superfície de fratura dos compósitos sem surfactante (Figura 48), com maior grau de deformação. Segundo as análises de EDS, há a presença de nanotubos de titanatos distribuídos na região central e algumas inclusões dos mesmos nas regiões mais planas, onde provavelmente ocorreu propagação de trinca. Nota-se também uma superfície com formato de folhas e uma microestrutura típica de fratura dúctil (Figura 49c). Através destas imagens é difícil avaliar a dispersão de nanotubos na matriz de Nylon, no entanto, na Figura 49c, onde o aumento é de 1000 vezes, parece que o aglomerado de nanotubo está imerso na matriz polimérica.

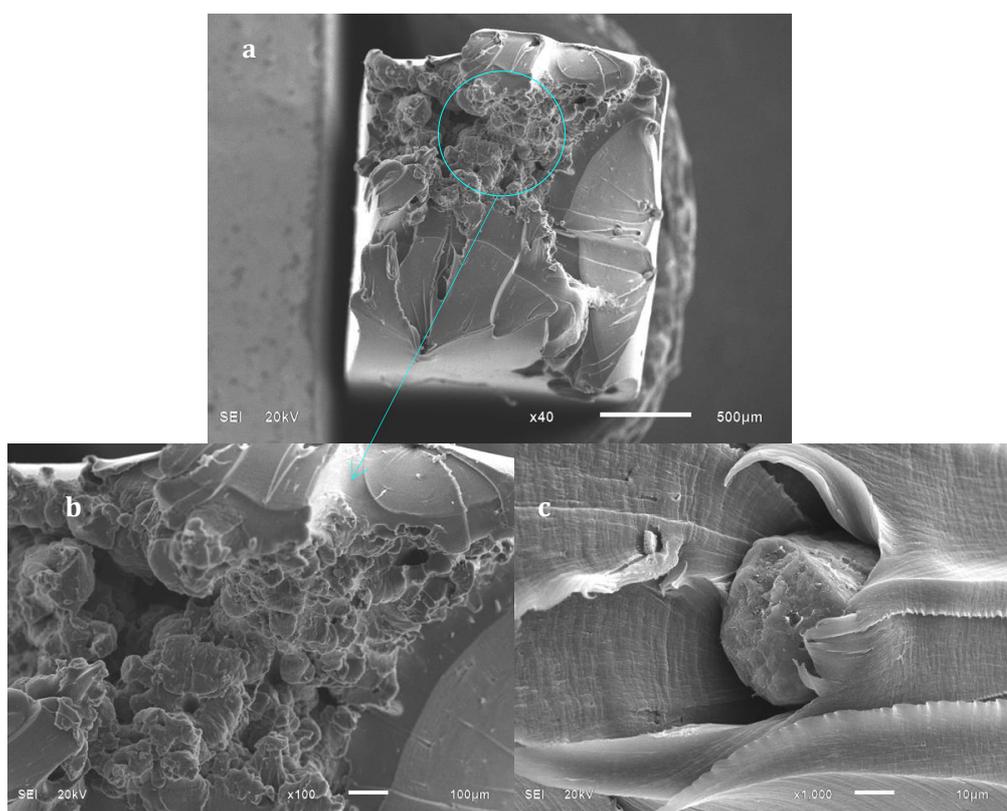


Figura 49: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários da superfície de fratura do compósito de Nylon 11 com 0.5% em peso de TTNTs/CTAB.

Ao se analisar a superfície de fratura do compósito de Nylon 11 com TTNTs/SDS observa-se uma microestrutura de fratura similar à que se obteve

com o compósito de TTNTs/CTAB (Figura 49). Na Figura 50a pode-se ver com EDS a presença dos nanotubos e regiões onde provavelmente iniciaram trincas, formando uma microestrutura marcada pela trajetória do rasgamento. Na Figura 50b e Figura 50c são encontrados alguns grupos de nanotubos ligeiramente espalhados na matriz (análises por EDS), podendo configurar uma região relativamente bem dispersa. Possivelmente essas regiões estão associadas à melhora de propriedades mecânicas como tensão no escoamento e módulo de Young, obtidas para este compósito.

No entanto, também foram encontradas regiões em que o aglomerado se apresentava pouco aderido à matriz para este mesmo compósito, como na Figura 51. A presença desses aglomerados mostra que, mesmo havendo melhora de propriedades mecânicas, ainda não se atingiu uma dispersão satisfatória que intensificasse as interações na interface carga/matriz.

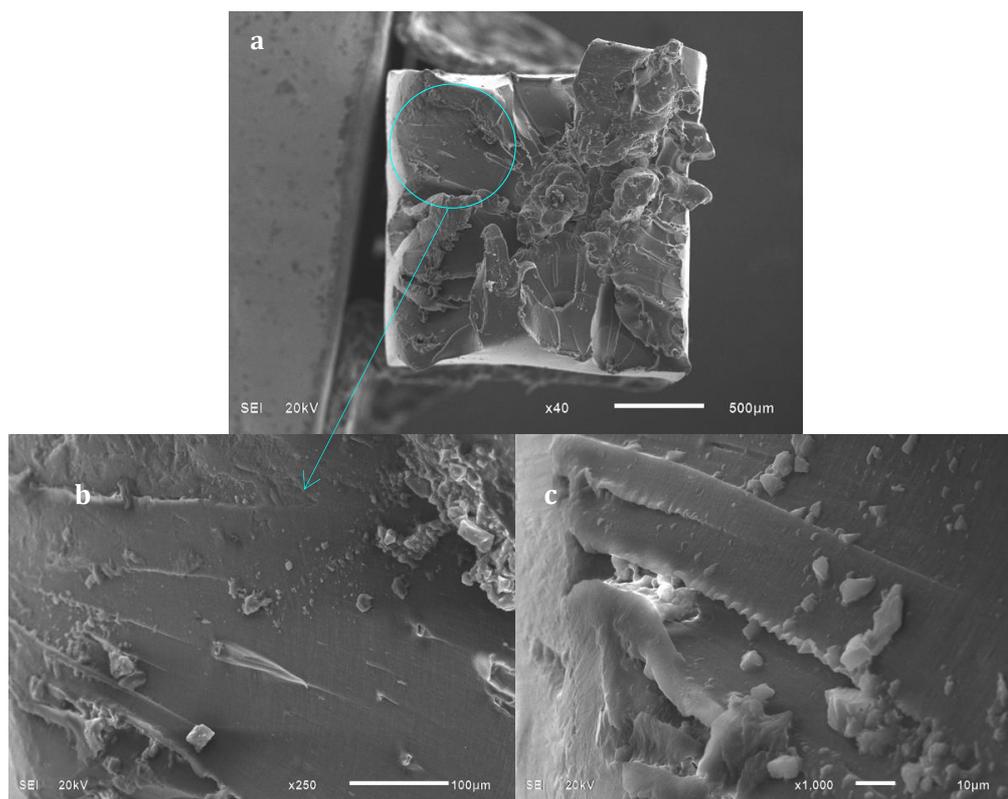


Figura 50: Imagens de MEV no modo de elétrons secundários da superfície de fratura do compósito de Nylon 11 com 0.5% em peso de TTNTs/SDS.

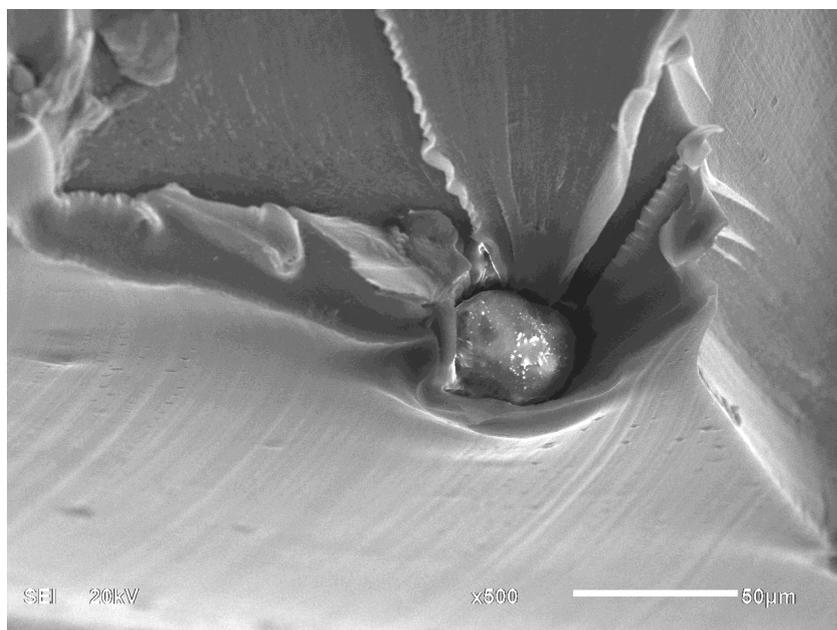


Figura 51: Imagem de MEV no modo de elétrons secundários de um aglomerado de TTNTs/SDS em meio à matriz de Nylon 11. Imagem da fratura.

Provavelmente, a diminuição da tensão na ruptura para todos os compósitos está associada à presença destes aglomerados, pois ao entrar na zona plástica de deformação, a movimentação da matriz pode levar a um desprendimento dos nanotubos, que na forma de aglomerados, possuem menos superfícies de contato com a mesma e criam menos resistência ao carregamento trativo.

O aumento no módulo elástico mostra que as cargas tornam o polímero mais rígido, mesmo havendo uma dispersão pouco satisfatória dos nanotubos na matriz.

#### 5.4.3 Análise termogravimétrica

Após a fabricação dos compósitos, 7 amostras de compósitos foram analisadas por termogravimetria. Tais amostras são explicitadas na Tabela 14.

Tabela 14: Amostras analisadas por TGA.

<b>Amostra</b>
Nylon puro
Nylon + TTNTs/H - 2% wt
Nylon + TTNTs/L - 2% wt
Nylon + TTNTs/CTAB - 0.5% wt
Nylon + TTNTs/CTAB - 2% wt
Nylon + TTNTs/SDS - 0.5% wt
Nylon + TTNTs/SDS - 2% wt

Os resultados das análises termogravimétricas estão expostos na Tabela 15. Todos os compósitos produzidos apresentaram uma temperatura de degradação maior do que a do Nylon puro. As temperatura máxima é aquela a partir da qual o material se deteriora como um todo. Todas os compósitos apresentaram temperaturas máximas próximas da do Nylon 11 e aproximadas entre si, variando de 452 °C a 468 °C. Os nanotubos sem surfactantes apresentaram temperaturas de degradação próximas da temperatura do Nylon 11, sendo que o TTNTs/L exibiu a menor temperatura de degradação entre todas as amostras. A menor estabilidade térmica desta amostra pode estar associada ao baixo teor de sódio [29]. Os melhores resultados são provenientes das amostras com 2% em peso de TTNTs/CTAB e 2% em peso de TTNTs/SDS, com um aumento na temperatura de degradação de 4.5 e 4%, respectivamente em relação ao Nylon 11 puro. A maior temperatura de degradação dos nanotubos com surfactantes pode estar associada à melhor dispersão dos mesmos na matriz, levando à uma imobilização das cadeias poliméricas a temperaturas mais altas [53]. A Tabela 16 mostra os melhores resultados obtidos para a temperatura de degradação.

As figuras com os gráficos obtidos nas análises termogravimétricas são apresentados no Anexo A.

Tabela 15: Resultados das análises termogravimétricas, em ordem crescente de temperatura de degradação.

<b>Amostra</b>	<b>T de degradação (°C)</b>	<b>T máxima (°C)</b>
Nylon 11 puro	424	452
Nylon 11 + TTNTs/L - 2% wt	432	456
Nylon 11 + TTNTs/SDS - 0.5% wt	434	459
Nylon 11 + TTNTs/H - 2% wt	436	460
Nylon 11 + TTNTs/CTAB - 0.5% wt	439	463
Nylon 11 + TTNTs/SDS - 2% wt	440	463
Nylon 11 + TTNTs/CTAB - 2% wt	443	468

Tabela 16: Melhores resultados obtidos na análise por TGA e aumento da temperatura de degradação em relação ao Nylon 11

<b>Amostra</b>	<b>T de degradação (°C)</b>	<b>Aumento em relação ao Nylon 11</b>
Nylon 11 + TTNTs/CTAB - 2% wt	443	4.5%
Nylon 11 + TTNTs/SDS - 2% wt	440	4%

#### 5.4.4 Calorimetria diferencial de varredura

Esta análise foi realizada com o intuito de se avaliar algumas propriedades térmicas do material, como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A Figura 52 apresenta o gráfico com as curvas térmicas do Nylon 11.

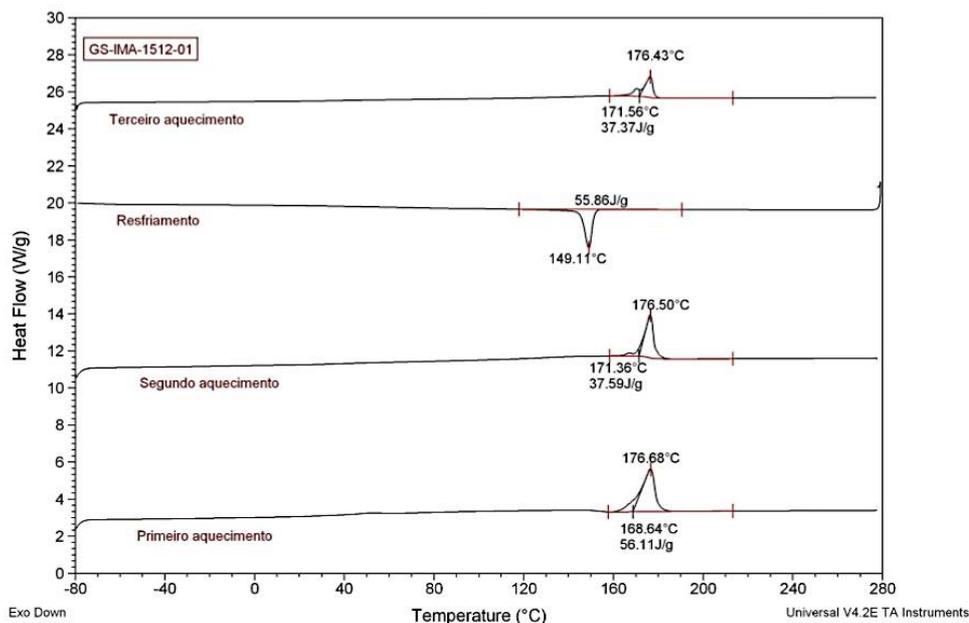


Figura 52: Curvas térmicas de DSC do Nylon 11.

A temperatura de transição vítrea é obtida quando há uma alteração na linha do segundo aquecimento. No entanto, para o Nylon 11 analisado não foi registrado um pico de temperatura de transição vítrea. Assim, para fins comparativos, será usado o valor de 40 °C para a  $T_g$  deste polímero, de acordo com a literatura [54].

Os compósitos com 0.5% em peso de TTNTs/CTAB e 0.5% em peso de TTNTs/SDS analisados também não apresentaram uma  $T_g$ . Os outros compósitos apresentaram uma  $T_g$  definida, no entanto, está foi registrada apenas no primeiro aquecimento. A Figura 53 apresenta o gráfico das curvas térmicas para o compósito com 2% em peso de TTNTs/L, que apresentou a maior  $T_g$ .

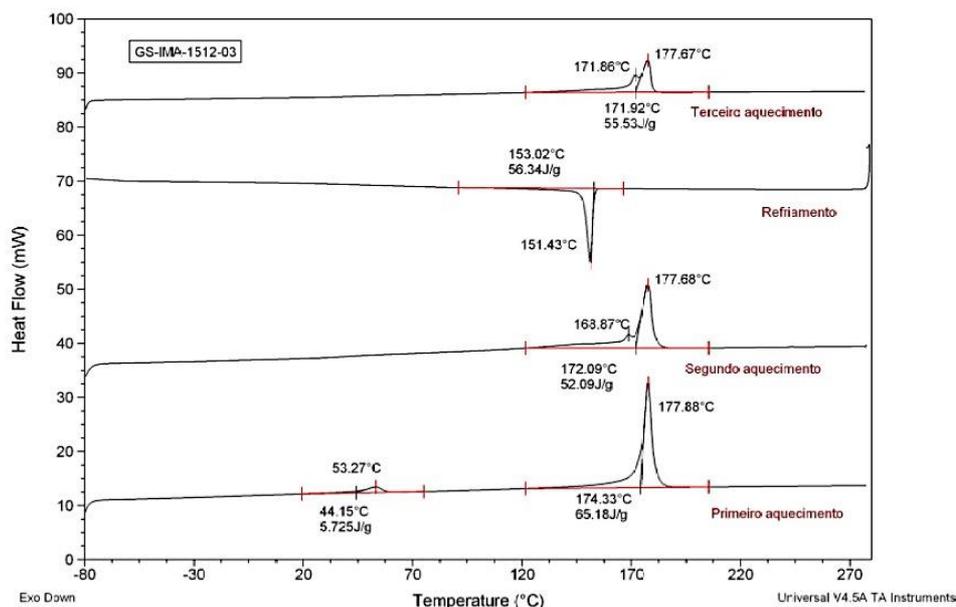


Figura 53: Curvas térmicas de DSC do compósito com 2% em peso de TTNTs/L.

A Tabela 17 mostra a relação das temperaturas de transição vítrea obtidas.

Tabela 17: Relação da  $T_g$  obtida para cada material, em ordem crescente de temperatura.

Amostra	$T_g$ (°C)
Nylon 11 puro	40 [55]
Nylon 11 + 2% TTNTs/H	45.54
Nylon 11 + 2% TTNTs/CTAB	47.4
Nylon 11 + 2% TTNTs/SDS	48.4
Nylon 11 + 2% TTNTs/L	53.27

Observa-se que todos os compósitos apresentaram valores de  $T_g$  maiores do que o valor considerado para o Nylon 11. O compósito com 2% em peso de TTNTs/L apresentou a maior  $T_g$ , seguido pelos compósitos com surfactantes. A mudança na  $T_g$  indica a presença dos nanotubos na matriz, alterando esta propriedade.

Em relação ao Nylon puro obtido com o fabricante, a temperatura de fusão sofreu uma ligeira queda. De 186 °C, sua temperatura de fusão passou a ser

176.43 °C após a extrusão e injeção. A temperatura de fusão é retirada da linha obtida no terceiro aquecimento.