



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

NANOTUBOS DE TITANATOS E SUA APLICAÇÃO EM MATRIZES DE POLIURETANO

Wesley Formentin Monteiro

Químico Licenciado

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2015



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

NANOTUBOS DE TITANATOS E SUA APLICAÇÃO EM MATRIZES DE POLIURETANO

Wesley Formentin Monteiro

Químico Licenciado

ORIENTADOR: Prof(a). Dr. Rosane Ligabue

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Carone

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Março, 2015



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

NANOTUBOS DE TITANATOS E SUA APLICAÇÃO EM MATRIZES DE POLIURETANO

CANDIDATO: WESLEY FORMENTIN MONTEIRO

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA

DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DRA. MICHÈLE OBERSON DE SOUZA - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

Não há saber mais ou saber
menos, há saberes diferentes.
(Paulo Freire)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu pai e minha mãe, que com sua sabedoria de vida me proporcionaram valores que tornaram possível esta conquista e ao meu irmão que sempre será a maior referência para mim.

AGRADECIMENTOS

Eu poderia citar inúmeras pessoas que tiveram influência neste trabalho, mas tento aqui agradecer a uma pequena parcela destas.

À professora Rosane Ligabue pela sua orientação e não apenas por isso, mas também por ter sido responsável pela minha orientação quando iniciei como bolsista IC, cujo maior fruto é o pesquisador que me tornei.

Ao professor Carlos Carone por sua co-orientação, além de diversos momentos de descontração.

A professora Viviane de Lima e Rafael Soares por fazerem parte de meu início como pesquisador, me ensinando os primeiros passos e até o que não se deve fazer.

Agradeço a minha querida colega Cláudia que está comigo já há algum tempo, que entre discussões e brincadeiras me acompanhou em muitos trabalhos. Espero que nossa parceria dure muitos anos.

Aos meus amigos Manoela Argenton, Guilherme Dias e Maurício Hoffmann, que em 2007 iniciaram a graduação comigo e hoje tenho a alegria de ter a companhia deles no laboratório.

Ao meu amigo Leonardo, que além de me ajudar com equipamentos, reações, cotações, entre outros problemas, me acompanhou nas noites solitárias das férias, quando todo o prédio já estava escuro e nós continuávamos no LOR.

A minha querida amiga Cristhiane “Do Badalo” Valente, que proporcionou tantos momentos de risos, mas de conselhos que me ajudaram muito.

A todos do LabCEMM que além de terem toda a paciência para realizar minhas análises (e foram muitas) ainda me ofereciam café, bolo e ótimas risadas.

A colega Carine e a professora Michèle Oberson da UFRGS que me ajudaram com as análises de BET.

A professora Caroline Thaís e CEPAC, bem como ao Laboratório de Materiais e Nanoestruturas (LMN-GEPSI) da PUCRS por realizarem as análises de DRX.

Aos meus colegas do Colégio Estadual Carlos Drummond de Andrade que torceram e me apoiaram nestes dois anos de mestrado, em especial a minhas colegas Sueli, Nara e Marcia Viana que passaram muitas e muitas horas comigo planejando e corrigindo os PPDA.

Aos meus amigos Gilson, Juliana e Willian que a muitos anos me apoiam em minhas escolhas e me ajudam com o que for preciso. Não tenho palavras para descrever o quanto nossa amizade é importante para mim.

Para finalizar, agradeço ao Le Petit Comité. Aqui acredito incorporar todas as pessoas do LOR que faltaram e que o coleguismo de uns se torne amizade com nossas reuniões, pois em um lugar onde tudo se resume a meros cumprimentos por educação, a alegria que a pesquisa pode proporcionar se torna mínima.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	15
LISTA DE UNIDADES	17
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Nanocompósitos	23
3.2. Poliuretano.....	25
3.3. Cargas Inorgânicas	27
3.3.1. Dióxido de Titânio (TiO ₂)	27
3.3.2. Nanotubos de Titanatos (NTT)	28
3.3.2.1. Método de síntese dos NTT	29
3.3.2.2. Mecanismo de Formação dos NTT	33
3.4. Agentes de funcionalização - Silanos	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Preparação dos nanotubos de titanatos (NTT).....	39
4.2. Funcionalização dos NTT	41
4.2.1. Introdução	41
4.2.2. Sistema utilizado.....	41
4.3. Síntese do PU padrão e nanocompósitos.....	44
4.3.1. Introdução	44
4.3.2. Sistema utilizado.....	44

4.4. Técnicas de Caracterização	45
4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo – MEV-FEG.....	45
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM	46
4.4.4. Microscopia de Força Atômica – AFM	46
4.4.5. Difração de Raio-X	46
4.4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	47
4.4.7. Análise Termogravimétrica – TGA.....	47
4.4.8. Isoterma de Adsorção de N₂	47
4.4.9. Cromatografia de Permeação em Gel – GPC.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1. Caracterização das cargas	50
5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	50
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	55
5.1.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR	57
5.1.4. Difração de Raio-X	61
5.1.5. Isoterma de Adsorção de N₂	63
5.2. Caracterização dos nanocompósitos.....	63
5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	63
5.2.2. Microscopia de Força Atômica - AFM	68
5.2.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	70
5.2.4. Difração de Raio-X	72
5.2.5. Análise Termogravimétrica – TGA.....	76
5.2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	79
5.2.7. Cromatografia de Permeação em Gel – GPC.....	81
6. CONCLUSÕES	84
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	87
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
ANEXOS	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Classificação dos compósitos segundo características geométricas e espaciais das partículas (adaptado de CALLISTER, 2002).....23
- Figura 3.2. Ilustração de alguns tipos de materiais em nanoescala (adaptado de Chrissafis e Bikiaris, 2011).....24
- Figura 3.3. Métodos de síntese para nanocompósitos: a) mistura no estado fundido, b) mistura física e c) mistura *in situ* (adaptado de Esteves *et al.*, 2004).25
- Figura 3.4. Representação esquemática da reação de formação do poliuretano (adaptado de Pathak *et al.* 2009).26
- Figura 3.5. Representação do arranjo de átomos de titânio (branco) e oxigênio (vermelho) das fases rutilo (a) e anatásio (b) do dióxido de titânio (adaptado de Lan *et al.* 2013).28
- Figura 3.6. Micrografias das diferentes morfologias de NTT sintetizados por Huang *et al* (2011) com diferentes concentrações de NaOH: a) 3mol/L, b) 5mol/L, c) 10mol/L, d) 12mol/L e e) 15mol/L.....30
- Figura 3.7. Micrografias das partículas sintetizadas por Huang *et al* (2011) com uma solução 12mol/L de NaOH a 180°C por 2h (a), 4h (b), 6h (c) e 12h (d), e solução 8mol/L de NaOH por 12h (e), 40h (f) e 80h (g).30
- Figura 3.8. Imagens de TEM das nanoestruturas sintetizados por Morgan *et al* (2011) para o precursor anatásio a partir de 2h(a) e 8h(b,c), e o precursor rutilo a partir de 4h(d,e,f).....31
- Figura 3.9. Área superficial específica dos materiais sintetizados por Morgan *et al* (2011) utilizando TiO₂ anatásio e rutilo para diferentes tempos de reação.32
- Figura 3.10. Diagrama de fases do TiO₂ e respectivas morfologias obtidas (adaptado de Morgan *et al.* 2010)33
- Figura 3.11. Esquema representativo para o mecanismo de formação dos NTT (adaptado de Bavykin *et al.*, 2004).....34
- Figura 3.12. Micrografias obtidas por TEM para os NTT sintetizados por Jun *et al.* (2011).....35
- Figura 3.13. Difractogramas obtidos por Jun *et al.* (2011) para os NTT funcionalizados com MPTMS (A) e NTT (B).36

Figura 3.14. MEV dos (a) NTT e (b) NTT funcionalizados sintetizados por Chao <i>et al.</i> (2013).....	37
Figura 3.15. MEV dos (a) NTT puros com magnificação de 30000x e (b) NTT funcionalizados com magnificação de 20000x sintetizados por Song <i>et al.</i> (2008).....	38
Figura 3.16. Reação proposta por Song <i>et al.</i> (2008) para funcionalização dos NTT sintetizados.	38
Figura 4.1. Reator do tipo autoclave utilizado para a síntese dos NTT.	40
Figura 4.2. Esquema representativo do sistema de síntese utilizado para obtenção dos NTT.....	40
Figura 4.3. Esquema representativo do sistema de síntese utilizado para a funcionalização dos NTT.....	41
Figura 4.4. Reação de funcionalização dos NTT com HDI.....	42
Figura 4.5. Reação de funcionalização dos NTT com APTMS.....	42
Figura 4.6. Reação de funcionalização dos NTT com TEOS.	43
Figura 4.7. Reação de funcionalização dos NTT com HDI e APTMS.	43
Figura 4.8. Esquema representativo do sistema de síntese utilizado para o PU padrão e nanocompósitos.	44
Figura 5.0. Esquema representativo das cargas funcionalizadas e dos nanocompósitos sintetizados.	49
Figura 5.1. Fotografias dos nanocompósitos PU/NTT 1% e PU/TiO ₂ -HDI 1%.	50
Figura 5.2. Micrografia das nanopartículas de TiO ₂ comercial na fase anatásio para uma magnificação de 60000x.....	51
Figura 5.3. Micrografia dos NTT sintetizados para uma magnificação de 100000x.	51
Figura 5.4. Micrografias dos NTT sintetizados para as magnificações de:(a)1000x, (b)10000x, (c) 20000x e (d) 50000x.	52
Figura 5.5. Micrografias obtidas para os NTT sintetizados por Júnior (2007).	52
Figura 5.6. Micrografias obtidas para os NTT-HDI sintetizados para as magnificações de:(a)10000x, (b,c,d) 30000x.....	53

Figura 5.7. Micrografias obtidas para os NTT-APTMS sintetizados para as magnificações de a) 30000x e b) 60000x.....	53
Figura 5.8. Micrografias obtidas para os NTT-TEOS sintetizados para uma magnificação de a) 15000x, b) 30000x, c) 30000x e d) 60000x.....	54
Figura 5.9. Micrografias obtidas para os NTT-HDI-APTMS sintetizados para uma magnificação de a) 5000x e b) 20000x.	54
Figura 5.10. Micrografias obtidas para a) nanopartículas de TiO ₂ para uma magnificação de 440000x, b) NTT puro sintetizados a uma magnificação de 410000x e c) NTT puro a uma magnificação de 710000x.....	55
Figura 5.11. Micrografias dos NTT funcionalizados obtidas com magnificação de 410000x.	56
Figura 5.12. Espectro de infravermelho das nanopartículas de TiO ₂	57
Figura 5.13. Espectro de infravermelho obtido para os NTT sintetizados.	58
Figura 5.14. Espectro de infravermelho dos NTT funcionalizados com HDI.	58
Figura 5.15. Espectro de infravermelho dos NTT funcionalizados com APTMS.	59
Figura 5.16. Espectro de infravermelho dos NTT funcionalizados com TEOS.....	60
Figura 5.17. Espectro de infravermelho dos NTT funcionalizados com HDI e APTMS.....	60
Figura 5.18. Difratoograma do TiO ₂ usado como precursor.....	61
Figura 5.19. Difratoograma típico obtido para os NTT sintetizados.....	61
Figura 5.20. Difratoograma dos NTT sintetizados com diferentes percentuais de íon Na ⁺ , adaptado de Júnior (2007).	62
Figura 5.21. Micrografias das superfícies dos filmes do PU/TiO ₂ a uma magnificação de 2000x.....	64
Figura 5.22. Micrografias das superfícies dos filmes do PU/NTT-HDI a uma magnificação de 2000x	64
Figura 5.23. Micrografias das superfícies dos filmes dos nanocompósitos com NTT funcionalizados a uma magnificação de 2000x.....	65

Figura 5.24. Micrografias das fraturas dos filmes do PU/TiO ₂ a uma magnificação de 2000x.	66
Figura 5.25. Micrografias das fraturas dos filmes do PU/NTT-HDI a uma magnificação de 2000x.	67
Figura 5.26. Micrografias obtidas da fratura dos filmes dos nanocompósitos funcionalizados a uma magnificação de 2000x.	67
Figura 5.27. Micrografias obtidas por AFM para o PU padrão e nanocompósitos sintetizados.	69
Figura 5.28. Espectro de FTIR obtido para o PU padrão.	71
Figura 5.29. Espectro de FTIR obtido para o PU padrão e nanocompósitos PU/TiO ₂ nas regiões de absorção a)1800-1650cm ⁻¹ e b) 900-850cm ⁻¹	71
Figura 5.30. Espectro de FTIR obtido para o PU padrão e nanocompósitos PU/NTT-HDI nas regiões de absorção a)1800-1650cm ⁻¹ e b) 1295-1050cm ⁻¹	72
Figura 5.31. Difrátogramas obtidos para os nanocompósitos sintetizados utilizando TiO ₂	73
Figura 5.32. Difrátogramas obtidos para os nanocompósitos sintetizados utilizando NTT-HDI.	74
Figura 5.33. Difrátogramas obtidos para os nanocompósitos sintetizados utilizando NTTF.	75
Figura 5.34. Temperaturas de degradação para o PU padrão e nanocompósitos sintetizados.	76
Figura 5.35. Curvas DTG para o PU padrão e PU/TiO ₂	78
Figura 5.36. Curvas DTG para o PU padrão e PU/NTT-HDI.	78
Figura 5.37. Curvas DTG para o PU padrão e PU/NTT funcionalizados.	79
Figura 5.38. Gráfico das entalpias de fusão e cristalização do PU padrão e nanocompósitos.	81
Figura 5.39. Valores de Mw e Mn do PU padrão e nanocompósitos.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição elementar (%) de NTT (a) e NTT funcionalizado (b), adaptado de Chao <i>et al.</i> (2013).....	36
Tabela 5.1. Resultados obtidos da área superficial específica das cargas.	63
Tabela 5.2. Atribuição das bandas do espectro de FTIR para o PU padrão.	70
Tabela 5.3. Temperatura inicial degradação do PU padrão e dos nanocompósitos sintetizados.	76
Tabela 5.4. Temperatura final degradação do PU padrão e dos nanocompósitos sintetizados.	76
Tabela 5.5. Resultados obtidos das temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) do PU padrão e nanocompósitos PU/TiO ₂ e PU/NTT-HDI.....	79
Tabela 5.6. Resultados obtidos das temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) do PU padrão e nanocompósitos PU/NTT-APTMS, PU/NTT-TEOS e PU/NTT-HDI-APTMS.	80
Tabela 5.7. Resultados obtidos das entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_m) para o PU padrão e nanocompósitos PU/TiO ₂ e PU/NTT-HDI.....	81
Tabela 5.8. Resultados obtidos das entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_m) do PU padrão e nanocompósitos PU/NTT-APTMS, PU/NTT-TEOS e PU/NTT-HDI-APTMS.	81
Tabela 5.9. Resultados obtidos das massas molares ponderais médias (M_w – g/mol) do PU padrão e nanocompósitos sintetizados.	82
Tabela 5.10. Resultados obtidos das massas molares ponderais (M_n – g/mol) do PU padrão e nanocompósitos sintetizados.	83

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

APTMS	Aminopropil Trimetoxisilano (do inglês, <i>Aminopropyl Trimethoxysilane</i>)
BET	Isoterma de Brunauer–Emmet–Teller
DBTDL	Dibutil Dilaurato de Estanho
CNT	Nanotubos de Carbono (do inglês, <i>Carbon Nanotubes</i>)
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersa (do inglês, <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel (do inglês, <i>Gel Permeation Chromatography</i>)
M _n	Massa Molar Numérica Média
M _w	Massa Molar Ponderal Média
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MPTMS	Mercaptopropil Trimetoxisilano (do inglês, <i>Mercaptopropyl Trimethoxysilane</i>)
N ₂	Gás Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NTT	Nanotubos de Titanatos
NTTF	Nanotubos de Titanatos Funcionalizados
OTS	Octadeciltriclorosilano
PCL	Policaprolactona Diol

TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TEOS	Tetraetil Ortosilicato (do inglês, <i>Tetraethyl Orthosilicate</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
Tg	Temperatura Transição Vítreia
Tm	Temperatura de Fusão
Tc	Temperatura de Cristalização
UATR	Refletância Atenuada Total Universal (do inglês, <i>Universal Attenuated Total Reflectance</i>)
UV	Ultravioleta
Xc	Grau de Cristalinidade
ΔH_c	Entalpia de Cristalização
ΔH_m	Entalpia de Fusão
θ	Ângulo Teta
λ	Comprimento de Onda
T _{onset}	Temperatura Inicial de Degradação
T _{endset}	Temperatura Final de Degradação

LISTA DE UNIDADES

°C	Grau Celsius
°C/min	Grau Celsius/ minuto
g/mol	Gramas por mol
mg	Miligramas
mm	Milímetro
m/m	massa/massa
min	Minutos
mL	Mililitros
nm	Nanômetros
rpm	Rotação por Minuto

RESUMO

FORMENTIN MONTEIRO, Wesley. **Nanotubos de Titanatos e sua Aplicação em Matrizes de Poliuretano**. Porto Alegre.2015. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A busca por melhorias nas propriedades de matrizes poliméricas tem sido motivo de muitos estudos. Entre estes, a aplicação de cargas inorgânicas tem apresentado resultados que evidenciam melhorias nas diversas propriedades dos polímeros. Dentro deste contexto insere-se este trabalho, que teve como objetivo principal a preparação de nanotubos de titanatos (NTT) e sua aplicação em nanocompósitos de poliuretano (PU). Para tanto, os NTT foram sintetizados partindo de TiO_2 comercial na fase anatásio por método hidrotérmico. Após, estes NTT foram funcionalizados (NTTF) com hexametilenodiisocianato (HDI) e os compostos: aminopropil trimetoxisilano (APTMS) e tetraetil ortosilicato (TEOS) a fim de estudar a influência destas funcionalizações na interação da carga com a matriz polimérica. Os nanotubo de titanatos (NTT) e os nanotubos de titanatos funcionalizados (NTTF) foram caracterizados em relação as suas propriedades morfológicas e estruturais. Nanocompósitos de PU com TiO_2 , NTT e NTTF foram sintetizados, via polimerização *in situ*, e caracterizados por técnicas de FTIR, GPC, MEV, MET (somente os NTT), AFM, TGA, DSC e DRX. Os resultados mostraram que a síntese dos NTT pelo método hidrotérmico foi eficiente e obteve-se nanotubos formados por no mínimo 3 folhas empilhadas. Os NTTF funcionalizados com APTMS e TEOS apresentaram estruturas aglomeradas enquanto que com HDI houve afastamento dos nanotubos. A adição de NTT-HDI proporcionou um aumento da massa molar do polímero e maior mobilidade para a cadeia. Todos os nanocompósitos apresentaram maior estabilidade térmica (entre 330-340°C) que o PU padrão (325°C). Os nanocompósitos PU/NTTF apresentaram os maiores valores para as temperaturas de cristalização ($\approx 6-10^\circ\text{C}$) comparado ao PU padrão ($T_c=5^\circ\text{C}$), além das respectivas entalpias indicando que os NTTF aumentam a cristalinidade do poliuretano.

Palavras-Chaves: Nanocompósitos, Poliuretano, Nanotubos de Titanatos, Silanos.

ABSTRACT

FORMENTIN MONTEIRO, Wesley. **Titanate Nanotubes and Its Application In Polyurethane Matrices**. Porto Alegre. 2015. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The search for improvements in the properties of polymer matrices has been the subject of several studies. Among these, the use of inorganic fillers has shown results that demonstrate improvements in many properties of the polymers. In this context, this study aimed to preparation of titanates nanotubes (TNT) and its application in polyurethane nanocomposites (PU). In order to the TNT were synthesized from commercial TiO_2 in anatase phase by hydrothermal method. After, these TNT were functionalized (TNTF) with hexamethylene diisocianato (HDI) and silanes compounds: aminopropyl trimethoxysilane (APTMS) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) in order to study the interaction of the functionalized charge with the polymer matrix. The titanates nanotubes (TNT) and titanates nanotubes functionalized (TNTF) were characterized regarding their morphological and structural properties. Nanocomposites of PU with TiO_2 , TNT and TNTF were synthesized, via *in situ* polymerization and characterized by FTIR, GPC, SEM, TEM (just NTT), AFM, TGA, DSC and DRX techniques. The results showed that the TNT synthesis by hydrothermal method was effective and was obtained nanotubes formed with a minimum of 3 staked sheets. The TNTF functionalized with APTMS and TEOS showed clustered structures whereas with HDI has a separation of nanotubes. The addition of TNT-HDI provided an increase of polymer molar weight. All nanocomposites showed higher thermal stability (between 330-340°C) than the pure PU (325°C). Nanocomposites PU/TNTF presented the highest values for crystallization temperature ($\approx 6-10^\circ\text{C}$) when compared to pure PU (5°C), besides of its enthalpies, indicating that TNTF promote the increase of the polyurethane crystallinity.

Keywords: Nanocomposites, Polyurethane, Titanate Nanotube, Silanes

1. INTRODUÇÃO

Entre os diversos materiais estudados, os poliuretanos têm aparecido com grande destaque em diferentes áreas, como por exemplo, a área médica (Theron *et al.*, 2010), automotiva (Fratricová *et al.*, 2006), tintas (Kowalczyk *et al.*, 2013), entre outras. As matrizes de poliuretano demonstram serem apropriadas para a adição de partículas denominadas cargas, entre estas, podem ser citadas cargas inorgânicas como as argilas (Zuber *et al.*, 2010), óxido de zinco (Mishra *et al.*, 2010), sílica (Sow *et al.*, 2010) e dióxido de titânio (Silva, 2013) com consequente modificação de suas propriedades, tais como propriedades mecânicas, estabilidade térmica, propriedades de revestimento e o comportamento hidrofóbico.

O dióxido de titânio (TiO_2), uma das cargas mais utilizadas, possui grande estabilidade química, além de baixo custo e tem apresentado resultados favoráveis para a sua incorporação como carga em matrizes poliméricas elevando a força de tração e o módulo de elasticidade, bem como a temperatura de degradação (Esthappan *et al.*, 2012).

Por outro lado, entre os diferentes estudos para a modificação morfológica de partículas inorgânicas é reportada na literatura a formação de nanobastões, nanofibras, nanopartículas e nanofolhas (Bavykin *et al.*, 2009; Lan *et al.*, 2005), onde a adição de nanotubos de titanatos em matrizes de poliuretano pode proporcionar um aumento na estabilidade térmica e vida útil do polímero quando comparado ao poliuretano puro (Song *et al.*, 2008).

O desenvolvimento de nanotubos tem sido objeto de intenso estudo do ponto de vista da síntese, mecanismos de formação, estabilização ou aplicações, tais como fotocatalise, células fotovoltaicas, células a combustível e baterias, condensadores eletrolíticos, sensores e armazenamento de hidrogênio (Ou *et al.*, 2007; Bavykin *et al.*, 2009).

O método de síntese mais abordado é o método hidrotérmico descrito por Kasuga *et al.* (1998). Por este método é possível obter nanotubos de titanatos com elevado teor de íons sódio (titanatos de sódio) e nanotubos protonados, tendo elevado teor de íons H^+ . A principal diferença entre os dois tipos de nanotubos está na posição dos íons de Na^+ e H^+ . Os íons H^+ estão adsorvidos nas camadas, dificultando sua mobilidade enquanto que os íons Na^+ estão em posições intercamadas, tendo assim uma mobilidade favorável à troca iônica (Zhang *et al.*, 2005).

A melhoria na distribuição das cargas e da compatibilidade carga-polímero pode ser obtida através da funcionalização da carga com grupos que apresentam uma similaridade com o polímero e promovam uma interação química. Para um material com elevada área superficial específica como os NTT, esta funcionalização pode ocorrer em maior extensão e aumentar a compatibilidade com a matriz polimérica.

Dentro deste contexto, este trabalho pretende estudar a formação de nanotubos de titanatos com elevado teor de sódio, realizar a funcionalização dos mesmos com grupos silanos e avaliar a influência desta funcionalização nas propriedades estruturais dos nanotubos. Realizar a síntese *in situ* de nanocompósitos de poliuretano com nanopartículas de TiO_2 na fase anatásio, nanotubos de titanatos e nanotubos de titanatos funcionalizados.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a síntese de nanotubos de titanatos (NTT) com elevado teor de sódio, sua funcionalização (NTTF) e sua aplicação em matrizes de poliuretano.

2.1. Objetivos Específicos

-Sintetizar e caracterizar os nanotubos de titanatos (NTT) pelo método hidrotérmico utilizando TiO_2 comercial na fase anatásio;

-Sintetizar nanotubos de titanatos funcionalizados (NTTF) com Aminopropil Trimetoxissilano (APTMS), Tetraetil ortosilicato (TEOS) e Hexametileno Diisocianato (HDI) bem como, avaliar a influência destas funcionalizações nas propriedades estruturais dos NTT;

-Sintetizar via polimerização *in situ* nanocompósitos de PU/ TiO_2 , PU/NTT e PU/NTTF;

-Avaliar a influência da adição de TiO_2 , NTT e NTTF nas propriedades morfológicas e térmicas dos nanocompósitos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanocompósitos

Diversas áreas de pesquisa vêm investindo constantemente em melhorias nas propriedades de seus materiais. Um dos métodos mais usuais tem sido a síntese de compósitos ou materiais híbridos, principalmente com matrizes poliméricas. Um compósito é um material constituído por pelo menos duas fases, onde a fase de menor volume é denominada de reforço ou carga (fase descontínua) que está disperso na fase em maior quantidade, denominada matriz (fase contínua). Segundo Callister (2002), as características geométricas e espaciais das partículas na fase dispersa podem influenciar as propriedades do compósito (figura 3.1).

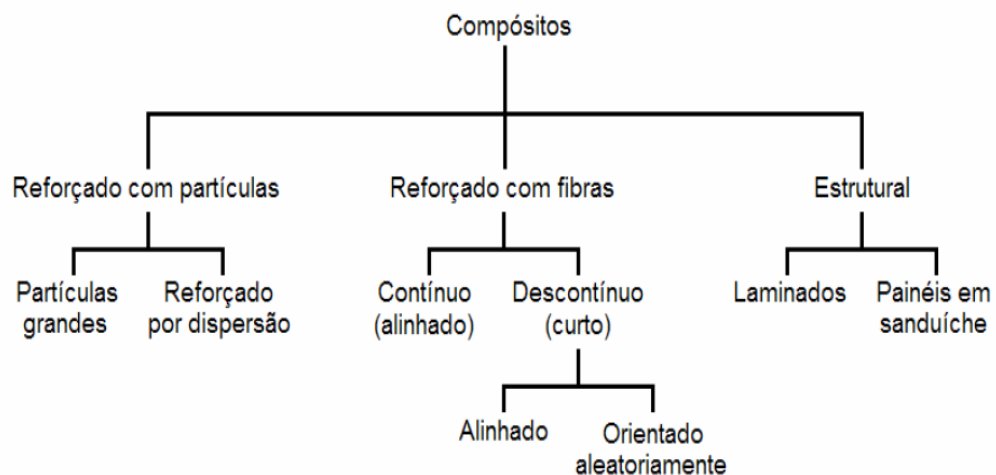


Figura 3.1. Classificação dos compósitos segundo características geométricas e espaciais das partículas (adaptado de CALLISTER, 2002).

Existem na natureza diversos materiais híbridos, entre os quais podemos citar o nacre (revestimento das pérolas) que consiste em lamelas nanométricas de aragonita (CaCO_3) dispersas numa mistura de proteínas e polissacarídeos (Esteves *et al.*, 2004). O termo nanocompósito é utilizado para uma classe de compósitos onde pelo menos uma das dimensões da carga esta em escala nanométrica,

geralmente possuindo propriedades superiores quando comparados aos compósitos.

No contexto histórico, é interessante citar que uma das primeiras aplicações de nanocompósitos na indústria que se tem registro ocorreu em 1986 pela Toyota Motor Corp. que criou o primeiro material híbrido com sucesso entre o nylon-6 e a argila montmorilonita (Kawasumi, 2004).

Segundo Chrissafis e Bikiaris (2011), os nanomateriais podem ser classificados em três dependendo das dimensões das partículas dispersas: quando as três dimensões das partículas estão na ordem de nanômetros, tem-se nanopartículas. Quando duas dimensões estão na escala nanométrica e uma terceira é maior, formando uma estrutura alongada, têm-se morfologias como nanotubos, nanofibras e nanofios. Para partículas onde apenas uma das dimensões está na escala nanométrica, tem-se nanocamadas ou nanofolhas. A figura 3.2 mostra algumas morfologias possíveis para cargas utilizadas.

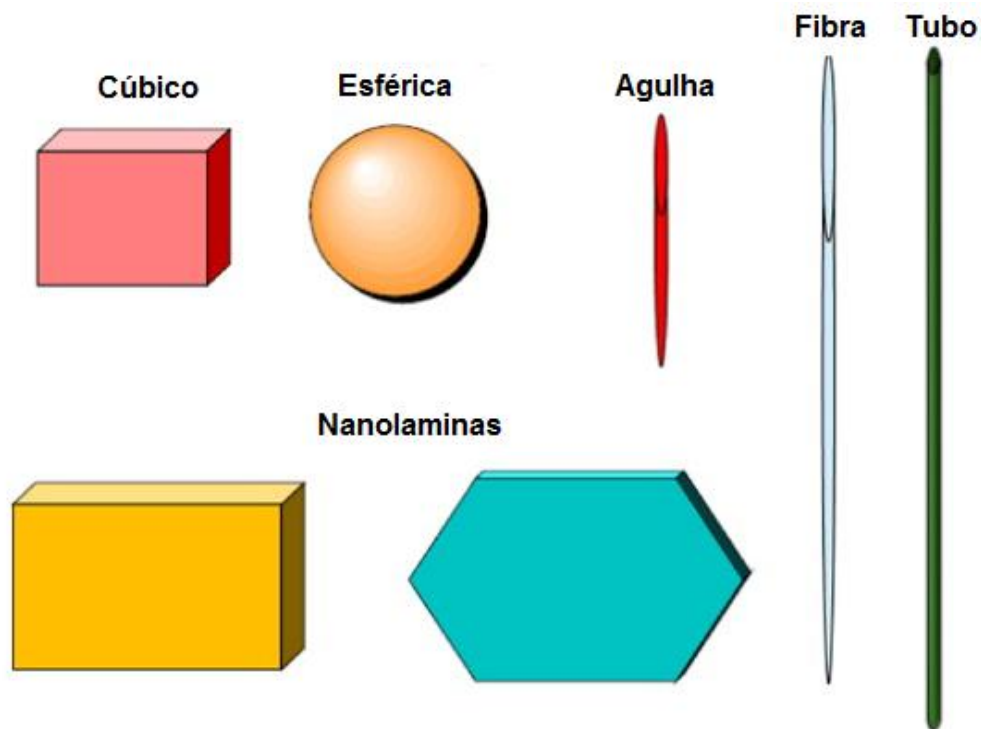


Figura 3.2. Ilustração de alguns tipos de materiais em nanoescala (adaptado de Chrissafis e Bikiaris, 2011).

Os nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico são de grande interesse científico e tecnológico, pois apresentam propriedades únicas devido à sinergia entre a matriz e o reforço (Guo *et al.*, 2004). De um modo geral, esses materiais podem

ser preparados por três técnicas como mostra a figura 3.2: a) mistura no estado fundido (*Melt blending*) onde os materiais são misturados mecanicamente por extrusão a altas temperaturas, b) pela incorporação apenas física dos constituintes, denominada mistura física, onde o polímero pronto é dissolvido em um solvente e c) envolve ligações ou interações químicas entre os componentes, denominado método *in situ*, onde a carga a ser utilizada é adicionada no início da reação. Para o método *in situ*, José *et al.* (2005) destaca que os híbridos podem apresentar ligações covalentes entre o componente orgânico e o inorgânico.

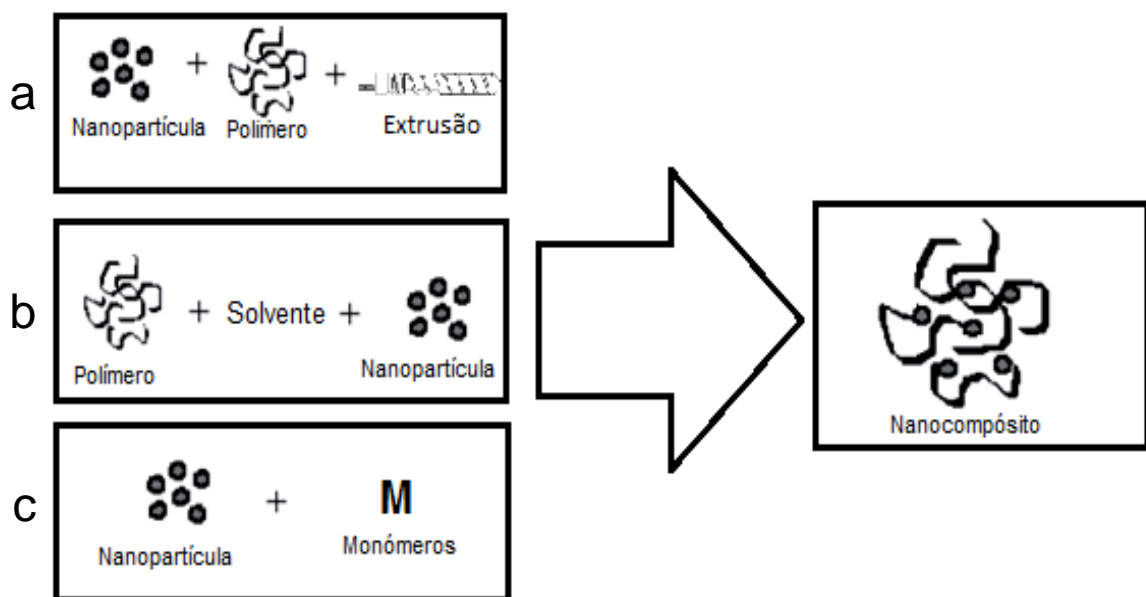


Figura 3.3. Métodos de síntese para nanocompósitos: a) mistura no estado fundido, b) mistura física e c) mistura *in situ* (adaptado de Esteves *et al.*, 2004).

3.2. Poliuretano

Entre os principais polímeros estudados dentro da área de compósitos e nanocompósitos, os poliuretanos (PU) tem recebido grande destaque, principalmente devido a sua diversidade de aplicações. Esta classe de polímeros é formada pela reação de policondensação entre poliisocianatos e polióis, sendo geralmente diisocianatos e dióis. O mecanismo de formação do poliuretano é representada na figura 3.4.

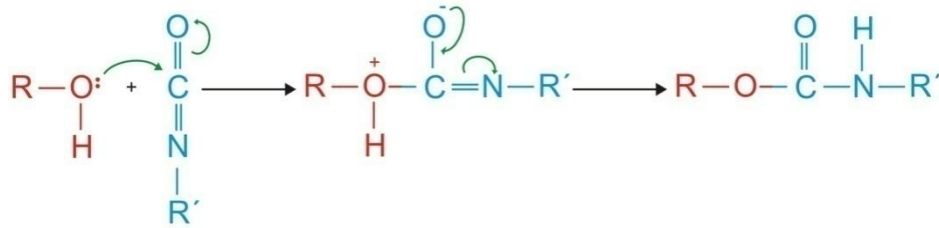


Figura 3.4. Representação esquemática da reação de formação do poliuretano (adaptado de Pathak *et al.* 2009).

Entre os trabalhos envolvendo nanocompósitos utilizando matrizes de poliuretano e cargas inorgânicas, podemos citar o trabalho de Gao *et al.* (2011) que realizaram a síntese através de um processo *in situ* de nanocompósitos PU/SiO₂. Os autores avaliaram a estabilidade térmica dos nanocompósitos PU/SiO₂ com 3% de carga, onde verificaram que a temperatura inicial de degradação não sofreu alteração (300°C), mas a temperatura final (370°C) apresentou um aumento de 10°C, quando comparado ao PU puro (360°C). A pouca modificação na estabilidade térmica da matriz de poliuretano é devida à baixa compatibilidade entre a carga e a matriz. Além deste resultado, os autores realizaram um tratamento da carga com o poliálcool utilizado na síntese do PU a fim de melhorar a interação. Foi observado um aumento da temperatura final de degradação para 400° enquanto que a temperatura inicial permaneceu em 300°C.

Em outro trabalho, Chen *et al.* (2007) avaliaram a fotoxidação de nanocompósitos de poliuretano/TiO₂ nas fases anatásio e rutilo. O método de preparação dos nanocompósitos foi o processo de mistura física. Segundo os autores, o TiO₂ na forma rutilo apresenta melhor comportamento para proteção UV enquanto que TiO₂ sob a forma anatásio atua como fotocatalisador.

Silva *et al.* (2013) realizaram a síntese através de um processo *in situ* de nanocompósitos de PU/TiO₂ comercial. Os autores observaram que a quantidade de carga adicionada diminuiu a massa molar ponderal média (Mw) do PU nos nanocompósitos sintetizados. Por exemplo, para o PU puro, o valor obtido de Mw foi de 75.000g/mol, enquanto que para o nanocompósito de PU com 10% de TiO₂, o valor reduziu para 50.000g/mol. Esta redução nos valores das massas molares foi atribuída aos grupos OH na superfície das nanopartículas de TiO₂ que competem com os grupos OH do policaprolactona diol (PCL), poliálcool utilizado na síntese. O comportamento mecânico do PU puro e dos nanocompósitos também foi analisado

pelos autores. Para as porcentagens de 0.5 e 1% de carga, os resultados mostram uma pequena diminuição na deformação do material, quando comparado com o PU puro. As quantidades de 2, 3 e 5% de carga adicionada mostraram resultados de deformação superiores, enquanto que para as porcentagens de 7 e 10% o material ficou frágil, tendo uma grande diminuição na deformação devido as possíveis ligações cruzadas formadas entre a carga e a matriz polimérica.

Prado *et al.* realizaram um estudo utilizando dois talcos diferentes aplicados em matrizes de poliuretano. Um dos talcos era natural e o outro era um talco sintético com níquel (talco-Ni).

Entre as análises realizadas, o grupo observou uma diminuição das massas molares dos nanocompósitos conforme se aumentava a quantidade de carga adicionada. O PU padrão apresentou um Mw de 73600g/mol, enquanto que o nanocompósitos com 0,5% de talco-Ni a massa Mw diminui para 68100g/mol. A maior diferença foi para 5% de talco-Ni adicionado, pois a massa Mw foi de 21900g/mol. Os autores justificaram esta diminuição referenciando Silva *et al.* (2013) citado anteriormente neste item. As análises de DSC mostraram que a adição de Talco-Ni aumentou a cristalinidade dos nanocompósitos quando comparado com o PU padrão e o talco sintético, atuando como um agente de nucleação. Este aumento foi justificado pelo grupo devido a elevada área superficial específica do talco-Ni (135m²/g) que é superior ao talco natural (20m²/g). A estabilidade térmica dos nanocompósitos também foram superiores quando comparados ao PU padrão e ao talco natural, sendo observado um aumento conforme se aumenta a quantidade de talco-Ni. Para as propriedades mecânicas foi observado altos valores de tensão e baixos valores de deformação para 0.5, 1 e 2% de talco-Ni adicionado enquanto que valores de 3 e 5% o material se mostrou mais frágil quando comparado ao PU padrão.

3.3. Cargas Inorgânicas

3.3.1. Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio é um sólido cristalino que possui aplicação nas mais diversas áreas, como de energia (Chin, 2009), nanotoxicidade (Faria *et al.*, 2014) além de pigmentos, cosméticos (Yonget *al.*, 2004) entre outros. O TiO₂ existe sobre

três principais fases cristalinas: anatásio, rutilo e broquita. As duas primeiras são as mais comuns (Warheit, 2013), a fase broquita é a menos estudada devido a pouca aplicabilidade, disponibilidade natural e alto custo de produção (Batista, 2010). A estrutura cristalográfica do TiO_2 nas fases anatásio e rutilo são representados na figura 3.5.

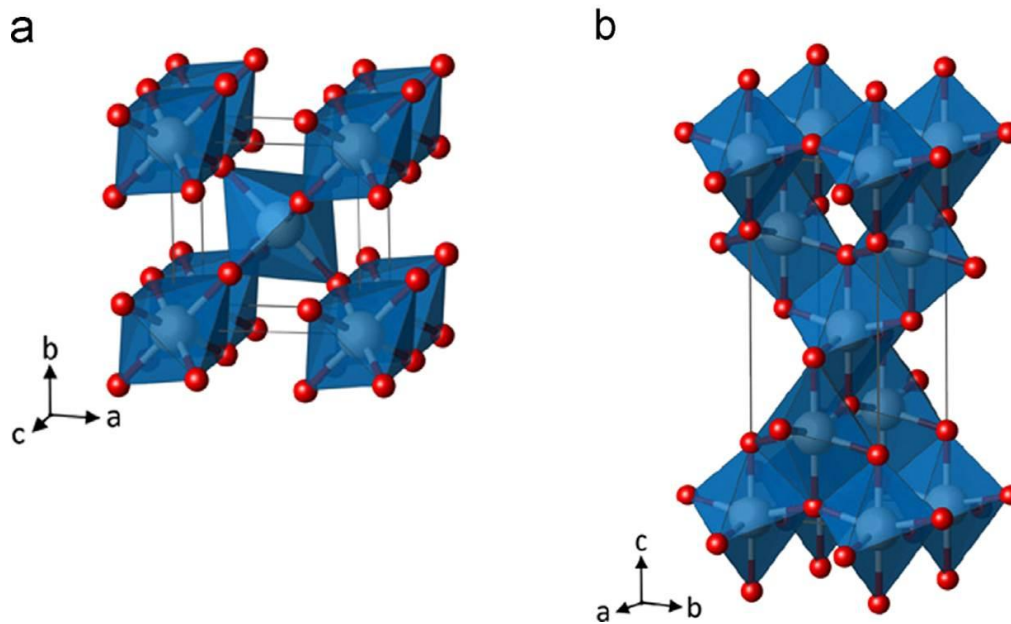


Figura 3.5. Representação do arranjo de átomos de titânio (branco) e oxigênio (vermelho) das fases rutilo (a) e anatásio (b) do dióxido de titânio (adaptado de Lan *et al.* 2013).

As duas estruturas consistem em blocos octaédricos com um átomo de titânio coordenado a seis átomos de oxigênio em uma célula tetraédrica. Na fase rutilo os octaedros estão em contato com 10 vizinhos, partilhando arestas com 2 e vértices com 8, na fase anatásio os octaedros estão em contato com 8 vizinhos, partilhando arestas com 4 e vértices com outros 4. A fase rutilo é termodinamicamente estável a qualquer temperatura enquanto que a fase anatásio é metaestável a temperaturas inferiores a 600°C, podendo ser estável sob a forma de nanopartículas até 800°C (Bem, 2011).

3.3.2. Nanotubos de Titanatos (NTT)

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono por Lijima (1991), o interesse por materiais com morfologias diferenciadas tem sido motivo de estudo. Pesquisas envolvendo estruturas de TiO_2 , tais como nanotubos, nanofibras e nanofios são citadas na literatura (Tokudome *et al.*, 2005; Lan *et al.*, 2005). Estas estruturas

possuem propriedades físico-químicas únicas, tornando-se um material com aplicações em áreas como catálise, baterias de lítio e células solares, entre outras (Bavykin *et al.*, 2006).

3.3.2.1. Método de síntese dos NTT

O método de síntese mais utilizado para os NTT foi desenvolvido por Kasuga *et al.* (1998) e é denominado de método hidrotérmico. Este método consiste na suspensão de 2 a 5g de TiO_2 comercial em uma solução de NaOH 10mol/L sob agitação magnética de 15 a 30min. No referido trabalho, o TiO_2 utilizado foi preparado pelo método sol-gel seguindo metodologia descrita pelos autores em um trabalho anterior (Kasuga *et al.*, 1997). Após a obtenção das partículas de TiO_2 , a solução foi transferida para um reator autoclave revestida com um copo de teflon e mantida em estufa por 20h a uma temperatura de $\sim 110^\circ\text{C}$. O sólido resultante foi então lavado com água destilada e ácido clorídrico até o $\text{pH} = 7$. Este valor pode variar de acordo com a composição química desejada para os NTT: uma escala de pH abaixo de 7 fornece NTT com baixo teor de íons sódio (NTT protonados) e uma escala de pH acima de 7 fornece NTT com alto teor de íons sódio.

Neste trabalho, os autores realçaram a grande área específica dos nanotubos ($\sim 400\text{m}^2/\text{g}$) em comparação com o TiO_2 (entre 20 e $50\text{m}^2/\text{g}$). Esta elevada área superficial específica tornou o material muito promissor, principalmente para a funcionalização dos mesmos com diferentes grupos químicos.

O método hidrotérmico é uma técnica eficiente e de baixo custo para o desenvolvimento de NTT. Este método apresenta diversas variáveis que podem influenciar na formação dos NTT e abordadas em várias referências, algumas delas citadas a seguir.

Huang *et al.* (2011) realizaram um estudo avaliando a influência da concentração da solução de NaOH, utilizando concentrações de 3, 5, 10, 12 e 15mol/L. A análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), revelou a existência de uma mistura de nanofolhas para uma concentração de 3mol/L, nanotubos para uma concentração de 5 e 10mol/L, uma mistura de nanotubos e nanofios para uma concentração de 12mol/L e partículas amorfas para uma concentração de 15mol/L (figura 3.6).

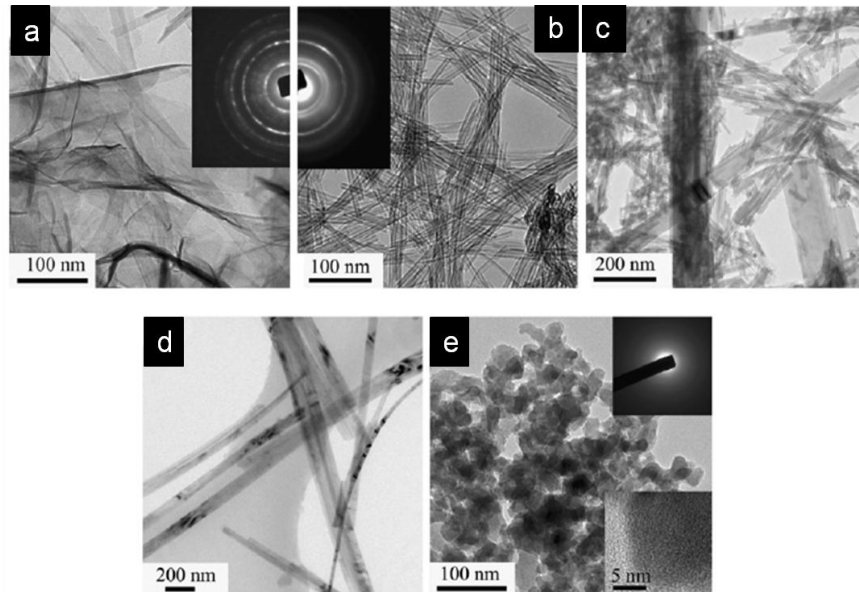


Figura 3.6. Micrografias das diferentes morfologias de NTT sintetizados por Huang *et al* (2011) com diferentes concentrações de NaOH: a) 3mol/L, b) 5mol/L, c) 10mol/L, d) 12mol/L e e) 15mol/L

Além desta comparação, os autores analisaram a influência do tempo de reação a uma temperatura de 180°C nas diferentes concentrações de NaOH. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas sintetizadas são apresentadas na figura 3.7.

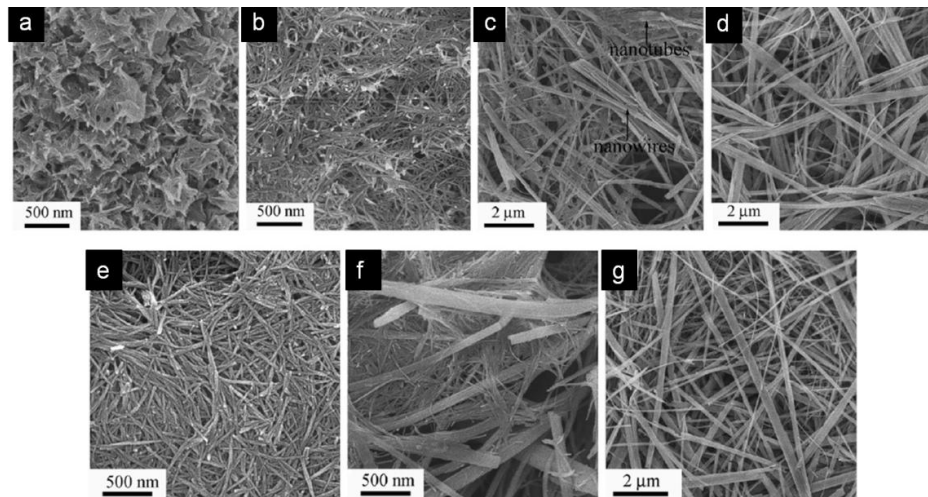


Figura 3.7. Micrografias das partículas sintetizadas por Huang *et al* (2011) com uma solução 12mol/L de NaOH a 180°C por 2h (a), 4h (b), 6h (c) e 12h (d), e solução 8mol/L de NaOH por 12h (e), 40h (f) e 80h (g).

Para a concentração de NaOH em 12mol/L e variando o tempo de reação em 2, 4, 6 e 12h foi possível observar a formação de nanofolhas (3.7a), nanotubos (3.7b), uma mistura de nanotubos e nanofios (3.7c) e nanofios (3.7d). Diminuindo a

concentração da solução de NaOH e aumentando o tempo de reação para 12 e 40h houve a formação de nanotubos puros (3.7e), uma mistura de nanotubos e nanofios (3.7f) e nanofios (3.7g).

Um estudo analisando a influência do tempo de reação foi avaliado por Morgan *et al.* (2011). Neste trabalho, os autores realizaram a síntese dos NTT com uma concentração de NaOH igual a 9mol/L, a 160°C e utilizando dois TiO₂ precursores, o anatásio e o rutilo em diferentes tempos de reação (2, 4, 8, 16 e 32h). Os nanotubos foram observados em todas as amostras sintetizadas, onde foi possível observar em tempos curtos a formação de misturas intermediárias de nanotubos, nanopartículas e nanofolhas (figura 3.8a). Estes nanotubos e nanofolhas parecem estar aderidas nas nanopartículas. Com o aumento do tempo foi possível observar também um aumento nas quantidades de nanotubos formados (figura 3.8b).

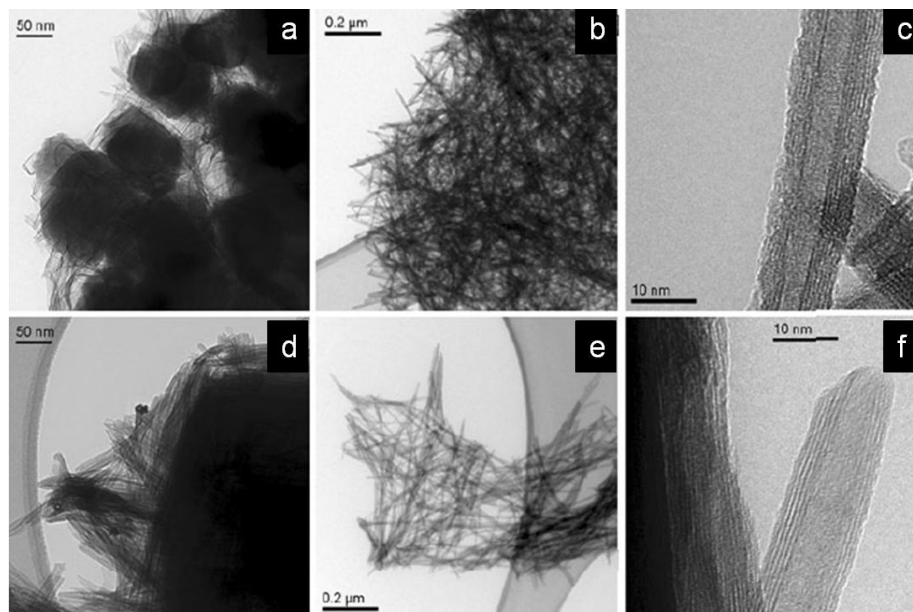


Figura 3.8. Imagens de TEM das nanoestruturas sintetizados por Morgan *et al* (2011) para o precursor anatásio a partir de 2h(a) e 8h(b,c), e o precursor rutilo a partir de 4h(d,e,f).

Outra análise interessante citada pelos mesmos autores foi à medida da área superficial específica dos nanotubos em função do tempo de reação e TiO₂ precursor utilizado empregando o método BET à isoterma de adsorção de N₂ (figura 3.9). Através desta análise foi possível observar que houve um aumento rápido até 250m²/g em 8h antes de estabilizar para 220m²/g entre 16 e 32h para o precursor TiO₂ anatásio. Este aumento da área superficial específica em até 250m²/g para o

tempo de 8h foi devido à formação de nanofolhas junto com os nanotubos. Um aumento da área superficial específica com um máximo de 120 m²/g também foi observado para o precursor TiO₂ rutilo até um tempo de 16h, após este tempo observou-se uma estabilização da área. É importante ressaltar neste estudo, a grande diferença na área superficial quando comparados os TiO₂ precursores. Um nanotubo com uma maior área superficial proporciona uma melhor funcionalização com diferentes grupos, como metais dopantes e silanos.

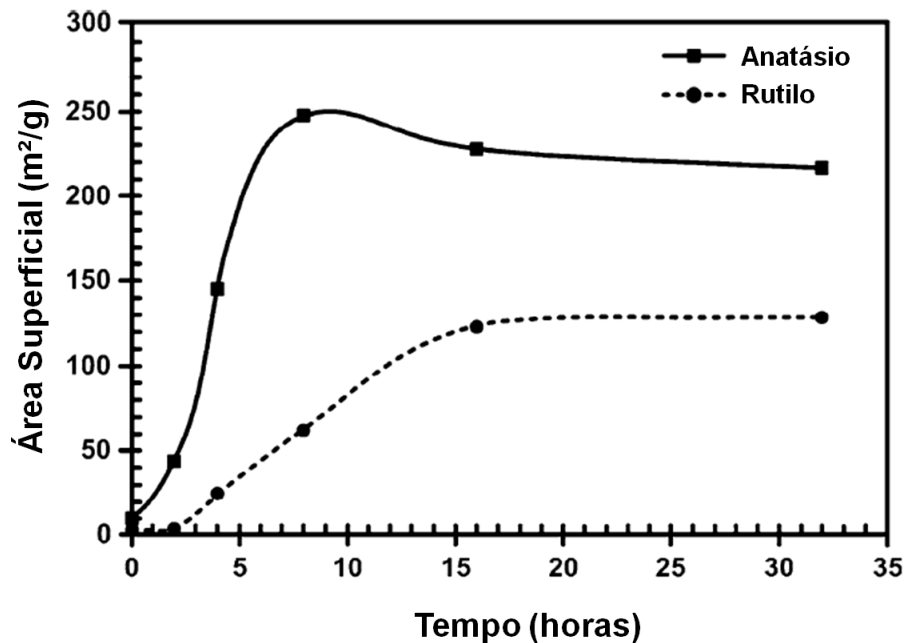


Figura 3.9. Área superficial específica dos materiais sintetizados por Morgan *et al* (2011) utilizando TiO₂ anatásio e rutilo para diferentes tempos de reação.

A influência da fase do TiO₂ precursor para a síntese dos NTT foi analisada por Morgan *et al.*(2010), utilizando três precursores diferentes: anatásio, rutilo e o P25 (70% anatásio e 30% rutilo). Foi utilizado para a síntese o método hidrotérmico, com uma quantidade de 0,5g de precursor e diferentes concentrações de NaOH (5; 7,5; 9 e 10 mol/L).

Para a fase anatásio foi observada a formação de nanotubos a partir de 140°C para as amostras tratadas com NaOH 5mol/L e a 100°C para as amostras tratadas com concentrações de 7.5, 9 e 10mol/L, demonstrando que uma concentração de NaOH elevada favorece a formação de nanotubos. A conversão completa do precursor foi obtida nas temperaturas de 180°,160°,140° e 120°C para concentrações de NaOH iguais a 5, 7.5, 9 e 10mol/L, respectivamente.

Os resultados obtidos para o precursor rutilo mostraram que o início para a formação dos nanotubos foi superior ao precursor anatásio (140°C para NaOH 5mol/L e 120°C para as demais concentrações). Não foi observada a conversão completa deste precursor sob nenhuma das condições hidrotérmicas.

O precursor P25 apresentou conversão mais favorável que os precursores anteriores, tendo a conversão inicial sido observada a 100°C para todas as concentrações de NaOH utilizadas. A conversão completa foi observada a 140°C para a concentração de 5mol/L e 100°C para as demais concentrações.

A figura 3.10 mostra um diagrama das composições dos produtos formados relacionando-os com as fases do precursor. É possível observar que tanto o precursor anatásio como o precursor P25 fornecem altos rendimentos em uma única fase, principalmente a concentrações elevadas de NaOH. Os limites das fases indicam a relativa porcentagem de nanoestruturas formadas dentro de cada condição. Por exemplo: P25 tratada com NaOH 5mol/L a 120°C contem 70:30% de NP/NT.

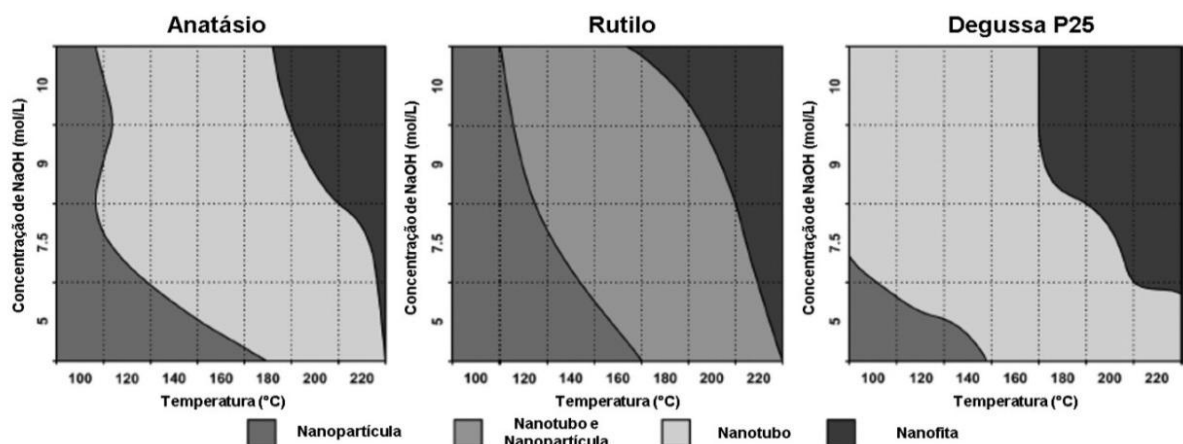


Figura 3.10. Diagrama de fases do TiO_2 e respectivas morfologias obtidas (adaptado de Morgan *et al.* 2010)

3.3.2.2. Mecanismo de Formação dos NNT

Como a síntese dos NTT é realizada em um reator autoclave, isso dificulta a elaboração de um mecanismo de formação. O procedimento utilizado envolve medições realizadas de pequenas quantidades de dióxido de titânio em determinados intervalos de tempo de reação, até chegar um bom rendimento.

Bavykin *et al.* (2004) realizaram um estudo com o objetivo de avaliar a influência de alguns parâmetros (temperatura de síntese e razão TiO_2/NaOH), além de propor um possível mecanismo da formação dos NTT. A formação de nanofolhas seguido de enrolamento das mesmas é o mecanismo mais aceito para a formação dos nanotubos. A dúvida está na forma e o porquê deste enrolamento ocorrer. A força motriz que ocasiona o encurvamento das folhas pode surgir devido à assimetria, por exemplo, ocasionada pela dopagem com sódio ou hidrogênio, em conjunto com a assimetria das forças de superfície devido a elevada energia superficial. Em um composto químico formado por camadas, a energia de interação dos átomos em camadas vizinhas é geralmente inferior à interação dos átomos localizados na mesma camada. O crescimento das folhas ocorre, preferencialmente, nas bordas das camadas já existentes, ao invés de iniciar uma nova camada, fazendo com que existam camadas com diferentes larguras. Este desequilíbrio na largura cria uma tendência nas camadas de se moverem dentro das nanofolhas, a fim de diminuir a energia superficial.

A figura 3.11 mostra o esquema ilustrando o mecanismo proposto pelos autores.

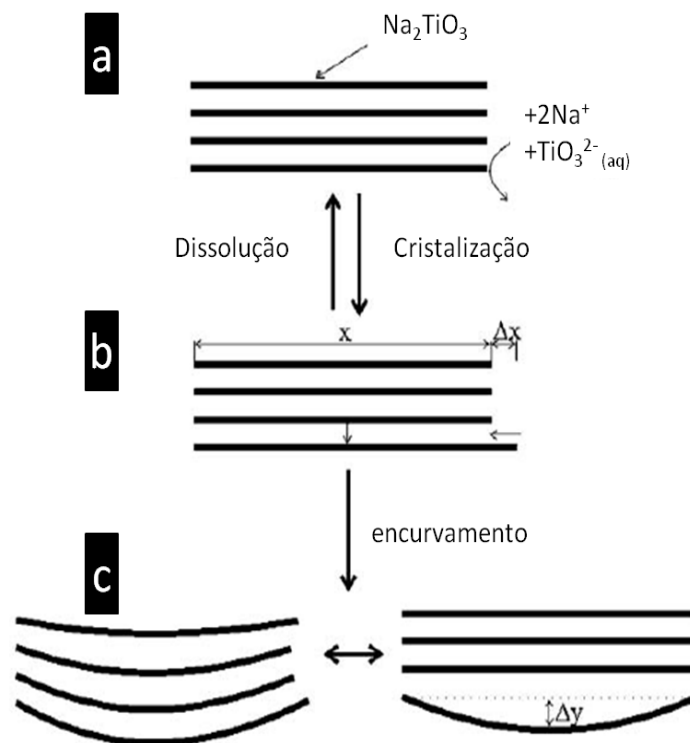


Figura 3.11. Esquema representativo para o mecanismo de formação dos NTT (adaptado de Bavykin *et al.*, 2004).

Inicialmente tem-se a suspensão formada pelas partículas de TiO_2 dando origem a múltiplas camadas de titanatos de sódio (Fig. 3.11a). Em seguida, com a deposição dos íons Na^+ e TiO_3^{2-} (Fig. 3.11b) tem-se um desequilíbrio na largura das camadas (Δx) fazendo com que exista uma alta energia superficial, dando origem ao curvamento das camadas afim de diminuir este desequilíbrio (Fig. 3.11c).

3.4. Agentes de funcionalização - Silanos

Entre os principais problemas que ocorrem na síntese de nanocompósitos de matriz polimérica utilizando cargas inorgânicas, está à dificuldade na homogeneização e, como consequência, a compatibilização carga-polímero, levando a formação de aglomerações de partículas, reduzindo assim as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos.

A funcionalização de nanotubos é realizada para as mais diversas aplicações, por exemplo, Jun *et al.* (2011) realizaram um estudo avaliando a influência na utilização de NTT funcionalizados com mercaptopropil metoxisilano (MPTMS) aplicados a compósitos Náfion/NTT funcionalizados. A funcionalização dos NTT foi realizada em tolueno a uma temperatura de 110°C sob condições de refluxo durante 24h. A razão molar utilizada foi de 1:2:20 de NTT:MPTMS:tolueno, respectivamente. Após este período, os grupos mercapto incorporados nos NTT foram oxidados a grupos sulfônicos, sendo então lavados e filtrados com etanol e água. A figura 3.12 mostra as micrografias obtidas por Jun *et al.* para os NTT puros sintetizados.

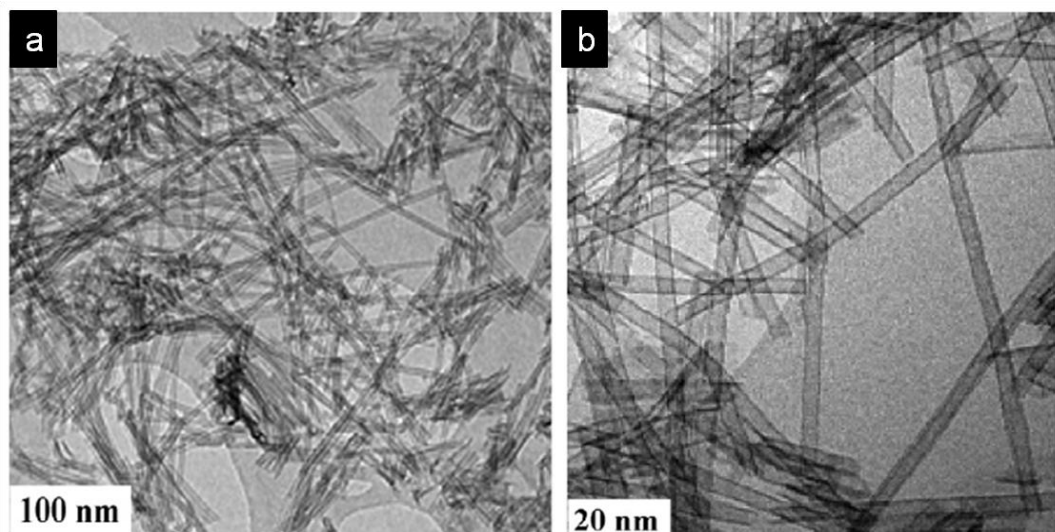


Figura 3.12. Micrografias obtidas por TEM para os NTT sintetizados por Jun *et al.* (2011)

A figura 3.13 mostra os difratogramas obtidos para as amostras NTT e NTT funcionalizados com MPTMS. Os picos de difração atribuídos ao TiO_2 anatásio correspondem aos planos (101), (004), (200) e (204). Quando comparados aos difratogramas dos NTT (B) com os NTT funcionalizados (A) é possível observar um deslocamento no plano (101), sendo atribuída pelos pesquisadores a funcionalização que causou uma mudança na estrutura cristalina dos NTT.

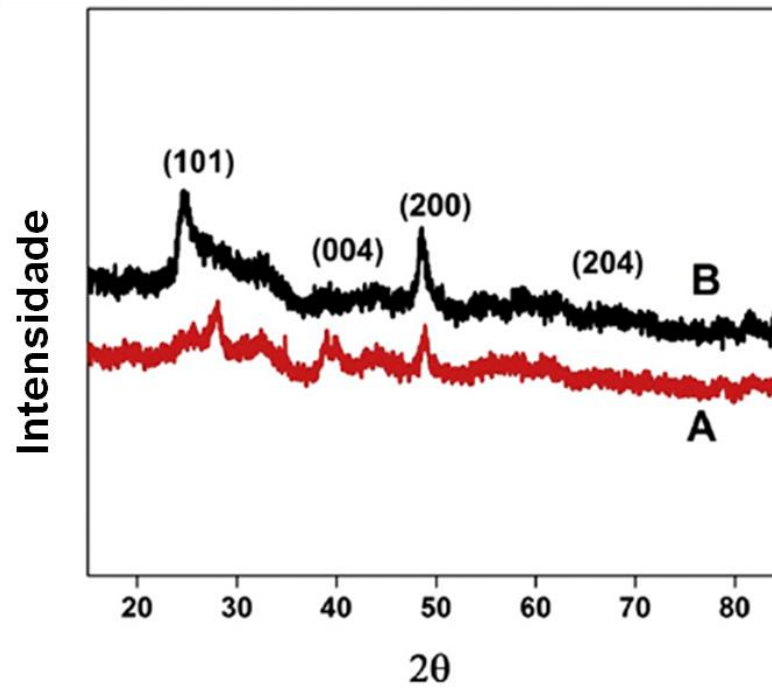


Figura 3.13. Difratogramas obtidos por Jun *et al.* (2011) para os NTT funcionalizados com MPTMS (A) e NTT (B).

Nanotubos de titanatos funcionalizados com octadeciltriclorosilano (OTS) foram sintetizados por Chao *et al.* (2013), onde preparam os NTT funcionalizados a partir de 1,0g de NTT em 50mL de tolueno contendo 0,5mol de OTS. Após agitação por 30min, a solução foi filtrada e o sólido seco a 110°C em estufa. Os autores realizaram análise elementar para verificar a composição química dos NTT e NTT funcionalizados. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição elementar (%) de NTT (a) e NTT funcionalizado (b), adaptado de Chao *et al.*(2013).

	Ti	C	O	Na	Si	Cl
a	27.5	1.65	65.5	5.17	0.00	0.00
b	20.8	20.0	51.2	1.49	2.62	3.28

As mudanças nas composições elementares sugerem a presença de OTS na superfície dos NTT, sob a forma de monocamadas. Além disto, os autores propõem a seguinte reação para a funcionalização dos NTT:



A funcionalização dos NTT não afetou a forma morfológica das partículas. Isto pode ser observado na figura 3.13, pois o OTS reage com os grupos hidroxila na superfície dos NTT.

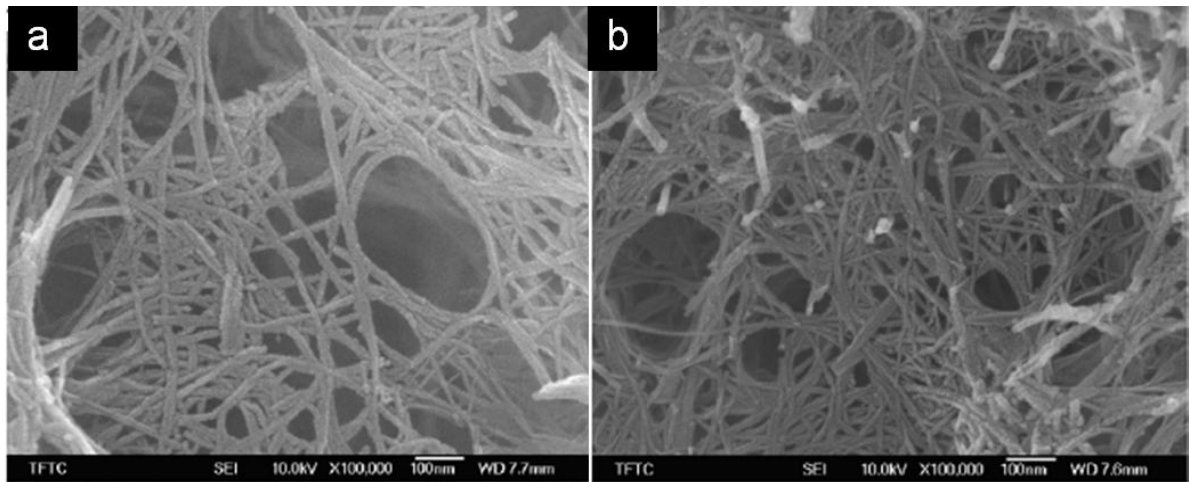


Figura 3.14. MEV dos (a) NTT e (b) NTT funcionalizados sintetizados por Chao *et al.* (2013).

Song *et al.* (2008) realizaram a funcionalização de NTT utilizando primeiramente aminopropil trimetoxisilano (APTMS) e em seguida Hexametilenodiisocianato (HDI). Os NTT foram secos a vácuo por 24h a 120°C para eliminar água de superfície, após 0,5g de NTT foram adicionados em um reator com 50mL de tolueno e mantidos em ultrassonificação por 30min. Foram adicionados 0,06mol de APTMS e o sistema foi mantido em agitação por 6h a 60-65°C. Os NTT-APTMS foram lavados com tolueno, etanol e acetona e secos a 80°C. Para a funcionalização com HDI foram utilizados 0,5g de NTT-APTMS, 50mL de benzeno e 20mL. A mistura ficou em agitação a 80°C por 10h sob fluxo de N₂. Após, foi filtrado e seco a 60°C por 24h obtendo o NTT-APTMS-HDI. A figura 3.16 mostra as micrografias apresentadas pelo grupo. É possível observar que para os NTT puros (figura 3.15a) tem-se grande aglomeração e após a funcionalização com APTMS e HDI esta aglomeração foi reduzida (figura 3.15b).

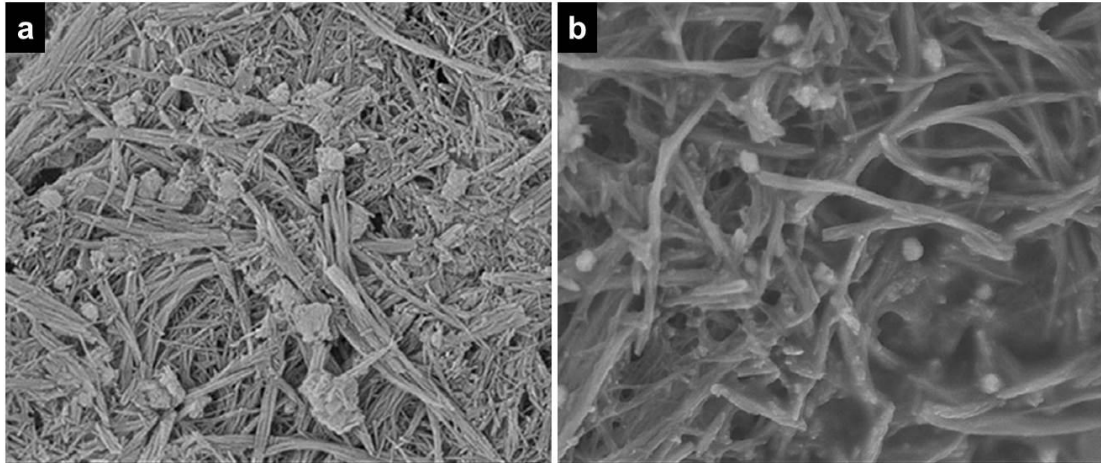


Figura 3.15. MEV dos (a) NTT puros com magnificação de 30000x e (b) NTT funcionalizados com magnificação de 20000x sintetizados por Song et al. (2008).

A figura 3.16 mostra a reação proposta pelos autores para a funcionalização dos NTT com APTMS e após com HDI.

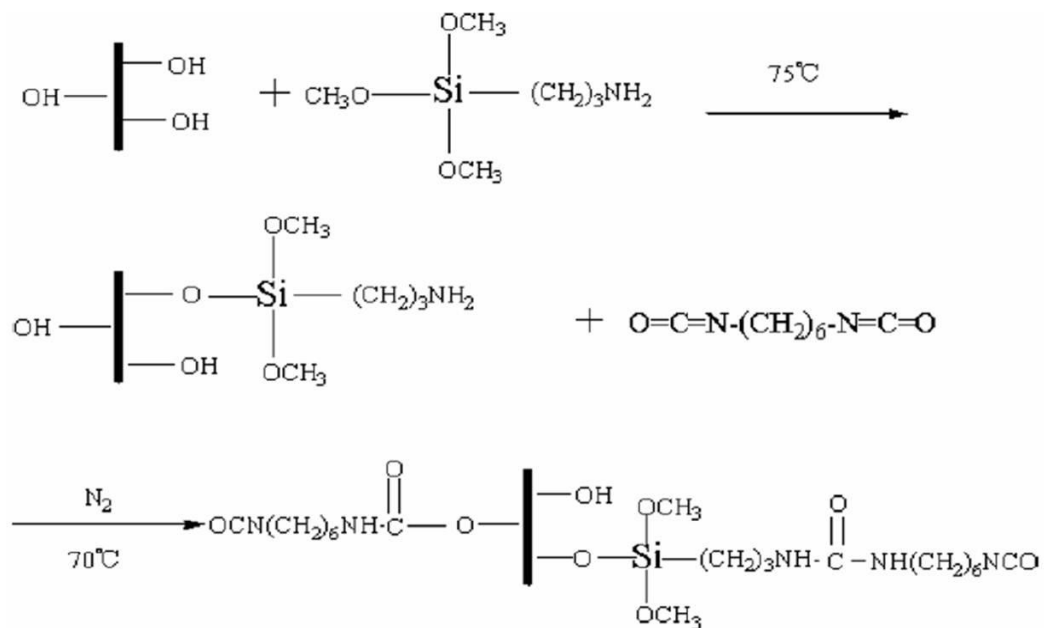


Figura 3.16. Reação proposta por Song et al. (2008) para funcionalização dos NTT sintetizados.

Como a funcionalização dos NTT citados não ocasionou uma modificação morfológica na estrutura do material e no trabalho de Song et al. (2008) houve uma redução da aglomeração dos NTT, foram escolhidos três grupos funcionalizadores para os NTT (descritos no item 4.2) a fim de obter uma redução nesta aglomeração e melhor compatibilização entre a carga e a matriz polimérica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as reações de síntese foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) na Faculdade de Química – PUCRS.

Os reagentes utilizados para a síntese dos NTT foram: Hidróxido de Sódio 99,0% (Vetec) e o dióxido de titânio anatásio 98,0% (JB Química). Os reagentes foram usados como recebidos.

4.1. Preparação dos nanotubos de titanatos (NTT)

O método utilizado para a síntese dos NTT foi adaptado da técnica descrita por Kasuga *et al.*(1998) e segue os passos descritos a seguir e ilustrados na figura 4.2:

- Em um béquer de 400mL foram pesados 1,5g de dióxido de titânio na fase anatásio;
- A este béquer foram adicionados 120mL de uma solução de hidróxido de sódio 10mol/L. A mistura foi transferida para um copo de teflon e permaneceu em agitação magnética por 30min a temperatura ambiente;
- O copo de teflon foi colocado em um reator do tipo autoclave (figura 4.1). O reator permaneceu em estufa por um período de 72h a uma temperatura na faixa entre 130 – 140°C;
- O precipitado formado foi lavado com água destilada e centrifugado a 3600rpm por 4 min diversas vezes (aproximadamente 25x) para obter um pH=8.



Figura 4.1. Reator do tipo autoclave utilizado para a síntese dos NTT.

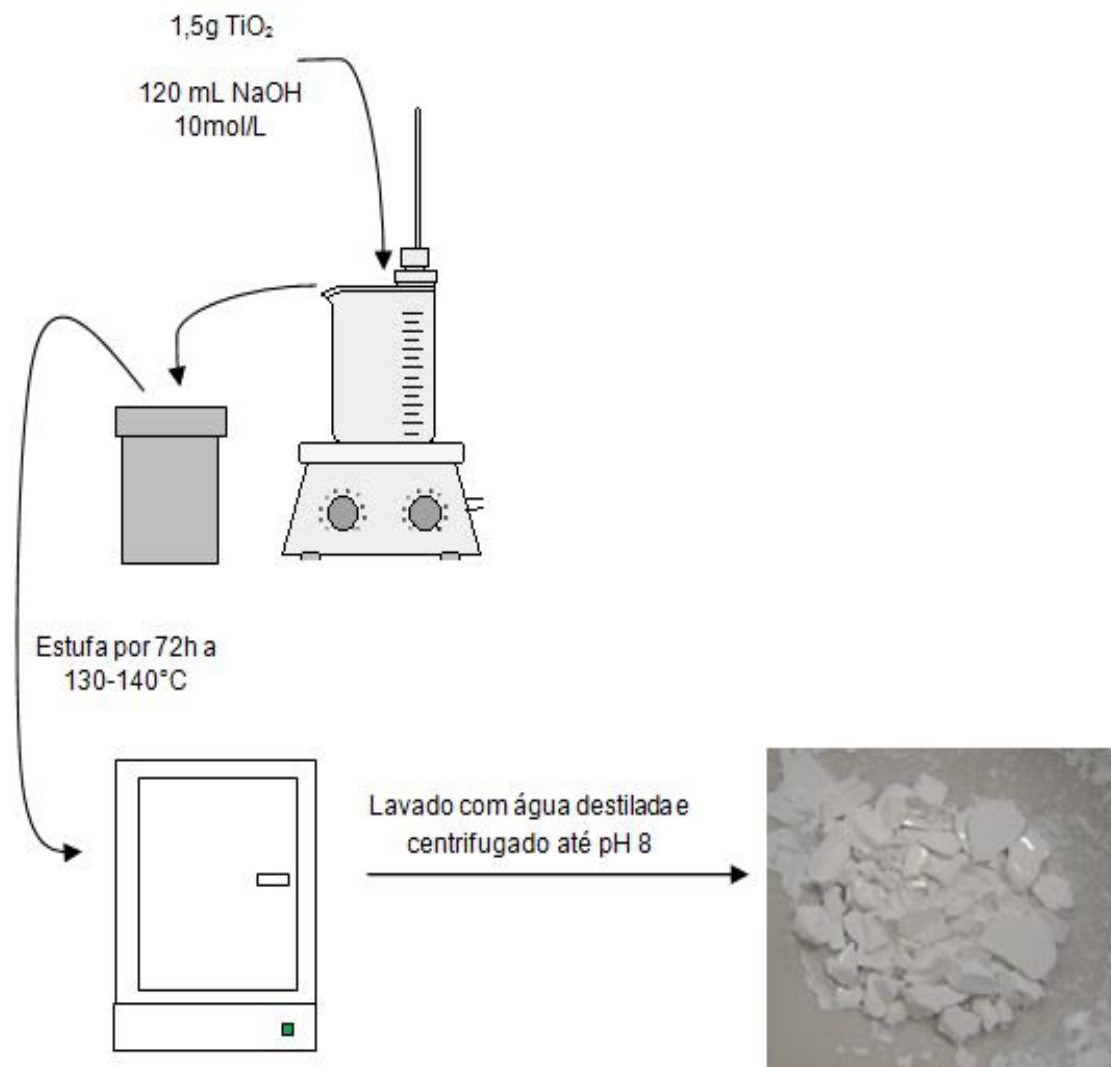


Figura 4.2. Esquema representativo do sistema de síntese utilizado para obtenção dos NTT.

4.2. Funcionalização dos NTT

4.2.1. Introdução

Os NTT sintetizados foram seco sob vácuo por 6h para eliminar água adsorvida na superfície. Os reagentes utilizados na funcionalização dos NTT foram HDI (Merck), APTMS (Sigma, 97%), TEOS (Sigma, 98%) e etilmetilcetona (MEK, Merck) como solvente. Após a secagem a carga NTT foi suspensa em MEK (20mL) e então foi adicionado o reagente utilizado na funcionalização. Para a síntese do NTT-HDI-APTMS foi primeiramente realizada a funcionalização do NTT com HDI e posteriormente com APTMS. A razão molar NTT:funcionalizador foi de 1:1 em todas as reações. O sistema foi mantido sob atmosfera de N_2 e refluxo por 2h30min a uma temperatura de 40° .

4.2.2. Sistema utilizado

O sistema reacional utilizado (figura 4.3) consiste em um balão Schlenk, ao qual foi acoplado um sistema de refluxo e mantido em banho maria e agitação magnética.

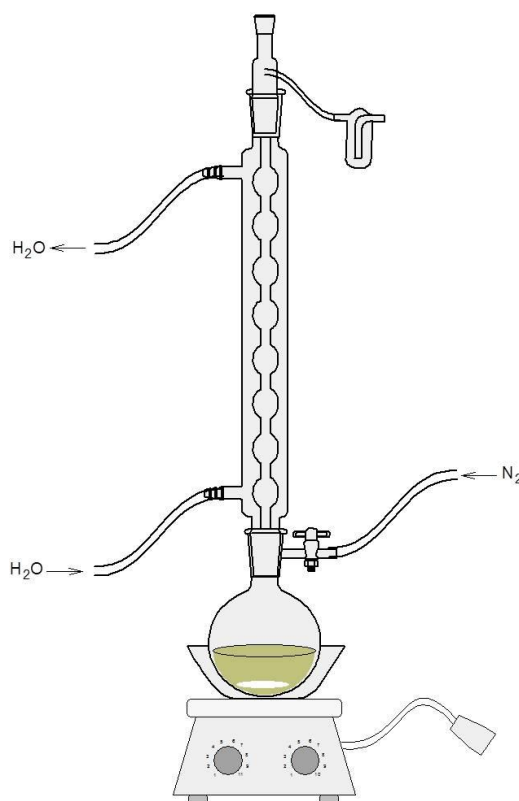


Figura 4.3. Esquema representativo do sistema de síntese utilizado para a funcionalização dos NTT.

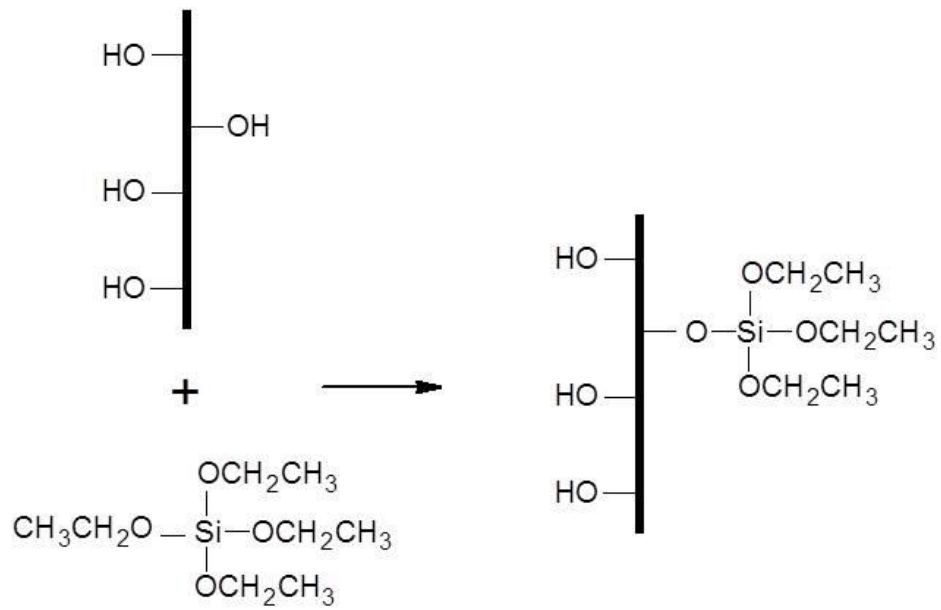


Figura 4.6. Reação de funcionalização dos NTT com TEOS.

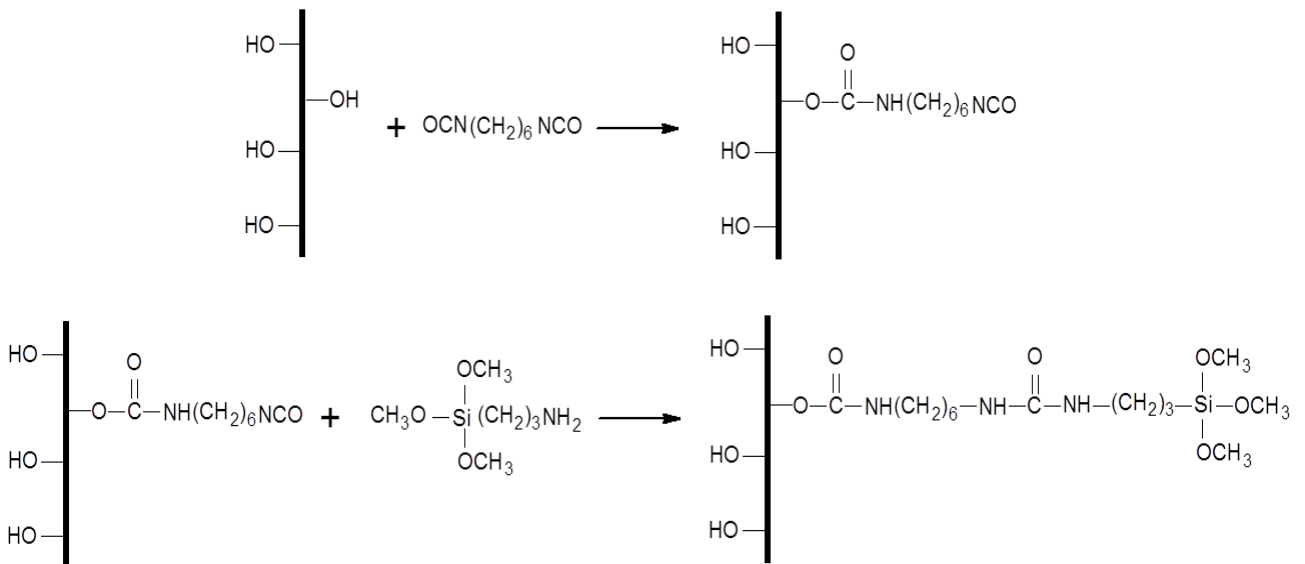


Figura 4.7. Reação de funcionalização dos NTT com HDI e APTMS.

4.3. Síntese do PU padrão e nanocompósitos

4.3.1. Introdução

A síntese do PU padrão e dos nanocompósitos foram realizadas a partir da reação entre PCL diol (MM=2000g/mol, Sigma-Aldrich) e o HDI (Merck) na razão molar 1:1,1. O catalisador utilizado foi o DBTDL (Miracema-Nuodex Ind.) sendo adicionado 0,1% em relação à massa dos reagentes. O solvente utilizado foi a etilmetilcetona (MEK, Merck) a uma quantidade de 100mL aproximadamente. Para os nanocompósitos as cargas foram inicialmente suspensas em MEK e permaneceram sob agitação magnética por 15 minutos sendo adicionadas de acordo com sua porcentagem (1, 3 ou 5%) em relação à massa de PCL diol nas polimerizações *in situ*.

4.3.2. Sistema utilizado

O sistema reacional utilizado (figura 4.8) consiste em um reator de vidro com capacidade para 500mL com 5 aberturas. A estas foram acoplados o sistema de refluxo, agitação mecânica, termopar, funil de adição e uma das aberturas ficou livre para adição e/ou retirada de amostras.

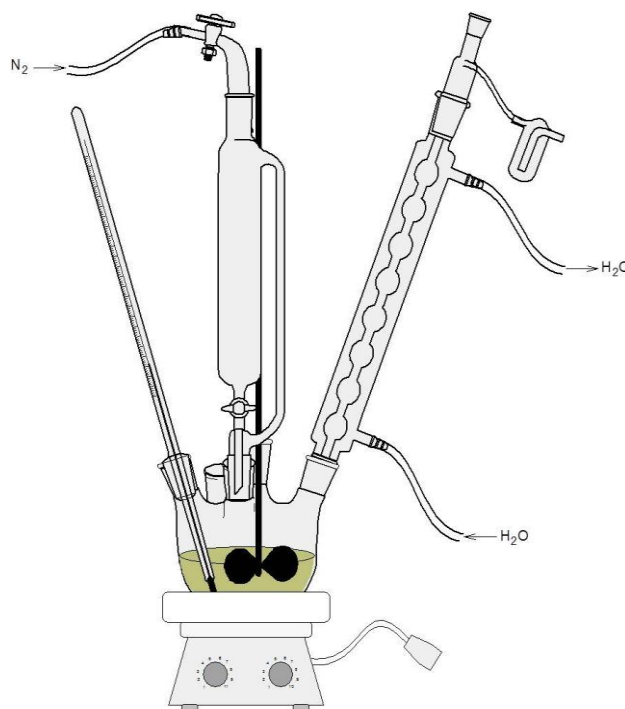


Figura 4.8. Esquema representativo do sistema de síntese utilizado para o PU padrão e nanocompósitos.

Para a síntese do poliuretano inicialmente o PCL diol (25g) foi fundido no balão e mantido sob atmosfera de N₂ a 40°C por 1h. Após, foram adicionados ao balão DBTDL 0,1%*m/m* em relação aos reagentes iniciais, MEK (100mL) e a carga conforme os percentuais. O sistema foi agitado para homogeneização e então adicionado o HDI (2,30g). O sistema foi mantido sob atmosfera de N₂, refluxo e temperatura de 40°C por 2h30.

4.4. Técnicas de Caracterização

4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica foi utilizada para avaliar a estrutura química das nanopartículas de TiO₂, NTT, NTT funcionalizados, bem como os nanocompósitos produzidos. O equipamento utilizado foi um Perkin Elmer Spectrum 100. Para a análise das cargas foram feitas pastilhas de Brometo de Potássio (KBr), com a razão mássica carga:KBr de 1:10, o espectro foi obtido no intervalo de número de onda de 4000 à 450cm⁻¹. Para o PU padrão e os nanocompósitos sintetizados foi utilizado o acessório de amostras UATR (acessório de refletância atenuada total universal) no intervalo de número de onda de 4000 à 650cm⁻¹. Para análise do PU padrão e nanocompósitos, foram realizados filmes com espessura de aproximadamente 100µm.

4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo – MEV-FEG

Esta técnica foi utilizada para avaliar a morfologia superficial dos filmes poliméricos e morfologia das cargas utilizadas. As imagens por MEV foram obtidas em equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários (SE) disponível no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As amostras foram dispostas em *stubs* e recobertas com uma fina camada de ouro. Para a obtenção das micrografias foi aplicada uma voltagem de 10kV. As cargas foram analisadas na forma de pó. O PU padrão e nanocompósitos foram analisados na forma de filmes com espessura aproximada de 700µm primeiramente avaliando a superfície dos mesmos e após, foram realizadas fraturas por criogenia para avaliar o interior e verificar a existência ou não de pontos de aglomeração de carga. Para a

medição do tamanho de partícula médio do TiO_2 foi utilizado o programa computacional Image J (n amostral=30).

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

Para a avaliação das paredes internas dos NTT bem como a influência das funcionalizações neste material foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão. As imagens por TEM das cargas utilizadas foram obtidas em um equipamento FEI, modelo Tecnai G2 T20, no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As amostras foram suspensas em acetona e permanecerem em um ultrassom por 5min, sendo colocadas em grids de cobre com filme de carbono (300mesh).

4.4.4. Microscopia de Força Atômica – AFM

As imagens por AFM foram obtidas para avaliar a organização dos segmentos flexíveis e rígidos da matriz de polimérica através de imagens de topografia e deformação. O equipamento utilizado foi um Bruker, modelo Dimension Icon PT, no modo *Peak Force* utilizando uma sonda com ponta triangular de nitreto de silício modelo Scanasyt-Air com constante elástica nominal de 4nN e frequência de ressonância de aproximadamente 70kHz no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. A análise do PU padrão e nanocompósitos foram realizadas primeiramente da superfície dos filmes com espessura de aproximadamente 700nm. As amostras foram preparadas utilizando um crioultramicrotomo Leica, modelo EM FC7, na temperatura de -180°C . Foram utilizadas navalhas de vidro (Laica) para polimento das superfícies da amostra, partindo de cortes com $1\mu\text{m}$ de espessura até cortes com 50nm de espessura.

4.4.5. Difração de Raio-X

Para a caracterização da estrutura cristalina das nanopartículas de TiO_2 , dos NTT e NTTF, do PU padrão e nanocompósitos foi utilizada a técnica de difração de Raio-X (DRX). Todas as cargas foram analisadas sob a forma de pó, enquanto que o PU padrão e nanocompósitos sob a forma de filmes com espessura aproximada de $700\mu\text{m}$. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 7000, radiação $\text{CuK}\alpha$ operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30mA,

varredura do 2θ de 5° a 70° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2,0s no Laboratório de Materiais e Nanoestruturas (LMN-GEPSI) da PUCRS.

4.4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) do PU padrão e nanocompósitos foram avaliadas utilizando a técnica de DSC em um calorímetro, modelo Q20 da TA Instruments, no intervalo de -90°C e 200°C , com taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera inerte de nitrogênio, sendo as temperaturas e entalpias determinadas a partir do segundo ciclo de aquecimento. Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessura aproximada de $700\mu\text{m}$. Não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) por DSC nas condições de experimento.

4.4.7. Análise Termogravimétrica – TGA

Para a avaliação da estabilidade térmica das cargas, PU padrão e nanocompósitos foi utilizada a técnica de termogravimetria em um equipamento SDT, modelo Q600 da TA Instruments, utilizando taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até 800°C para o PU padrão e nanocompósitos, sob atmosfera de N_2 . Os filmes utilizados para essa caracterização possuíam espessura de aproximadamente $700\mu\text{m}$.

4.4.8. Isoterma de Adsorção de N_2

Para a determinação da área superficial específica das cargas foi utilizada a técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio usando um método volumétrico a 77K (-196°C) em um aparelho Micromeritics Instruments Corporation, modelo TriStar II 302 V1.03 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As isotermas foram medidas no intervalo de pressão absoluta de N_2 de 0,010 a 1,05 atm, por 6h. Antes da análise as amostras foram colocadas sob vácuo por 24h a uma temperatura de 120°C . A área superficial foi calculada usando método Brunauer-Emmet-Teller (BET).

4.4.9. Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

A determinação da massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e índice de polidispersão (IP) foi realizada utilizando um cromatógrafo líquido da Waters Instruments equipado com uma bomba isocrática-1515 (eluente: Tetrahydrofurano-THF, fluxo de 1mL/min), detector de índice de refração – 2414 (35°C) e um conjunto de colunas Styragel (40 °C).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foram realizadas diversas sínteses (ilustradas na figura 5.1), por isso os resultados serão apresentados em duas partes.

- 1) A modificação morfológica das nanopartículas de TiO_2 em nanotubos de titantanos (NTT) e, posterior funcionalização dos mesmos com três diferentes compostos: o hexametilenodisocianato – HDI, a partir do grupamento NCO formando o NTT-HDI, e dois compostos silanos (3-aminopropil trimetoxisilano, APTMS e o tetraetil ortosilicato TEOS), formando o NTT-APTMS e o NTT-TEOS, respectivamente. Por último, foi realizada a síntese de um NTT funcionalizando com dois reagentes utilizados anteriormente, primeiramente com HDI e após, com APTMS formando o NTT-HDI-APTMS;
- 2) As sínteses *in situ* dos nanocompósitos de PU com TiO_2 e NTT-HDI com diferentes quantidades de carga (1, 3 e 5% m/m em relação a massa do polímero). As demais cargas (NTT-APTMS, NTT-TEOS e NTT-HDI-APTMS) foram adicionadas 1% m/m. Esta porcentagem foi escolhida após o estudo feito com as cargas TiO_2 e NTT-HDI que apresentaram resultados mais favoráveis em relação as propriedades térmicas.

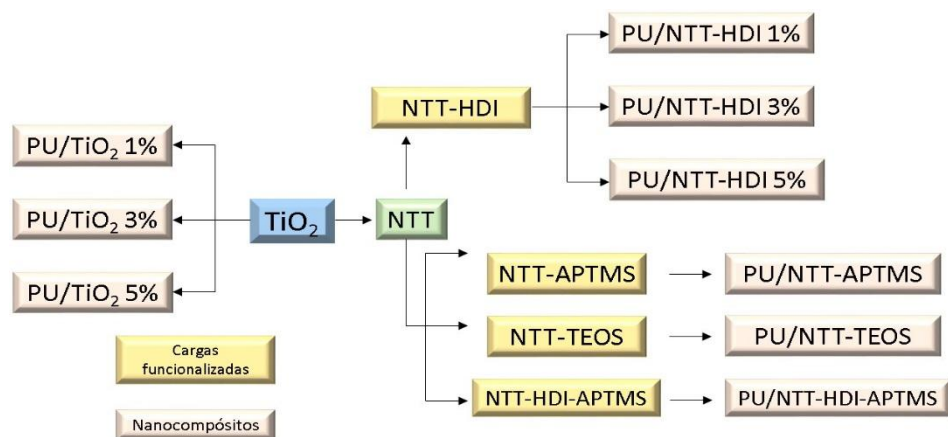


Figura 5.0. Esquema representativo das cargas funcionalizadas e dos nanocompósitos sintetizados.

Duas reações realizadas não foram caracterizadas neste trabalho. Uma envolvendo o PU e NTT puros e outra envolvendo o PU e nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas com HDI. A figura 5.2 apresenta imagens obtidas para os nanocompósitos PU/NTT 1% e PU/ TiO_2 -HDI 1%.

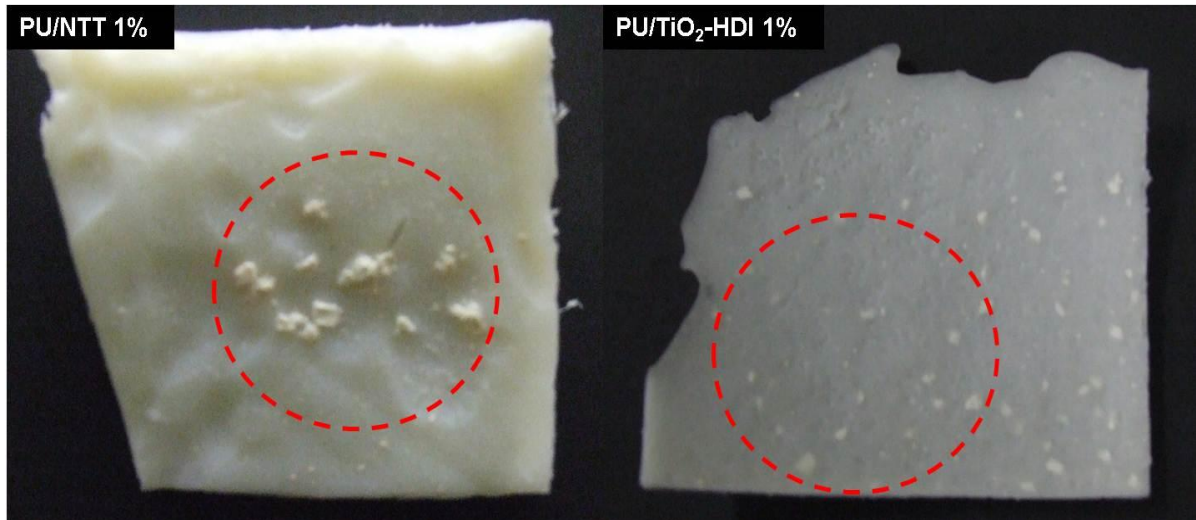


Figura 5.1. Fotografias dos nanocompósitos PU/NTT 1% e PU/ TiO_2 -HDI 1%.

Para estes nanocompósitos houve a formação de aglomerados de carga indicando que não houve uma boa interação entre a carga e a matriz polimérica, (figura 5.2). Tendo em vista este problema, optou-se por não seguir com as demais porcentagens e caracterizações para estas cargas.

5.1. Caracterização das cargas

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada inicialmente para avaliar a modificação morfológica das nanopartículas de TiO_2 em nanotubos e após, a influência das funcionalizações na morfologia dos NTT.

A figura 5.2 mostra que as nanopartículas comerciais de TiO_2 possuem uma geometria esférica homogênea. O tamanho médio das nanopartículas (figura 5.2) é de $680 \pm 100\text{nm}$.

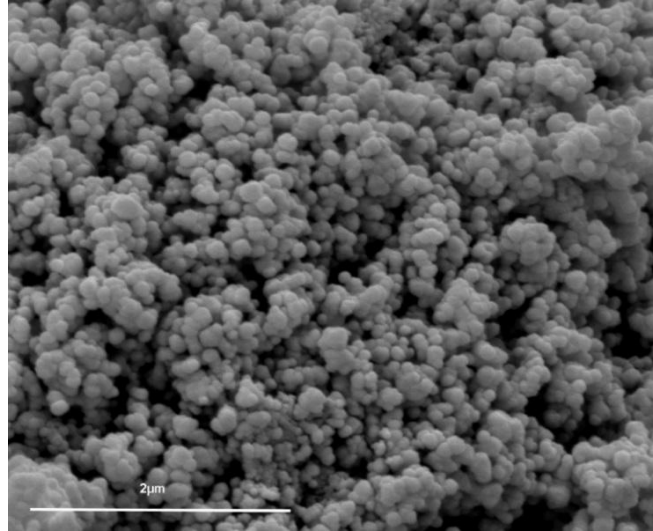


Figura 5.2. Micrografia das nanopartículas de TiO₂ comercial na fase anatásio para uma magnificação de 60000x.

A formação dos nanotubos de titanatos (NTT) após a síntese pelo método hidrotérmico pode ser observada na figura 5.3, onde se observa a ocorrência de filamentos alongados na forma de tubos, confirmando que houve uma modificação no formato das nanopartículas precursoras (TiO₂).

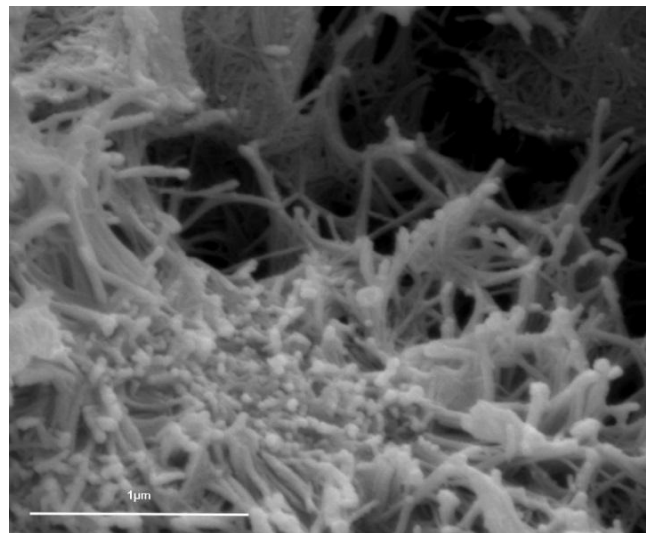


Figura 5.3. Micrografia dos NTT sintetizados para uma magnificação de 100000x.

A figura 5.4 mostra uma compilação de imagens de MEV com diferentes magnificações. Observa-se que os NTT apresentam uma nanoestrutura tubular enovelada, ou seja, tubos aglomerados uns sobre os outros, com as pontas fechadas. Esta morfologia é similar a encontrada por Huang *et al.*(2011), mostradas nas figuras 3.7 b e 3.7e (item 3.2.2) e por Júnior (2007), apresentada na figura 5.5.

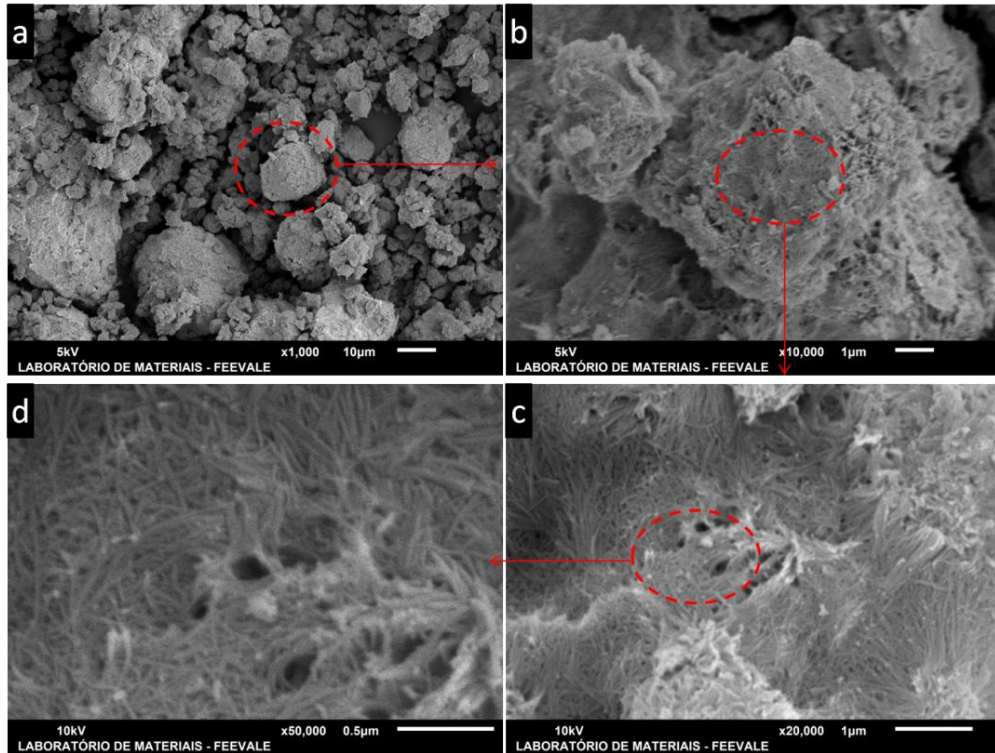


Figura 5.4. Micrografias dos NTT sintetizados para as magnificações de:(a)1000x, (b)10000x, (c) 20000x e (d) 50000x.

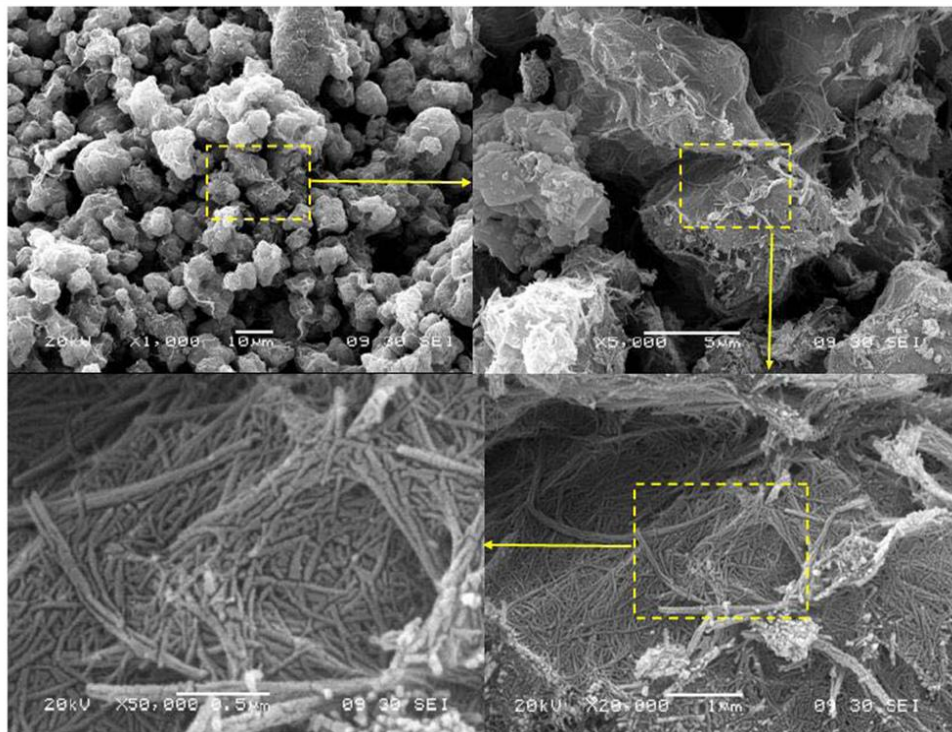


Figura 5.5. Micrografias obtidas para os NTT sintetizados por Júnior (2007).

A primeira funcionalização dos NTT foi realizada utilizando HDI. A figura 5.6 apresenta uma compilação das micrografias obtidas para esta carga.

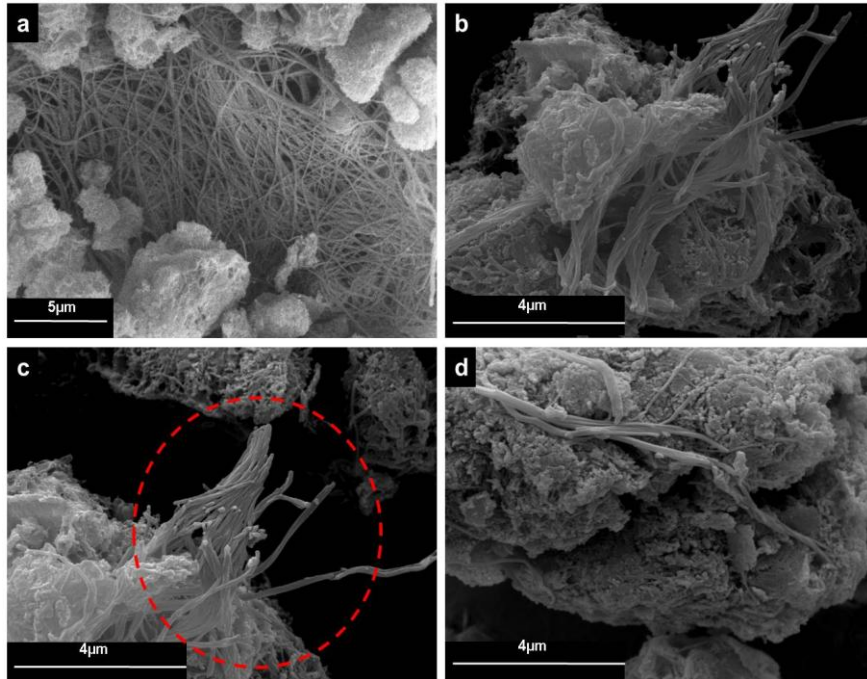


Figura 5.6. Micrografias obtidas para os NTT-HDI sintetizados para as magnificações de:(a)10000x, (b,c,d) 30000x.

As micrografias obtidas para o NTT-HDI mostram que a funcionalização provocou um afastamento dos nanotubos em algumas partes da amostra. Isto pode ser bem observado na figura 5.6c (círculo em vermelho), onde os nanotubos aparentam estar se soltando da estrutura enovelada que formam quando estão puros. Como consequência, eles se juntam formando fios maiores, como observado nas demais figuras.

A segunda funcionalização realizada foi com a utilização do reagente APTMS (figura 5.7). A funcionalização ocasionou uma aglomeração dos NTT tornando imperceptível à visualização dos mesmos (figura 5.7b).

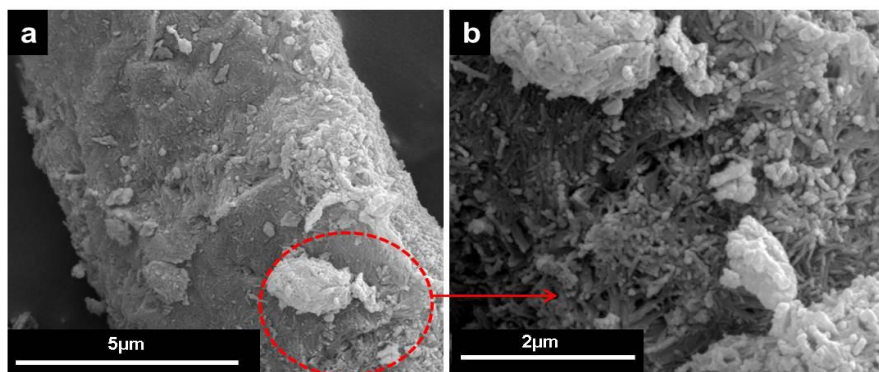


Figura 5.7. Micrografias obtidas para os NTT-APTMS sintetizados para as magnificações de a) 30000x e b) 60000x.

A terceira funcionalização foi obtida utilizando o reagente TEOS. As micrografias obtidas são mostradas na figura 5.8.

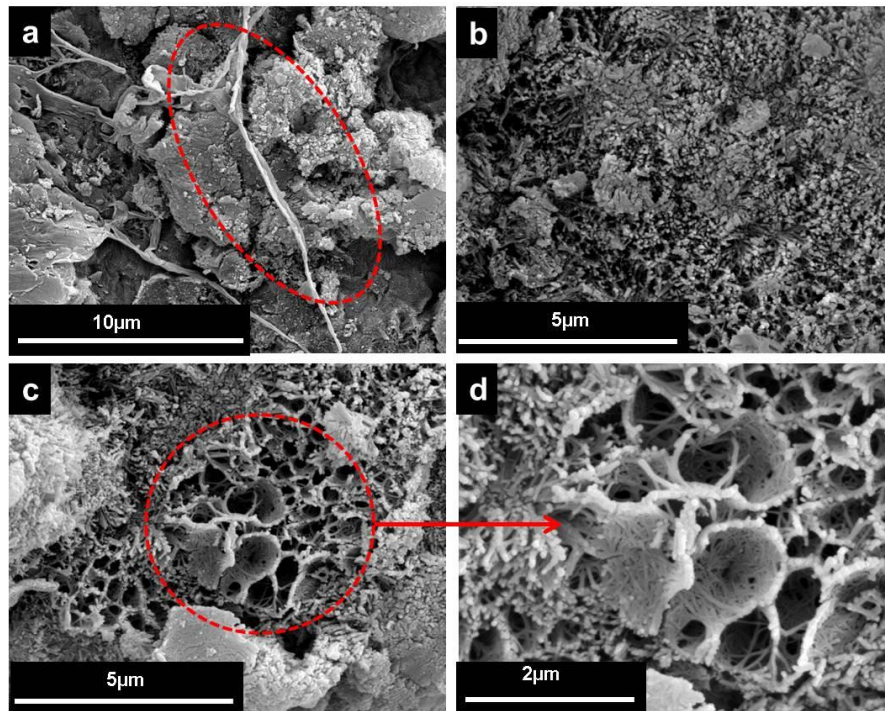


Figura 5.8. Micrografias obtidas para os NTT-TEOS sintetizados para uma magnificação de a) 15000x, b) 30000x, c) 30000x e d) 60000x.

A funcionalização dos NTT com TEOS promoveu uma modificação heterogênea na morfologia dos NTT (figura 5.8). É observada a existência de grandes folhas (figura 5.8a) indicando que este funcionalizador interfere na morfologia tubular dos NTT. É possível observar alguns nanotubos aglomerados formando uma estrutura em cones e outros dispersos (figura 5.9d).

A última funcionalização foi um híbrido entre os NTT sintetizados, utilizando os reagentes HDI e APTMS. As micrografias obtidas são apresentadas na figura 5.9.

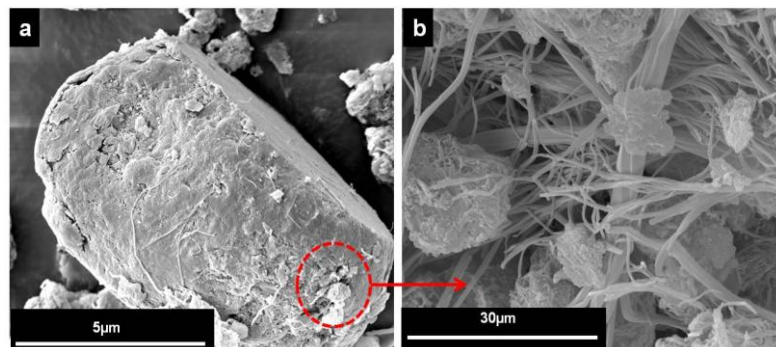


Figura 5.9. Micrografias obtidas para os NTT-HDI-APTMS sintetizados para uma magnificação de a) 5000x e b) 20000x.

Esta funcionalização ocasionou um empacotamento nos NTT. A figura 5.9b foi retirada de uma área dispersa. Nesta figura é possível observar que embora esteja aglomerada, a funcionalização não prejudicou a morfologia tubular, mas ocasionou uma grande heterogeneidade nos tamanhos e espessuras dos NTT.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para verificar inicialmente a formação de nanotubos com múltiplas camadas e após, verificar a influência das funcionalizações nos mesmos. A figura 5.10 apresenta a micrografia obtida para as nanopartículas de TiO_2 e para os NTT puros sintetizados.

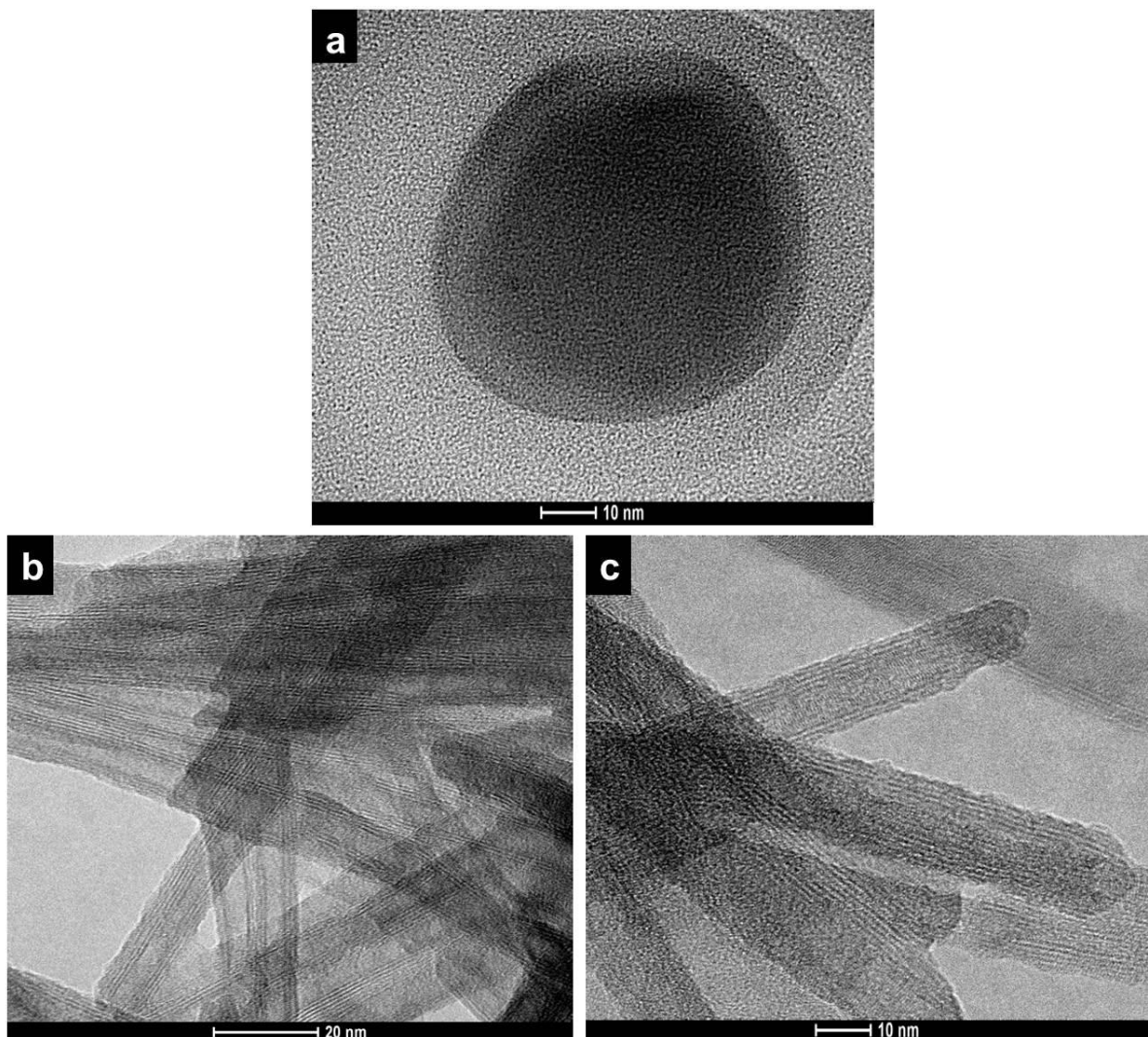


Figura 5.10. Micrografias obtidas para a) nanopartículas de TiO_2 para uma magnificação de 440000x, b) NTT puro sintetizados a uma magnificação de 410000x e c) NTT puro a uma magnificação de 710000x

Os NTT sintetizados apresentam uma estrutura de nanotubos com múltiplas paredes, sendo que a maioria no mínimo três folhas aparecem empilhadas. Como já observado na figura 5.3 e 5.4, estes nanotubos possuem as pontas fechadas estando em concordância com os resultados encontrados por Junior (2007) e mostrado como exemplo a figura 5.5.

A figura 5.12 apresenta uma compilação das micrografias obtidas por MET dos NTT funcionalizados.

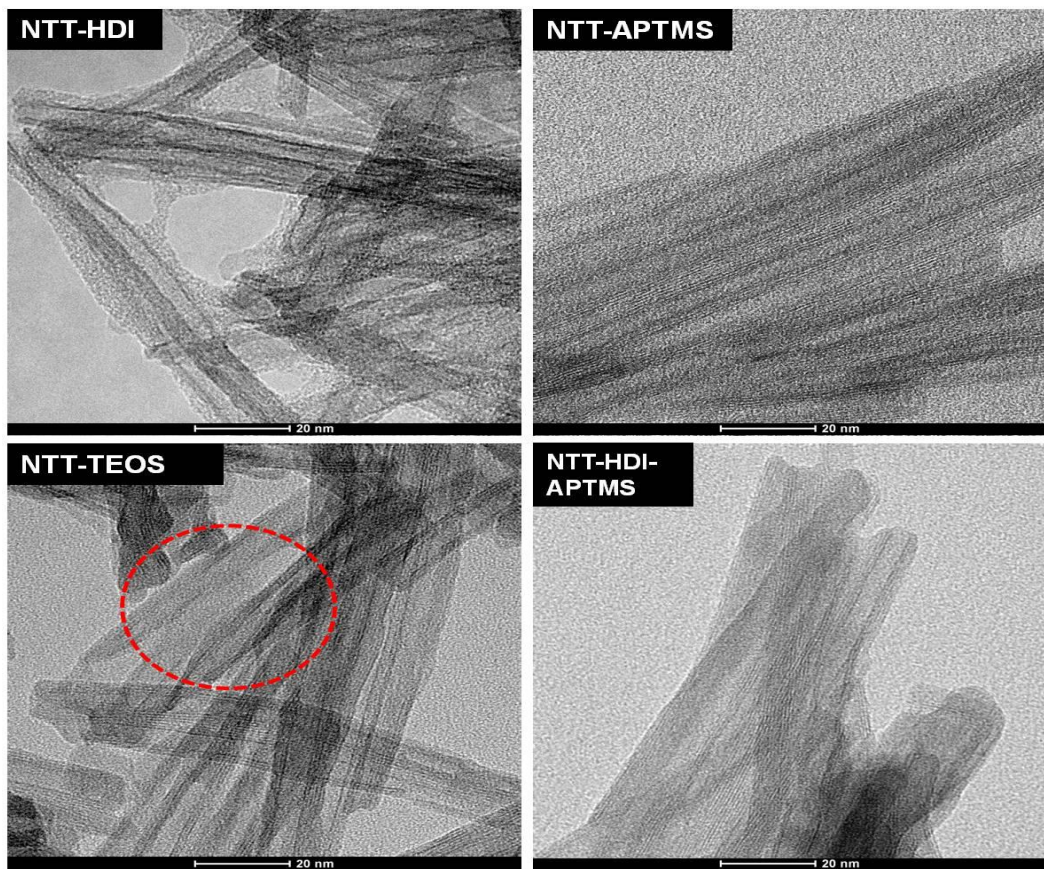


Figura 5.11. Micrografias dos NTT funcionalizados obtidas com magnificação de 410000x.

As funcionalizações não prejudicaram a estrutura tubular dos NTT com exceção do NTT-TEOS que é observada a existência de folhas nas imagens de MEV (figura 5.8) e na imagem de TEM indicado com um círculo em vermelho (figura 5.11). Além disso, é possível observar a presença de um filme envolvendo os nanotubos, possivelmente o agente de funcionalização, não sendo mais nítida a observação do empilhamento de folhas formando a parede dos mesmos (comparar a figura 5.11 com a figura 5.10b).

5.1.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A figura 5.12 apresenta o espectro de FTIR obtido para as nanopartículas de TiO_2 , pode-se observar uma banda larga em torno de 3400cm^{-1} e uma pequena banda em 1640 cm^{-1} referente as vibrações de estiramento e deformação angular, respectivamente, dos grupos hidroxilas encontrados na superfície das nanopartículas. A banda intensa localizada em 750cm^{-1} é característica de vibrações de estiramento Ti-O-Ti (Li *et al.*, 2008).

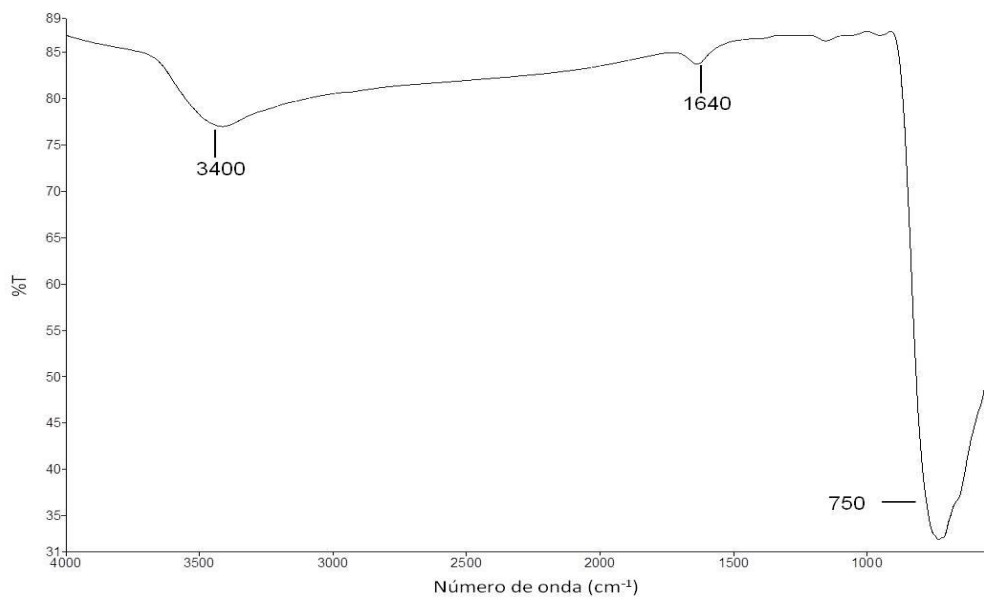


Figura 5.12. Espectro de infravermelho das nanopartículas de TiO_2 .

A figura 5.13 apresenta o espectro de FTIR dos NTT sintetizados, o qual indica a existência de água e grupos hidroxilas nos NTT pela presença de uma larga banda em torno de $3400\text{-}3300\text{cm}^{-1}$ que pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas (Li *et al.*, 2008) e de uma banda em 1640cm^{-1} referente a deformação angular da molécula de água presente na estrutura (Junior, 2007; Chao *et al.*, 2013). Além disto, pode-se atribuir as bandas localizadas em 900 e 750cm^{-1} aos diferentes modos vibracionais da ligação Ti-O-Ti (Li *et al.*, 2008).

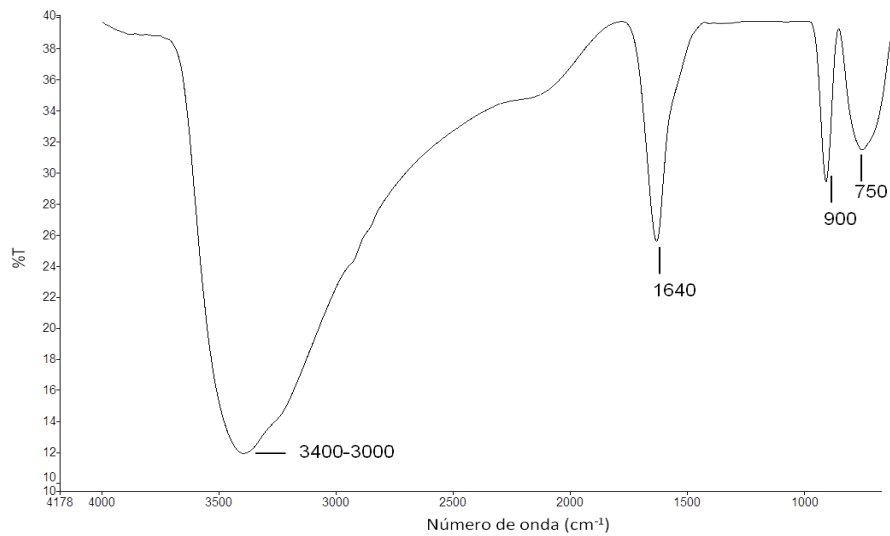


Figura 5.13. Espectro de infravermelho obtido para os NTT sintetizados.

A comparação nas modificações observadas no espectro de FTIR provenientes da funcionalização dos NTT com HDI é apresentada na figura 5.14. É observado uma forte e larga banda em torno de 3300cm^{-1} referente a sobreposição do estiramento da ligação N-H de uretano (-HNCOO-) e OH, formado pela reação entre o grupo isocianato (NCO) do HDI e os grupos OH da superfície do NTT. Além disso, observa-se bandas entre $2930\text{-}2850\text{cm}^{-1}$ referente ao estiramento da ligação C-H do grupo CH_2 da cadeia alifática do HDI, em 1617cm^{-1} do estiramento da ligação C=O do grupo uretano, em 1575cm^{-1} atribuída as vibrações das ligações C-N e N-H do uretano, em 1255cm^{-1} da ligação do grupo CO-O, 900 e 750cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Ti-O-Ti (Silva *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2008).

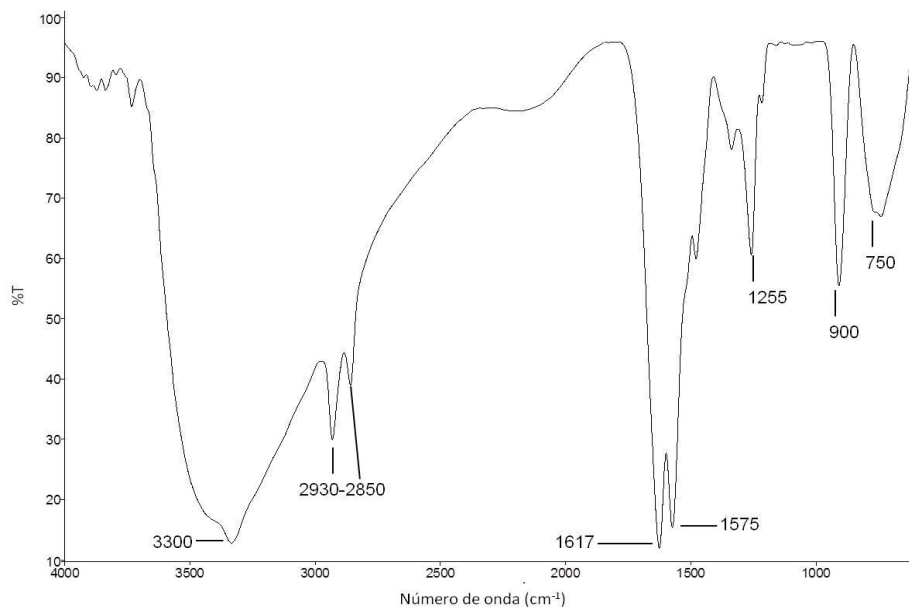


Figura 5.14. Espectro de infravermelho dos NTT funcionalizados com HDI.

O espectro de FTIR obtido para a funcionalização dos NTT sintetizados com APTMS é mostrado na figura 5.15. A banda larga localizada entre $3500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ é referente aos modos vibracionais de estiramento das ligações N-H e OH, o ombro localizado em 2940cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo CH_2 , 1640cm^{-1} da deformação angular da molécula de água, 1330cm^{-1} da ligação C-N, $1120\text{-}1020\text{cm}^{-1}$ referente estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, 900 e 750cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Ti-O-Ti (Palimi *et al.*, 2014; Palimi *et al.*, 2014; Vinogradova *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2008).

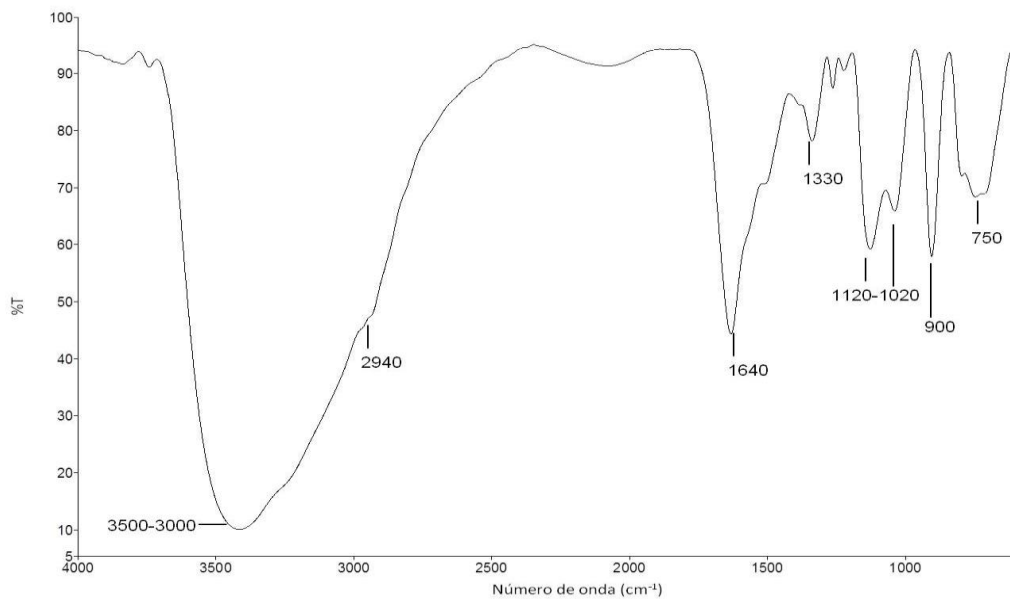


Figura 5.15. Espectro de infravermelho dos NTT funcionalizados com APTMS.

A figura 5.16 apresenta o espectro de FTIR obtido para os NTT sintetizados funcionalizados com TEOS. A banda localizada no intervalo de $3500\text{-}3300\text{cm}^{-1}$ é referente ao estiramento da ligação O-H, em 1630cm^{-1} referente a deformação angular da ligação O-H, em 1040cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, 900 e 750cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Ti-O-Ti (Vinogradova *et al.*, 2006; Zha ng *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008).

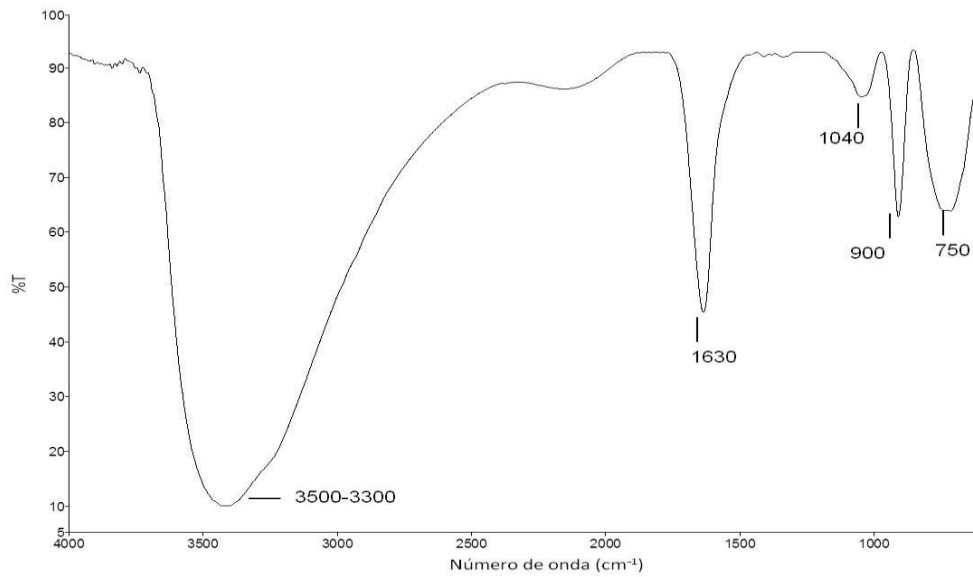


Figura 5.16. Espectro de infravermelho dos NTT funcionalizados com TEOS.

O espectro de FTIR obtido para os NTT sintetizados funcionalizados com HDI e APTMS é mostrado na figura 5.17. Observa-se uma larga banda localizada em 3300cm^{-1} referente ao estiramento da ligação N-H de uretano e OH do NTT, em $2930\text{-}2850\text{cm}^{-1}$ referente ao estiramento da ligação C-H do CH_2 , 1617cm^{-1} do estiramento da ligação C=O de uretano, 1575cm^{-1} do estiramento da ligação N-H, 1330cm^{-1} da ligação C-N, 1255cm^{-1} referente a ligação do grupo CO-O, $1130\text{-}1030\text{cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, 900 e 750cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Ti-O-Ti (Silva *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2014 e Song *et al.*, 2008).

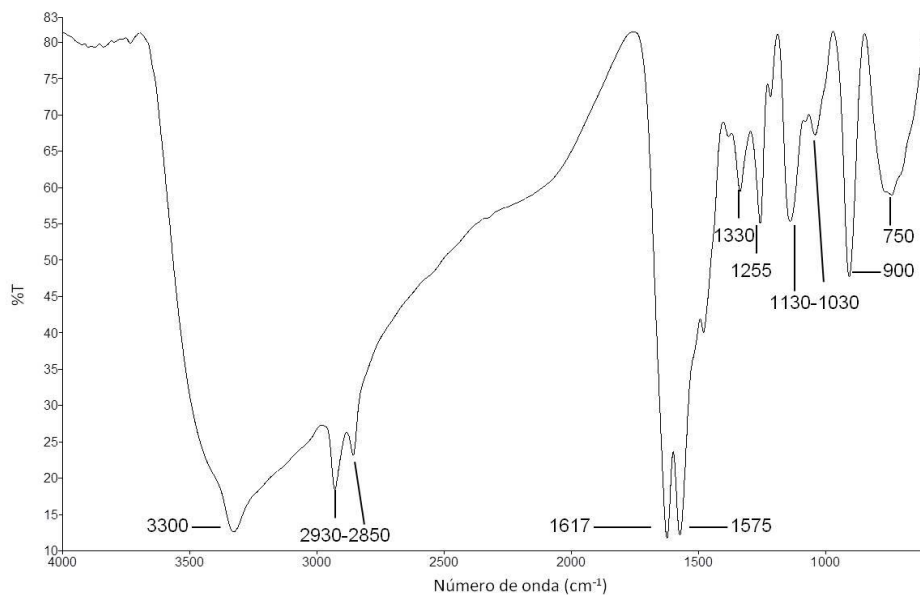


Figura 5.17. Espectro de infravermelho dos NTT funcionalizados com HDI e APTMS.

5.1.4. Difração de Raio-X

A figura 5.18 mostra o difratograma obtido para o TiO_2 anatásio. O pico localizado em $2\theta=25,3^\circ$ é o principal sinal da fase anatásio do precursor (Júnior, 2007), além destes, é observado os picos localizados em $38,0^\circ$ e 48° , 53° e 62° também característicos desta fase (Wang *et al.*, 2015; Leong *et al.*, 2014).

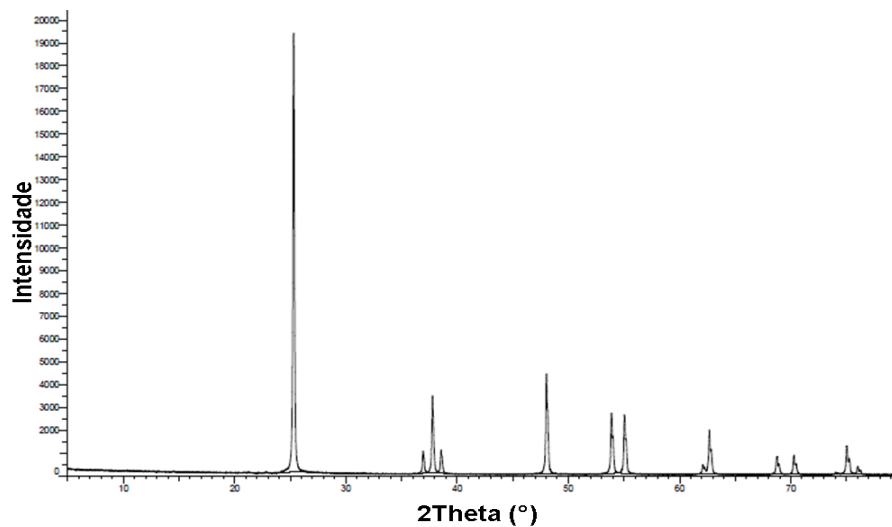


Figura 5.18. Difratograma do TiO_2 usado como precursor.

O desaparecimento por completo deste pico principal (figura 5.19) é um indicativo da conversão do TiO_2 na fase anatásio em nanotubos. Segundo Liu *et al.* (2013), os picos localizados em $2\theta \approx 10^\circ$, 24° , 28° , 48° e 62° são atribuídos a titanatos lamelares, sendo o pico em 10° referente a distância interlamelar.

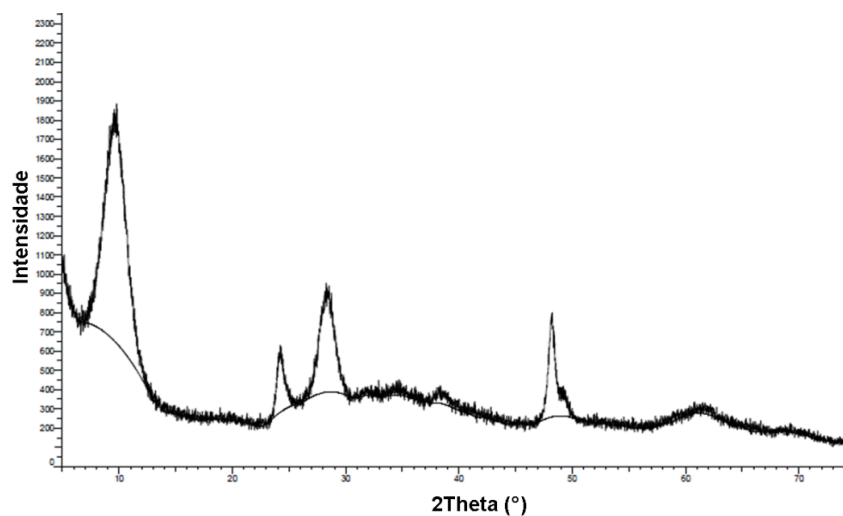


Figura 5.19. Difratograma típico obtido para os NTT sintetizados.

A figura 5.20 mostra um estudo realizado por Júnior (2007) onde diversos processos de lavagem com utilização de HCl (1,0mol/L) foram realizados a fim de obter NTT com diferentes concentrações de sódio. Esta utilização de HCl promove uma troca iônica entre íons Na^+ e íons H^+ . A determinação da porcentagem de sódio foi obtida através da técnica de fotometria de chama.

É possível observar que com a diminuição do teor de sódio nos NTT, também se tem a diminuição na intensidade dos picos, principalmente para os valores de $2\theta = 10^\circ$ e 28° . A simples comparação entre a figura 5.19 e a figura 5.20 é um indicativo de uma concentração aproximada de 9,0% tomando como base o pico de $2\theta = 28^\circ$, onde o mesmo se torna mais intenso que o pico de $2\theta = 24^\circ$.

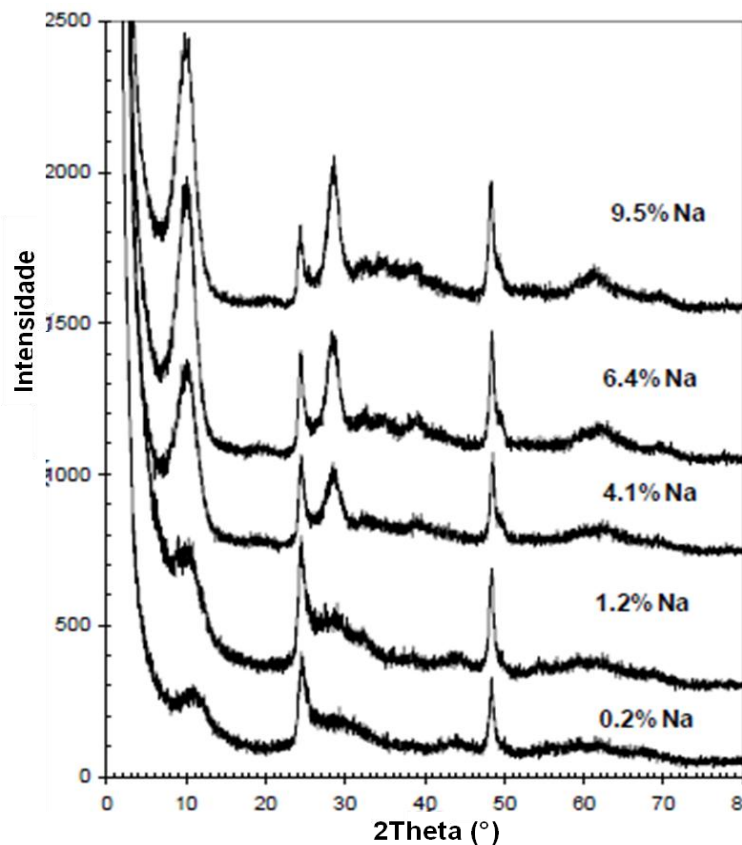


Figura 5.20. Difratograma dos NTT sintetizados com diferentes percentuais de íon Na^+ , adaptado de Júnior (2007).

Para os NTT funcionalizados, os difratogramas (anexos A1-A4) apresentaram o mesmo padrão da figura 5.21, demonstrando que a funcionalização não modificou o arranjo cristalino dos NTT, diferente dos resultados encontrados por Jun *et al* (2011) e apresentados no item 3.4 e figura 3.13.

5.1.5. Isoterma de Adsorção de N₂

Uma das principais propriedades de interesse para a modificação morfológica de nanopartículas de TiO₂ em nanotubos de titanatos está no grande aumento da área superficial específica. Para o TiO₂ tem-se isotermas do tipo II enquanto que os NTT e NTT funcionalizados (anexos B1 e B2) exibem isotermas do tipo IV indicando a presença de mesoporos (2-50nm) (Kochkar *et al.*, 2009). A principal característica das isotermas do tipo IV é o ciclo de histerese (tipo H3) que está associada à condensação de poros. Como o ciclo de histerese ocorre próximo de $P/P_0 = 1$ tem-se a existência de macroporos (>50nm) (Erjavec *et al.*, 2015), demonstrando uma adsorção em monocamadas até a inflexão e após, múltiplas camadas.

A tabela 5.1 mostra os valores das áreas específicas superficiais das cargas puras e funcionalizadas. A modificação morfológica das nanopartículas de TiO₂ em nanotubos proporcionou um grande aumento na área superficial específica (cerca de 15x). A funcionalização destes NTT com HDI reduziu esta área em 70%, resultado muito próximo ao NTT-HDI-APTMS que foi de 76%. Estes resultados podem ser um indicativo de que a reação do HDI com os grupos OH do NTT reagem em maior extensão do que com os respectivos agentes silanos (APTMS e TEOS), onde a redução foi de 40% e 28%, respectivamente.

Tabela 5.1. Resultados obtidos da área superficial específica das cargas.

Carga	Área Superficial (m ² /g)
TiO ₂	12
NTT	177
NTT-HDI	56
NTT-APTMS	107
NTT-TEOS	127
NTT-HDI-APTMS	42

5.2. Caracterização dos nanocompósitos

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As figuras 5.21 e 5.22 apresentam uma compilação das micrografias da superfície dos filmes dos nanocompósitos de PU/TiO₂ e PU/NTT-HDI.

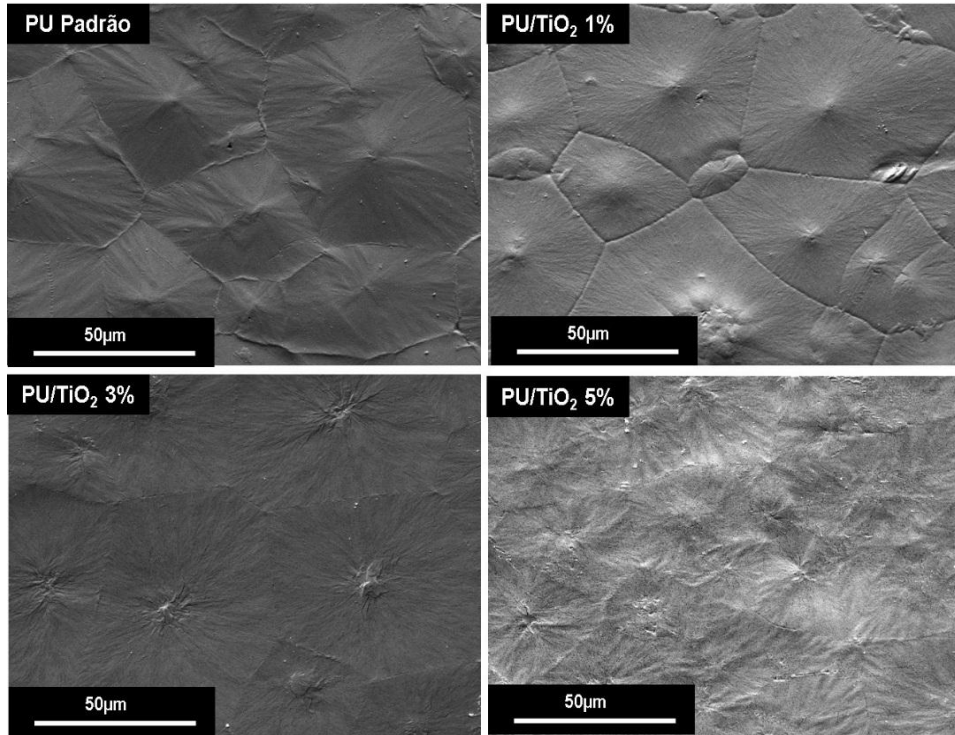


Figura 5.21. Micrografias das superfícies dos filmes do PU/TiO₂ a uma magnificação de 2000x.

É possível observar que com o aumento de carga tem-se uma diminuição do tamanho e na definição dos esferulitos, além de uma menor organização, não apresentando domínios definidos. Os filmes dos nanocompósitos não apresentam pontos de aglomeração das cargas indicando uma boa dispersão da carga TiO₂.

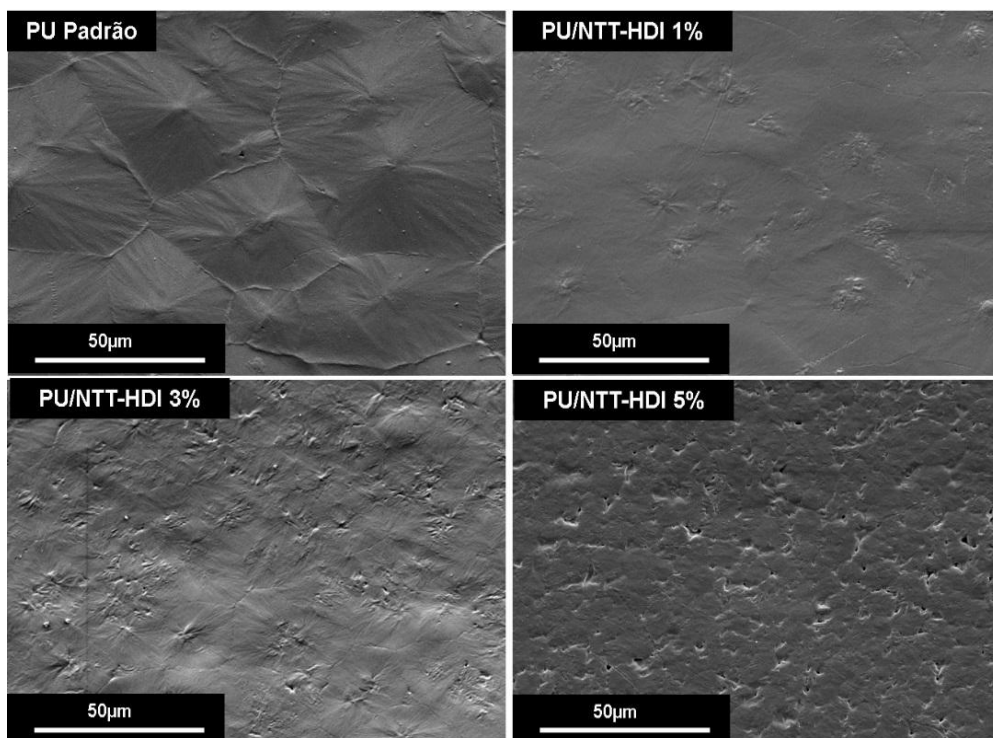


Figura 5.22. Micrografias das superfícies dos filmes do PU/NTT-HDI a uma magnificação de 2000x

Para os nanocompósitos PU/NTT-HDI também não se observa pontos de aglomeração, o que indica uma boa interação entre a carga e a matriz polimérica. Após a adição da carga NTT-HDI não se observa mais os domínios dos esferulitos, indicando uma interação diferenciada com a matriz polimérica. Esta interação pode ser atribuída à área superficial específica dos NTT-HDI maior que da partícula de TiO_2 , a sua morfologia, mas principalmente devido a funcionalização com HDI.

A figura 5.23 apresenta as micrografias obtidas para os nanocompósitos utilizando os NTT funcionalizados (NTT-APTMS, NTT-TEOS e NTT-HDI-APTMS). Para o nanocompósitos utilizando o NTT-APTMS é observado uma diminuição no tamanho dos esferulitos e um aumento na quantidade dos mesmos quando comparado com o PU padrão, enquanto que para o nanocompósitos utilizando o NTT-TEOS tem-se o aparecimento de aglomerados poliméricos entre as bordas ou interface dos domínios (círculo em vermelho na figura 5.23). O comportamento mais diferenciado é observado para o PU/NTT-HDI-APTMS, onde ocorre o desaparecimento dos domínios dos esferulitos e o aparecimento de uma superfície irregular com estrias e certa orientação.

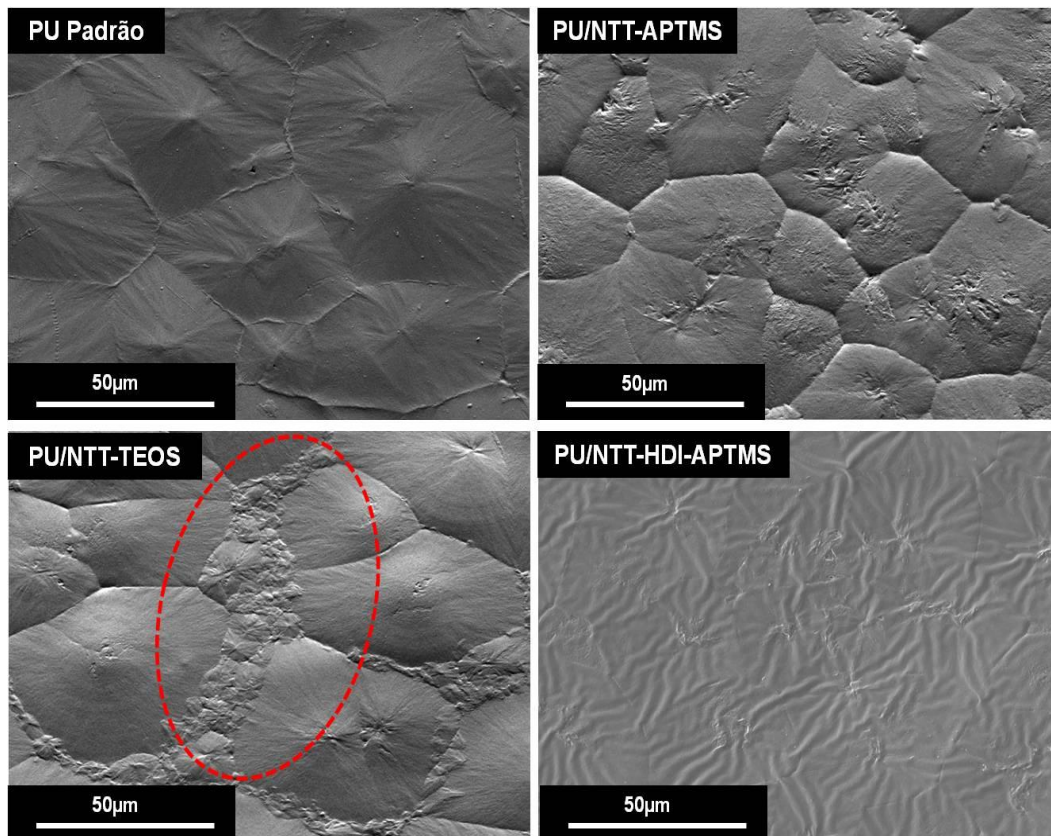


Figura 5.23. Micrografias das superfícies dos filmes dos nanocompósitos com NTT funcionalizados a uma magnificação de 2000x

As figuras 5.24, 5.25 e 5.26 apresentam uma compilação das micrografias obtidas dos filmes do PU padrão e dos nanocompósitos submetidos à fratura criogênica. Todas as amostras fraturadas apresentaram rugosidade, contudo não foi observado aglomerações de carga nos nanocompósitos quando comparado com o PU padrão.

O mesmo comportamento foi observado nos nanocompósitos utilizando NTT-HDI, NTT-APTMS e NTT-TEOS, enquanto que a fratura do PU/NTT-HDI-APTMS aparentemente é menos rugosa que os demais nanocompósitos. A ausência de pontos de aglomeração de carga é um indicativo de uma boa dispersão da carga dentro da matriz polimérica.

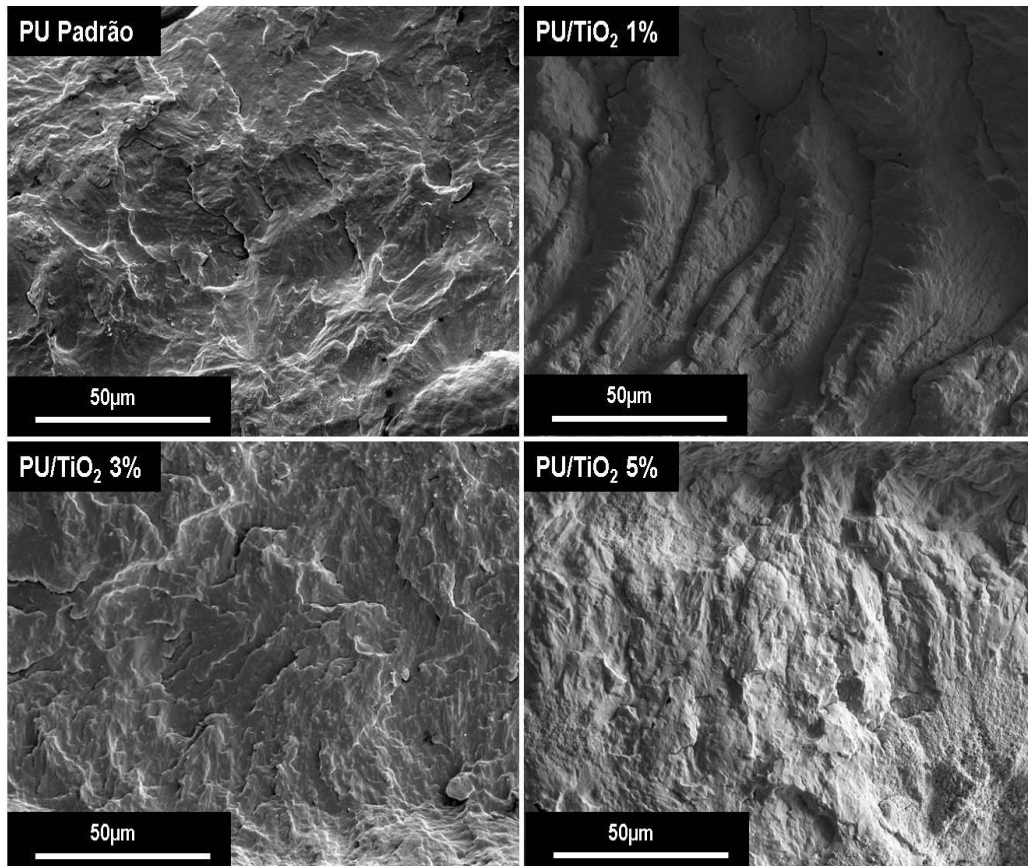


Figura 5.24. Micrografias das fraturas dos filmes do PU/TiO₂ a uma magnificação de 2000x.

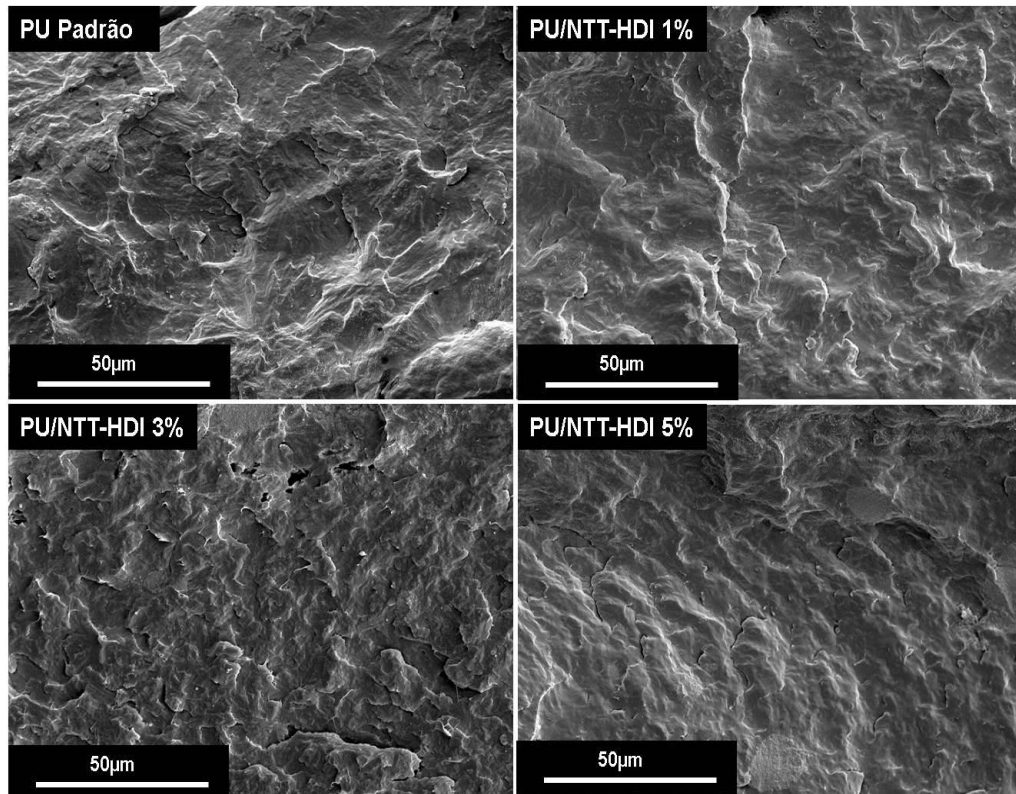


Figura 5.25. Micrografias das fraturas dos filmes do PU/NTT-HDI a uma magnificação de 2000x.

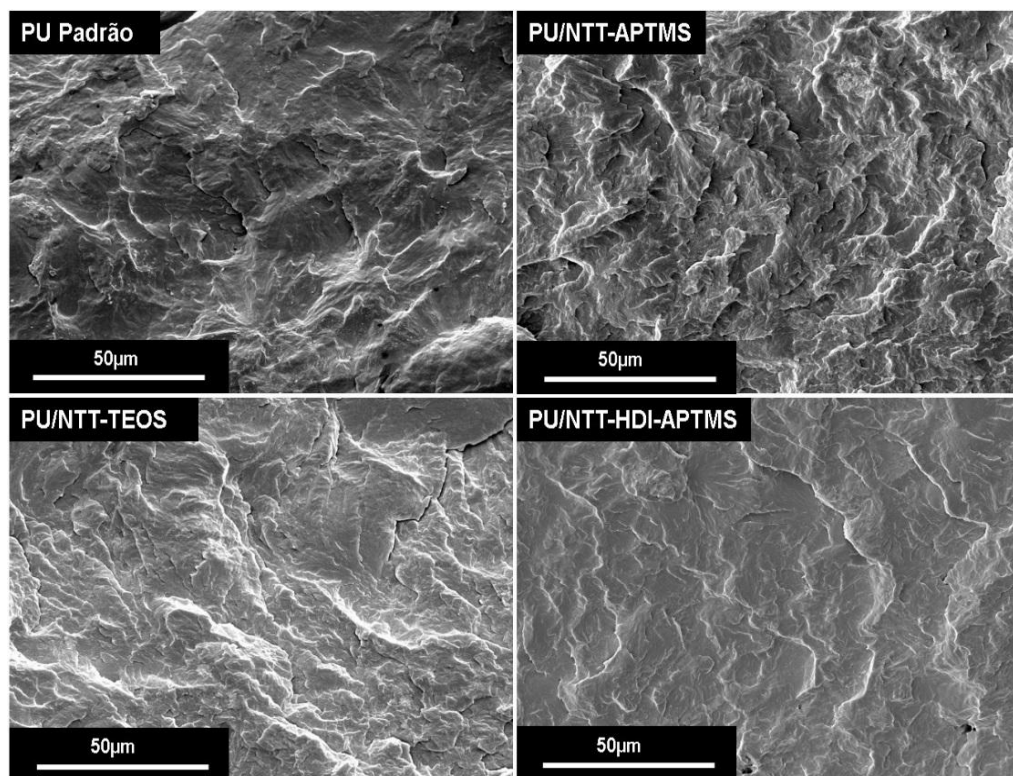
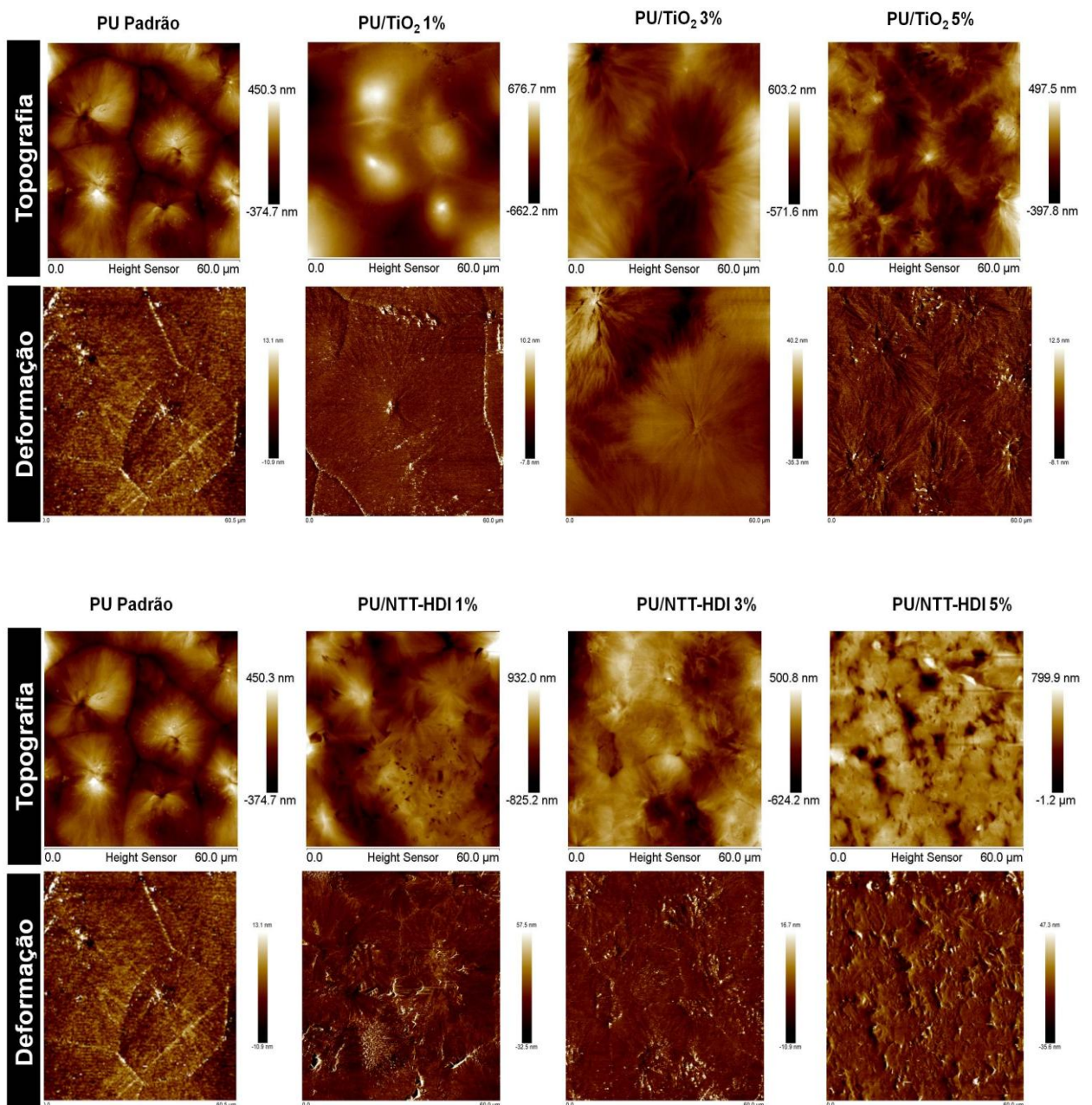


Figura 5.26. Micrografias obtidas da fratura dos filmes dos nanocompósitos funcionalizados a uma magnificação de 2000x.

5.2.2. Microscopia de Força Atômica - AFM

A figura 5.27 apresenta as micrografias de topografia e deformação obtidas para o PU padrão e nanocompósitos. Esta imagem está dividida em duas partes (pg. 68 e 69) e consiste em um conjunto de imagens onde a primeira linha é referente a imagens de topografia e a segunda fileira a imagens de deformação. O contraste escuro nas imagens de topografia revelam áreas mais profundas enquanto que um contraste mais claro são áreas mais elevadas. Nas imagens de deformação o contraste escuro indica áreas de baixa deformação enquanto que áreas mais claras apresentaram maior deformação.



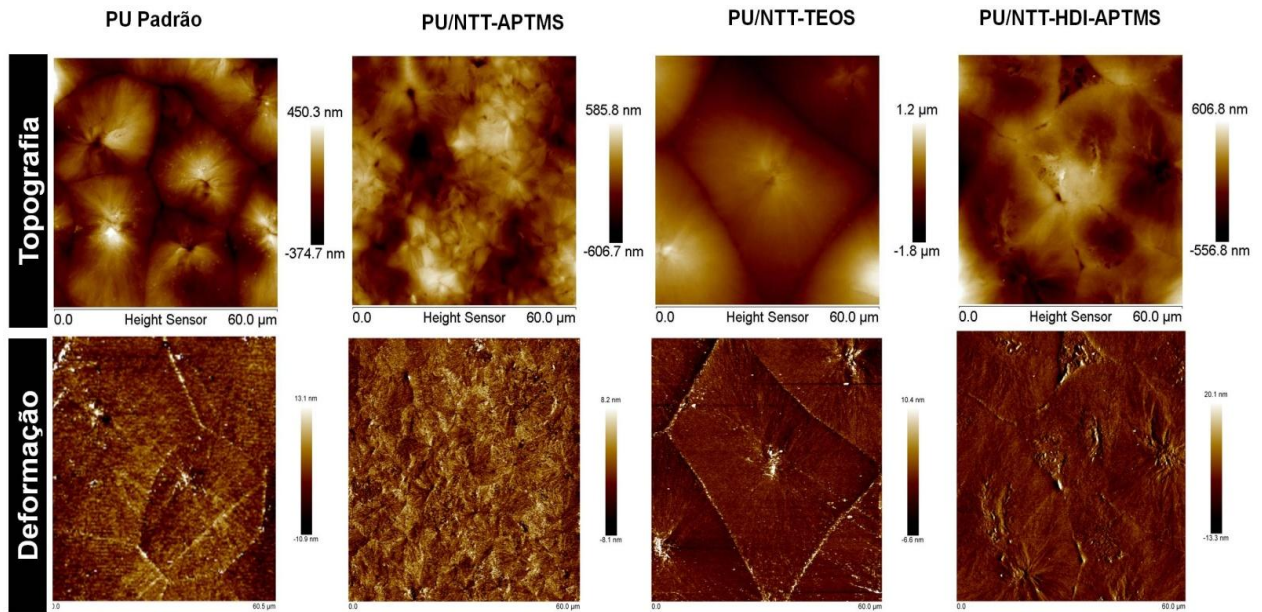


Figura 5.27. Micrografias obtidas por AFM para o PU padrão e nanocompósitos sintetizados.

As imagens de AFM do filme de PU padrão mostram a formação dos esferulitos, esta organização é resultado da incompatibilidade que faz com que os segmentos rígidos não estejam dispersos sobre os segmentos flexíveis devido a fatores termodinâmicos bem como propriedades físico químicas de cada segmento, levando a uma separação de fases (Arlas, *et al.*, 2012). Este comportamento é encontrado na literatura para PU termoplásticos segmentados, onde os domínios dos segmentos rígidos formados pelo diisocianato podem agir como sítios físicos de *crosslink* reforçando os segmentos flexíveis formados pelo polioliol (Sheth *et al.*, 2005). A adição de diferentes quantidades da carga TiO_2 promove uma pequena mudança na organização molecular do PU, mas mantendo a orientação dos segmentos flexíveis e rígidos na forma de esferulitos mostrado nas imagens de AFM de topografia e de deformação dos nanocompósitos PU/ TiO_2 1, 3 e 5% m/m. (figura 5.27). Os nanocompósitos sintetizados utilizando NTT-HDI apresentam uma modificação gradual em sua organização molecular. A adição de 1% de carga parece não alterar significativamente a organização dos domínios dos esferulitos no PU padrão. Entretanto a adição de quantidades maiores (3 e 5% m/m) da carga NTT-HDI altera completamente a organização dos domínios dos segmentos rígidos e flexíveis do PU (figure 5.27) não apresentando mais uma separação de fases. A literatura mostra que PU termoplásticos podem ter uma organização onde os segmentos rígidos estão dispersos aleatoriamente por toda a fase dos segmentos flexíveis, que forma a matriz contínua (Sheth *et al.*, 2005). Para os demais

nanocompósitos sintetizados utilizando os NTT funcionalizados gerou três morfologias distintas. A primeira observada com a adição do NTT-APTMS, onde se tem uma reorganização na distribuição dos segmentos rígidos e flexíveis. O nanocompósito PU/NTT-TEOS mostra um comportamento próximo ao PU padrão tendo sua organização na forma de esferulitos. Já o PU/NTT-HDI-APTMS apresenta um comportamento similar ao nanocompósito PU/NTT-HDI 1%. Esta modificação na organização da cadeia polimérica nos nanocompósitos PU/NTT-HDI e PU/NTT-HDI-APTMS observada por AFM corrobora com as imagens obtidas de MEV (item 5.2.1, figuras 5.22 e 5.23) indicando que a interação carga-polímero se dá pela estrutura da molécula de HDI, provavelmente pela interação por ligações de hidrogênio entre os grupos uretanos da cadeia polimérica com os grupos uretanos da carga NTT funcionalizada, conforme observado na literatura entre compostos de uretano (Sami *et al.*, 2014).

5.2.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As atribuições das bandas que aparecem no espectro de FTIR para o PU padrão (figura 5.28) são apresentadas na tabela 5.2. Estas atribuições são similares àquelas encontradas na literatura para um PU alifático (Silva *et al.* 2013; Prado *et al.* 2014).

Tabela 5.2. Atribuição das bandas do espectro de FTIR para o PU padrão.

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
3390	ν (NH) uretânico
2942-2870	ν_{as} e ν_s C-H (CH ₂)
1725	Amida I: ν (C=O) uretânico
1525	Amida II: δ (NH) + ν (CN)
1468	δ_{as} (CH ₂ e CH ₃)
1360	δ_s CH ₃
1290	Amida III
1236	ν CO-O (éster)
1158	ν C-O-C (éster)
1101-960	ν_s N-CO-O e ν C-O-C
778	Amida IV
730	Amida V

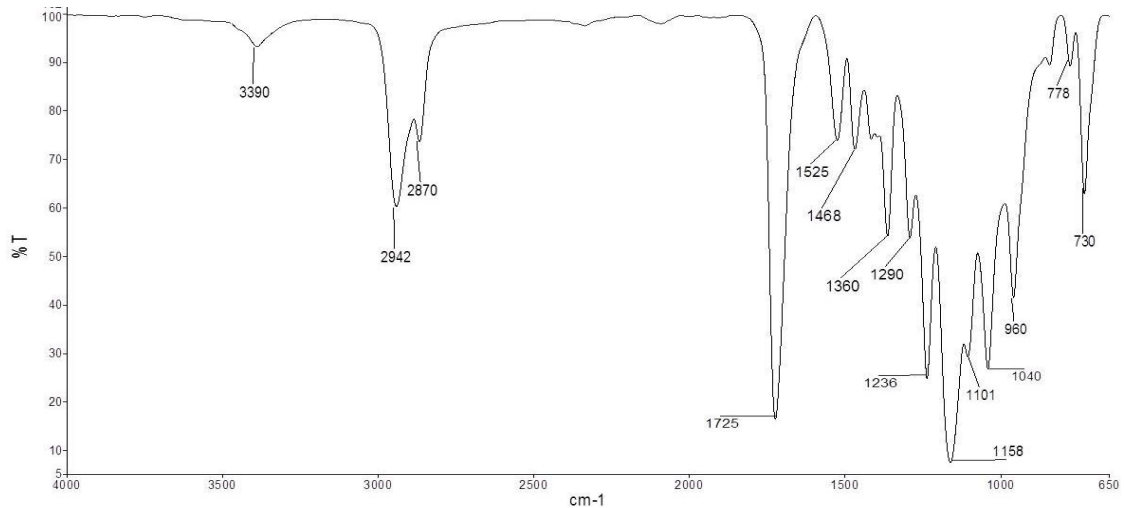


Figura 5.28. Espectro de FTIR obtido para o PU padrão.

A figura 5.29 mostra a banda em 1725cm^{-1} (figura 5.29a) atribuída ao estiramento da C=O do uretano e a banda em 870cm^{-1} (figura 5.29b) atribuída a ligação Ti-O-Ti dos espectros de FTIR (em absorvância) dos nanocompósitos sintetizados utilizando TiO_2 e o PU padrão. Na região de 1725cm^{-1} (figura 5.29a) é observado um deslocamento para números de ondas menores para todos os valores de carga adicionada. Esta região é referente à ligação C=O livre do uretano, indicando uma interação por ligações de hidrogênio entre os grupos C=O e grupos hidroxila provenientes da carga (Soares *et al.* 2014, Bisticic *et al.* 2010). Na região próxima de 870cm^{-1} tem-se o aparecimento de uma banda com a adição de TiO_2 . Esta banda é referente ao estiramento da ligação Ti-O-Ti indicando a incorporação da carga na matriz polimérica. Estas diferenças nos espectros são observadas em todos os nanocompósitos (espectros de FTIR no anexo C1 e C2) indicando a incorporação da carga na matriz polimérica.

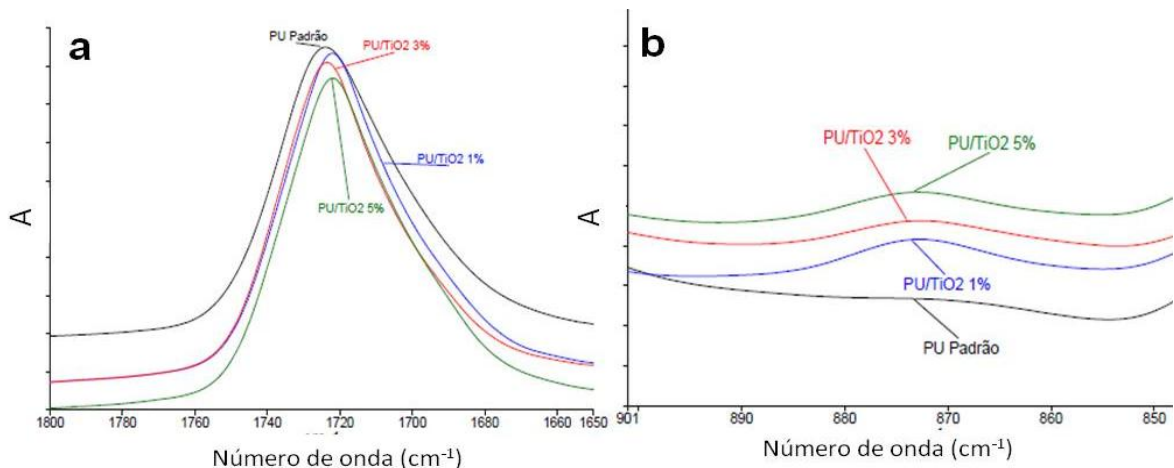


Figura 5.29. Espectro de FTIR obtido para o PU padrão e nanocompósitos PU/ TiO_2 nas regiões de absorção a) $1800\text{-}1650\text{cm}^{-1}$ e b) $900\text{-}850\text{cm}^{-1}$.

Para os nanocompósitos PU/NTT-HDI (figura 5.30a) é observado o mesmo deslocamento referente a interações do tipo ligações de hidrogênio da carga com a matriz polimérica na banda correspondente a C=O livre do uretano. Para os nanocompósitos PU/NTT-HDI a figura 5.30b mostra a região da banda corresponde ao estiramento da ligação C-O-C de éster (1158cm^{-1}) referente ao segmento flexível da cadeia polimérica (Silva *et al.* 2013). A intensidade desta banda é menor para todos os nanocompósitos (espectros de FTIR no anexo C3) quando comparados ao PU padrão, entretanto, ocorre o aparecimento de um ombro e a intensidade da banda aumenta nos nanocompósitos PU/NTT-HDI com relação à quantidade de carga adicionada. Esta diminuição da intensidade e o surgimento de um ombro é um indicativo de que existe uma interação entre a carga e os segmentos flexíveis, em acordo com a literatura (Soares *et al.* 2014, Bisticic *et al.* 2010).

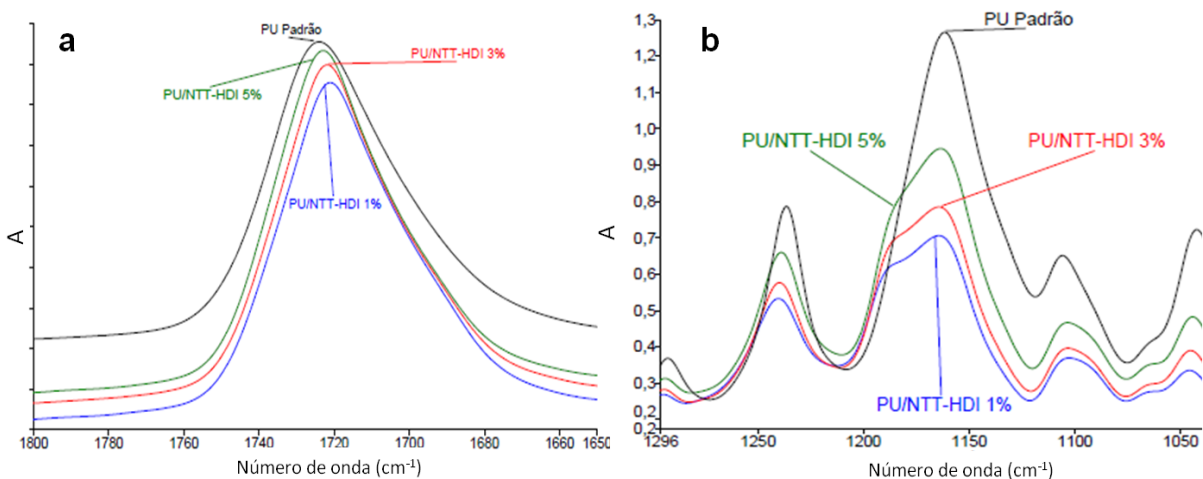


Figura 5.30. Espectro de FTIR obtido para o PU padrão e nanocompósitos PU/NTT-HDI nas regiões de absorção a) $1800\text{-}1650\text{cm}^{-1}$ e b) $1295\text{-}1050\text{cm}^{-1}$.

5.2.4. Difração de Raio-X

O PU Padrão apresenta um pico intenso em torno de $2\theta=21^\circ$ e $23,5^\circ$ correspondente a estrutura cristalina do segmento flexível (Chan *et al.* 2010). O aumento de intensidade do pico localizado em $2\theta=23,5$ é resultado do aumento na mobilidade dos segmentos flexíveis resultando em uma maior orientação da cadeia (Zia *et al.* 2009). Os difratogramas dos nanocompósitos sintetizados com TiO_2 são apresentados na figura 5.31 e comparados com o difratograma do PU Padrão. Nos nanocompósitos PU/ TiO_2 observa-se o aparecimento do pico em torno de $2\theta=25^\circ$, principal sinal atribuído a fase anatásio das partículas de TiO_2 , onde o aumento da

intensidade deste sinal é atribuído ao aumento do teor dessa carga nos nanocompósitos.

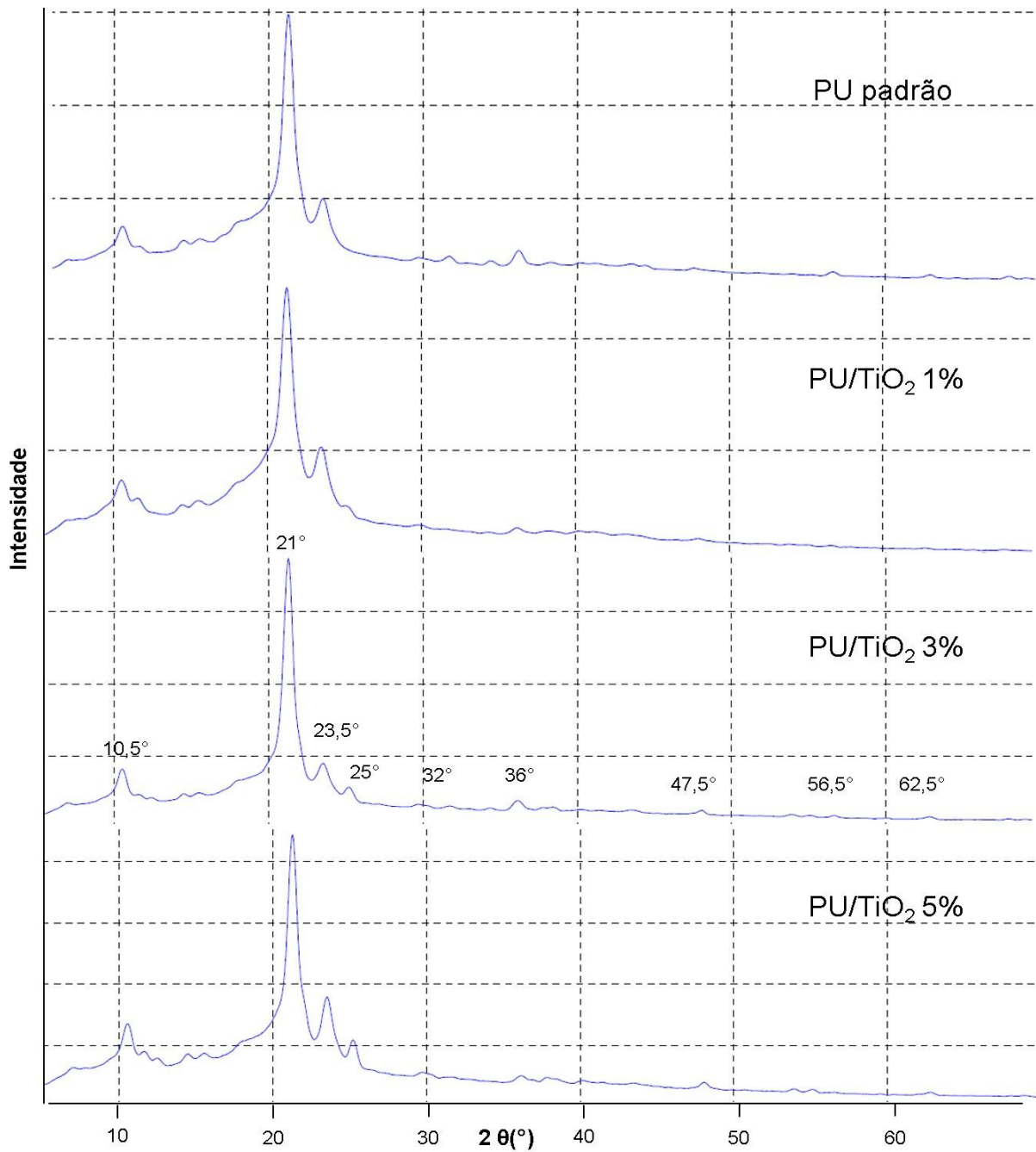


Figura 5.31. Difratogramas obtidos para os nanocompósitos sintetizados utilizando TiO₂.

Para os nanocompósitos sintetizados utilizando NTT-HDI (figura 5.32) é possível observar um aumento no pico localizado em $2\theta=23.5^\circ$ conforme é aumentada a quantidade de carga. Este aumento pode ser atribuído à interação entre a carga e os segmentos flexíveis, como observado no espectro de infravermelho (figura 5.32b), proporcionando maior mobilidade a cadeia polimérica e

aumentando assim sua cristalinidade. Além disso, tem-se um aumento com 1% de NTT-HDI adicionado, mas uma diminuição com o aumento da quantidade de carga nos picos referentes a $2\theta = 32, 36, 47.5, 56.5$ e 62.5° característicos do polímero PU. Este comportamento também é observado nos espectro de FTIR (item 5.2.3 e figura 5.32b) onde 1% de carga apresenta uma mudança, mas a adição de quantidades maiores aproxima o nanocompósito do resultado encontrado para o PU padrão.

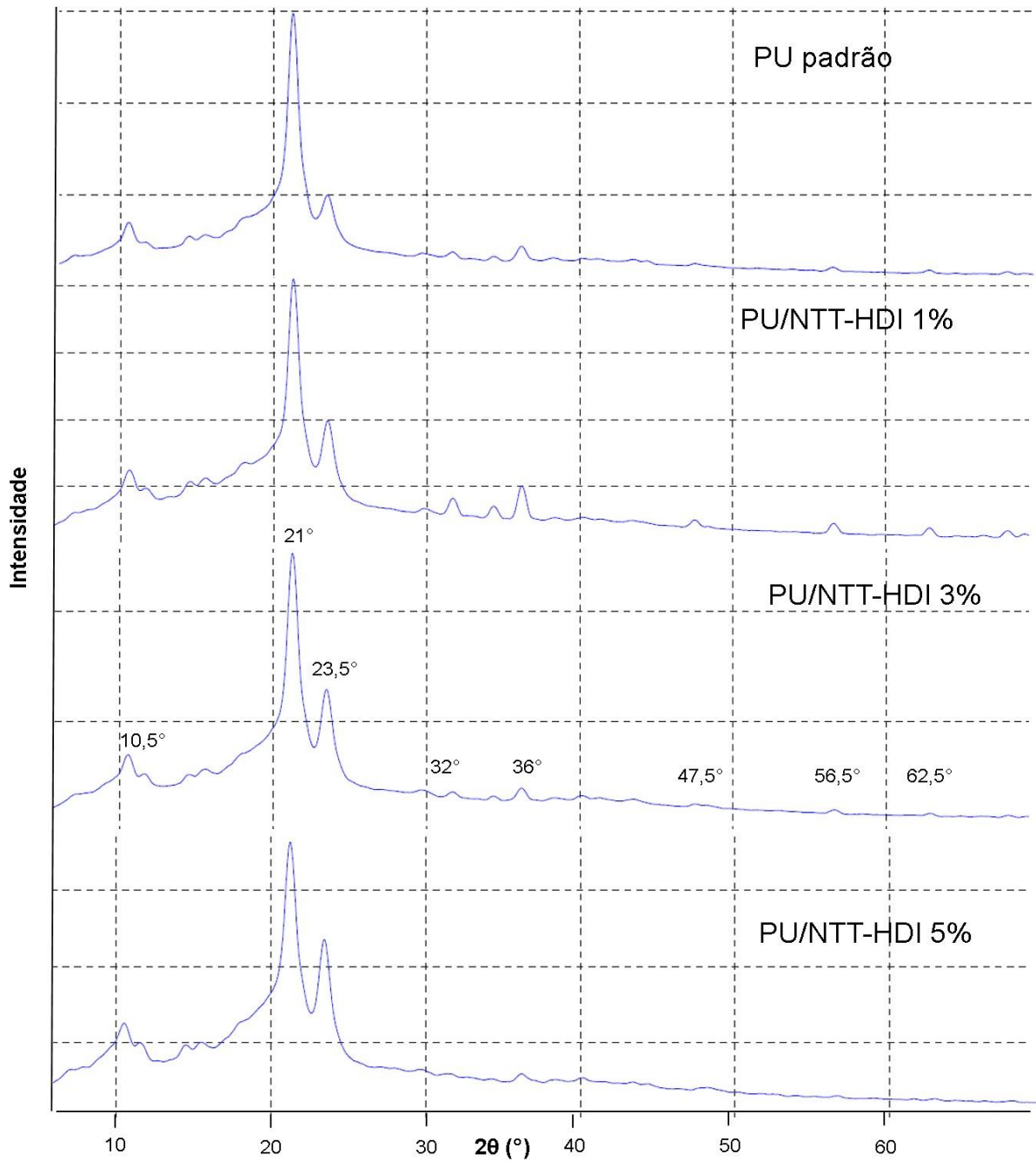


Figura 5.32. Difratogramas obtidos para os nanocompósitos sintetizados utilizando NTT-HDI.

Os difratogramas obtidos para os nanocompósitos sintetizados utilizando os NTT funcionalizados com APTMS, TEOS e HDI-APTMS são apresentados na figura 5.33. O comportamento dos PU/NTT-APTMS e PU/NTT-HDI-APTMS é similar apresentando um aumento no pico $2\theta = 23,5^\circ$ indicando um pequeno aumento na cristalinidade do polímero, enquanto que o PU/NTT-TEOS apresenta uma redução neste pico apresentando um polímero menos cristalino. Estes resultados mostram que, no caso do NTT-HDI e NTT-HDI-APTMS tem-se uma interação mais efetiva entre a matriz polimérica e estas cargas.

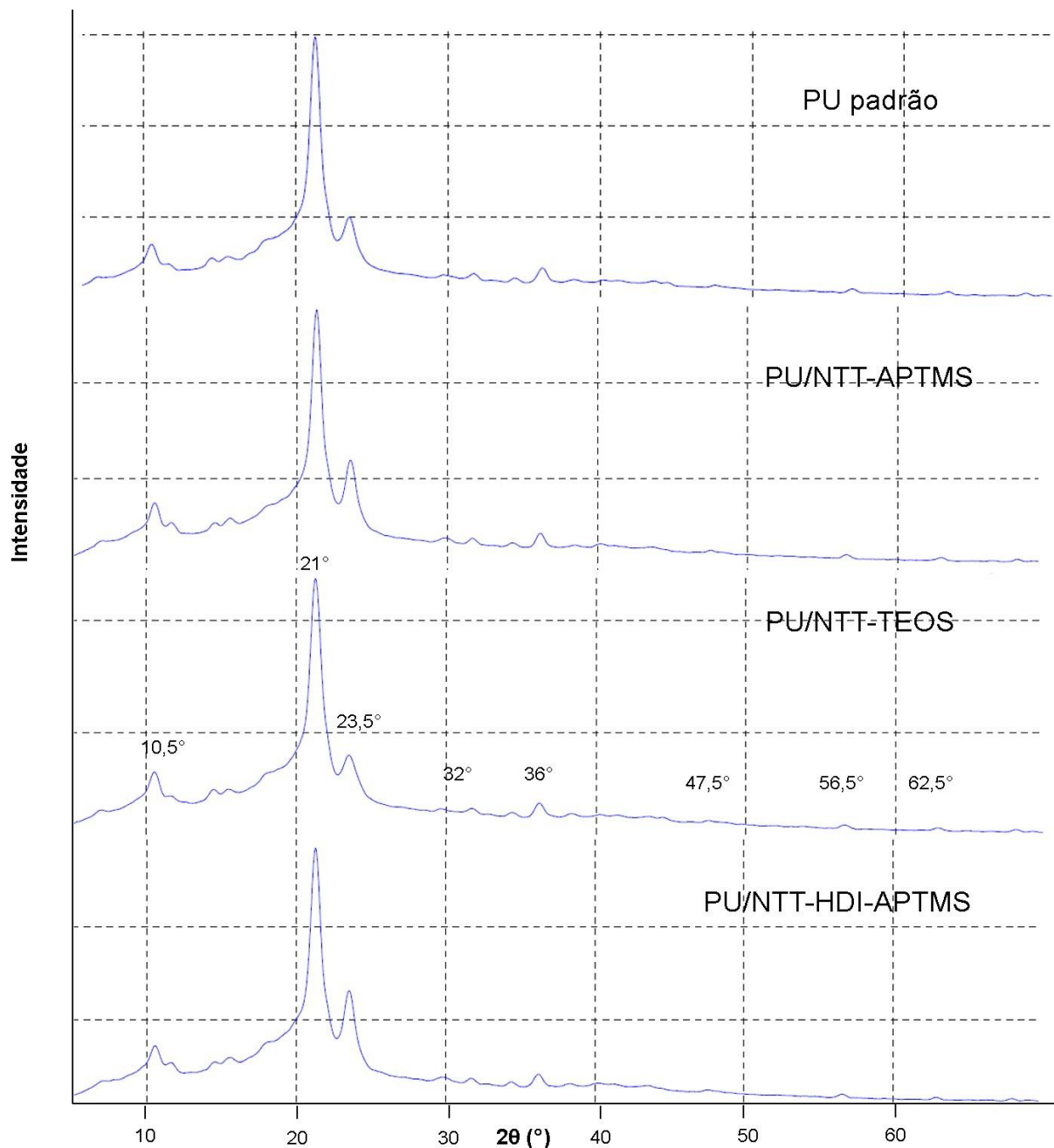


Figura 5.33. Difratogramas obtidos para os nanocompósitos sintetizados utilizando NTTF.

5.2.5. Análise Termogravimétrica – TGA

A figura 5.34 mostra o comportamento das temperaturas iniciais (T_{onset}) e finais (T_{endset}) de degradação dos nanocompósitos sintetizados, respectivamente e as tabelas 5.3 e 5.4 apresentam os valores correspondentes às temperaturas de degradação. As curvas de degradação (ou termogramas) são apresentadas em anexo (D1-D3).

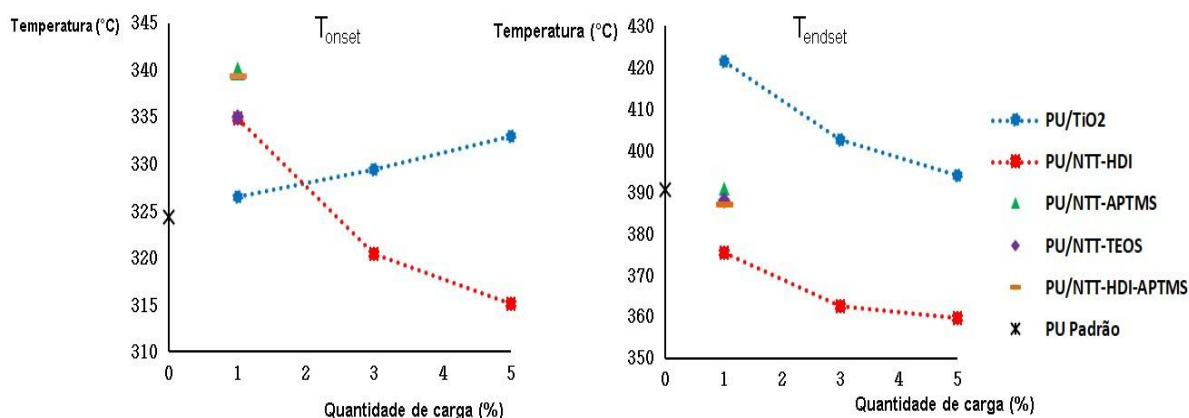


Figura 5.34. Temperaturas de degradação para o PU padrão e nanocompósitos sintetizados.

Tabela 5.3. Temperatura inicial degradação do PU padrão e dos nanocompósitos sintetizados.

% carga (m/m)	PU padrão	PU/TiO ₂	PU/NTT-HDI	PU/NTT-APTMS	PU/NTT-TEOS	PU/NTT-HDI-APTMS
0%	325±1					
1%		325±4	335±4	340±2	335±1	339±2
3%		330±4	320,4±0,5			
5%		333±2	315±2			

Tabela 5.4. Temperatura final degradação do PU padrão e dos nanocompósitos sintetizados.

% carga (m/m)	PU padrão	PU/TiO ₂	PU/NTT-HDI	PU/NTT-APTMS	PU/NTT-TEOS	PU/NTT-HDI-APTMS
0%	391±3					
1%		422±20	375±5	391±5	388±5	387±2
3%		402±11	363±3			
5%		394±11	360±4			

Os nanocompósitos PU/TiO₂ apresentam uma tendência de aumento na estabilidade térmica em relação ao PU padrão, sendo proporcional ao teor de carga adicionado. Já os nanocompósitos PU/NTT-HDI apresentam um pequeno aumento

na estabilidade térmica para 1% de carga, mas com maiores porcentagens (3 e 5%) esta estabilidade é reduzida. Os nanocompósitos PU/NTT-APTMS e PU/NTT-HDI-APTMS apresentaram a maior estabilidade térmica comparada ao PU padrão. Já o nanocompósito PU/NTT-TEOS apresentou um valor de T_{onset} similar ao do PU/NTT-HDI. As temperaturas finais de degradação (T_{endset}) dos nanocompósitos PU/TiO₂ foram maiores que a do PU padrão (tabela 5.4), entretanto houve uma tendência de diminuição na T_{endset} destes nanocompósitos em função da quantidade de carga adicionada. Todos os nanocompósitos PU/NTT-HDI apresentaram uma redução na T_{endset} quando comparados ao PU padrão proporcional ao teor de carga, chegando a 30°C para 5% de carga. Para os nanocompósitos PU/NTT-APTMS, PU/NTT-TEOS e PU/NTT-HDI-APTMS, todos com 1% de carga (tabela 5.4), foram observados valores de T_{endset} similares ao PU padrão. As nanopartículas de TiO₂ adicionadas agiram como um isolante térmico devido às ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da superfície das cargas e a estrutura polimérica, dificultando o transporte de massa dos produtos voláteis gerados na decomposição, aumentando a estabilidade térmica dos nanocompósitos (Silva *et al.* 2013). Entretanto para os nanocompósitos PU/NTT-HDI o processo de degradação foi acelerado, ocasionando uma diminuição na faixa de degradação. A interação entre os NTT-HDI e a matriz polimérica facilitou o transporte de massa dos produtos voláteis, diminuindo a estabilidade térmica. Este fato relacionado ao aumento na quantidade de carga é ocasionado por interações carga-carga que geram uma perturbação nas interações das cadeias poliméricas, reduzindo a estabilidade térmica (Mahfuz *et al.* 2004). Para os demais nanocompósitos PU/NTT funcionalizados a interação proporcionou um aumento na temperatura inicial.

As curvas de DTG (figuras 5.35, 5.36 e 5.37) ajudam no entendimento da função que a carga exerce na estabilidade térmica do poliuretano. Segundo a literatura, os poliuretanos tendem a apresentar de dois a três etapas de degradação, sendo a primeira correspondente aos segmentos rígidos e a segunda e terceira aos segmentos flexíveis (Chattopadhyay *et al.* 2009). Para o PU/TiO₂ (figura 5.35) os nanocompósitos apresentam duas etapas de degradação, tendo como taxa de variação de massa máxima 374, 354 e 375°C para 1, 3 e 5% respectivamente enquanto que o PU padrão apresenta uma única etapa com taxa máxima de 367°C. O aumento do segundo pico presente nas curvas de DTG destes nos

nanocompósitos é proporcional a quantidade de TiO_2 adicionado tendo como taxas de variação de massa máximas 452, 424 e 423°C para 1, 3 e 5% respectivamente. A adição de nanopartículas de TiO_2 interagiu com a matriz polimérica fazendo com que os segmentos rígidos e flexíveis se degradem em temperatura distintas sendo diretamente influenciado pela quantidade de carga.

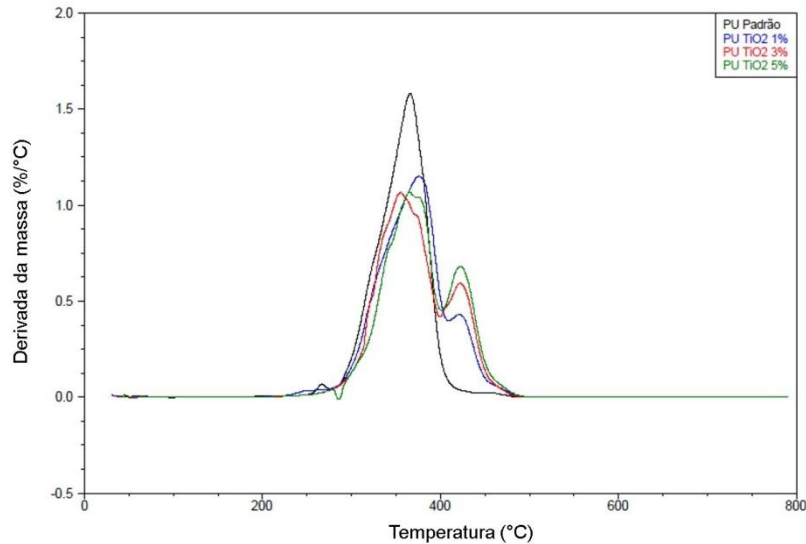


Figura 5.35. Curvas DTG para o PU padrão e PU/ TiO_2 .

Para os nanocompósitos PU/NTT-HDI (Figura 5.36) a segunda etapa de degradação não aparece, enquanto que a primeira etapa diminui com o aumento na quantidade de carga sendo as taxas de variação de massa máxima igual a 366, 351 e 346°C para 1, 3 e 5% respectivamente. O NTT-HDI interagiu na matriz apresentando um resultado próximo ao PU padrão e não modificando o mecanismo de degradação.

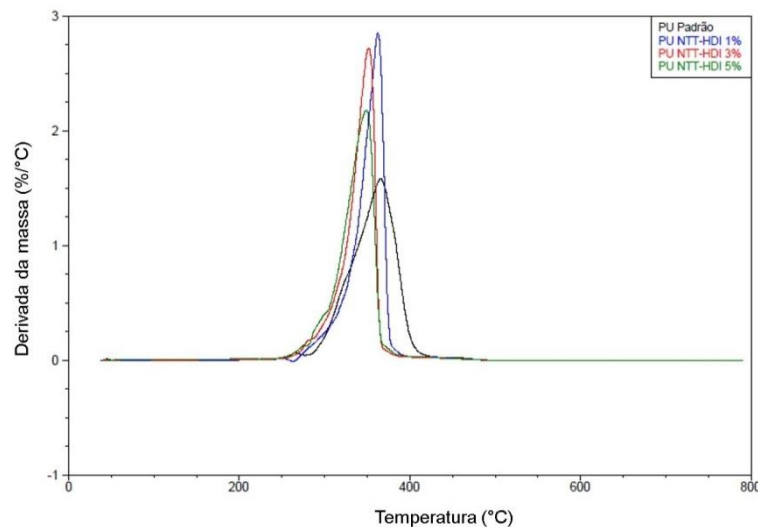


Figura 5.36. Curvas DTG para o PU padrão e PU/NTT-HDI.

Para os nanocompósitos sintetizados utilizando os NTT funcionalizados tem-se dois comportamentos (figura 5.37). O primeiro é referente ao NTT-APTMS e NTT-TEOS onde é observada a existência de duas etapas, a primeira com taxa de variação de massa máxima de 378, 373°C e a segunda de 437 e 418°C (NTT-APTMS e NTT-TEOS respectivamente). Para o nanocompósitos PU/NTT-HDI-APTMS é observado um comportamento similar ao PU/NTT-HDI apresentando uma única etapa e mostrando que esta miscibilidade da carga na matriz é devido a funcionalização com HDI e não a influência do APTMS.

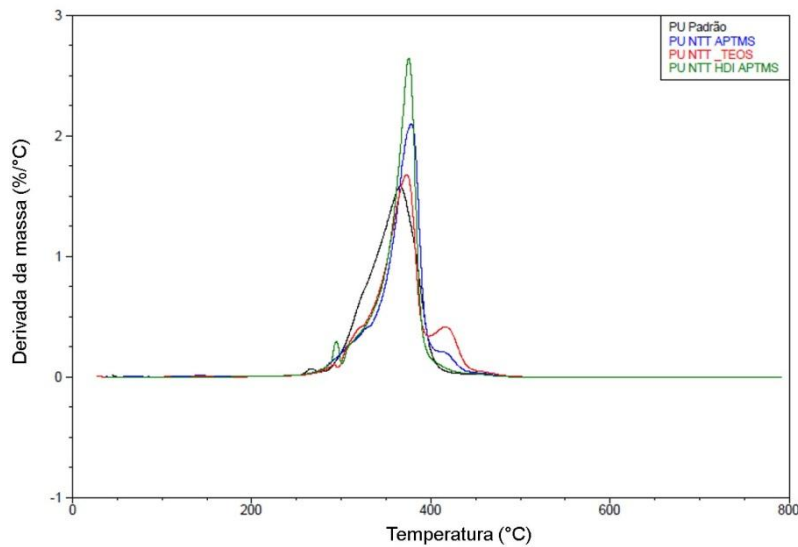


Figura 5.37. Curvas DTG para o PU padrão e PU/NTT funcionalizados.

5.2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As tabelas 5.5 e 5.6 mostram os valores obtidos para a temperatura de fusão (T_m) e de cristalização, entalpia de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_c) respectivamente. As curvas de DSC são apresentadas em anexo (E1-E6).

Tabela 5.5. Resultados obtidos das temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) do PU padrão e nanocompósitos PU/TiO₂ e PU/NTT-HDI.

% carga	PU padrão		PU/TiO ₂		PU/NTT-HDI	
	T_m	T_c	T_m	T_c	T_m	T_c
0%	43,4±0,1	5,2±0,1				
1%			43,9±0,4	6,1±0,3	44,0±0,1	6,5±0,2
3%			43,3±0,1	5,6±0,1	43,70±0,02	6,5±0,3
5%			43,5±0,1	6,4±0,2	44,0±0,1	6,9±0,1

Tabela 5.6. Resultados obtidos das temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) do PU padrão e nanocompósitos PU/NTT-APTMS, PU/NTT-TEOS e PU/NTT-HDI-APTMS.

% carga	PU/NTT-APTMS		PU/NTT-TEOS		PU/NTT-HDI-APTMS	
	T_m	T_c	T_m	T_c	T_m	T_c
1%	44,6±0,1	8,48±0,03	44,5±0,1	7,51±0,05	44,8±0,2	9,8±0,1
PU Padrão	43,4±0,1	5,2±0,1	43,39±0,08	5,20±0,06	43,39±0,08	5,20±0,06

As temperaturas de fusão dos nanocompósitos PU/TiO₂ e PU/NTT-HDI não apresentaram diferença significativa entre si ou quando comparados ao PU padrão. Para a temperatura de cristalização houve um pequeno aumento, sendo maior para os teores de 5% tanto de TiO₂ como NTT-HDI. Estes resultados mostram que a adição destas cargas na matriz tem uma influência na cristalização do polímero, promovendo uma reorganização das cadeias tendo valores superiores ao PU padrão.

Os valores de temperatura de fusão dos nanocompósitos PU/NTT-APTMS, PU/NTT-TEOS e PU/NTT-HDI-APTMS foram similares entre si e maiores que a do PU padrão (tabela 5.6). Entretanto as temperaturas de cristalização apresentaram um aumento em relação ao PU padrão, sendo mais expressivo para o PU-NTT-HDI-APTMS ($T_c=9,8^\circ\text{C}$) e menor diferença para o PU/NTT-TEOS ($T_c=7,5^\circ\text{C}$). Estes valores mostram que os grupos silanos utilizados fizeram com que os NTT tenham uma maior influência como agentes de nucleação, facilitando a cristalização.

A entalpia de fusão (tabela 5.7) apresentou pequena variação para o nanocompósitos PU/TiO₂, onde o maior valor é para 1% de carga adicionado. Para os nanocompósitos PU/NTT-HDI todas as porcentagens apresentaram um aumento, sendo o maior aumento para 1% de carga e o menor para 5% de carga. Os nanocompósitos PU/NTT funcionalizados apresentam os maiores valores, sendo PU/NTT-APTMS e PU/NTT-HDI-APTMS próximos e superiores aos demais. O aumento na entalpia de fusão indica um maior ordenamento nos segmentos rígidos provenientes do isocianato adicionado (Cheol *et al.*, 2006), logo os NTT interagem com maior intensidade ordenando os segmentos rígidos que as nanopartículas de TiO₂, sendo maior ainda quando estão funcionalizados.

Tabela 5.7. Resultados obtidos das entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c) para o PU padrão e nanocompósitos PU/TiO₂ e PU/NTT-HDI.

% carga	PU padrão		PU/TiO ₂		PU/NTT- HDI	
	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)
0%	39±2	40 ±1				
1%			42±3	42±2	43±1	44±2
3%			39,0±0,6	39±2	41±1	41±1
5%			39,0±0,6	38±2	41±1	41±1

Tabela 5.8. Resultados obtidos das entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c) do PU padrão e nanocompósitos PU/NTT-APTMS, PU/NTT-TEOS e PU/NTT-HDI-APTMS.

% carga	PU/NTT-APTMS		PU/NTT-TEOS		PU/NTT-HDI-APTMS	
	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)
1%	49±3	50±3	46±1	47±2	49±1	49,5±0,6
PU Padrão	39±2	40 ±1	39±2	40 ±1	39±2	40 ±1

A figura 5.38 apresenta os gráficos comparando as entalpias de fusão e cristalização dos nanocompósitos sintetizados, respectivamente.

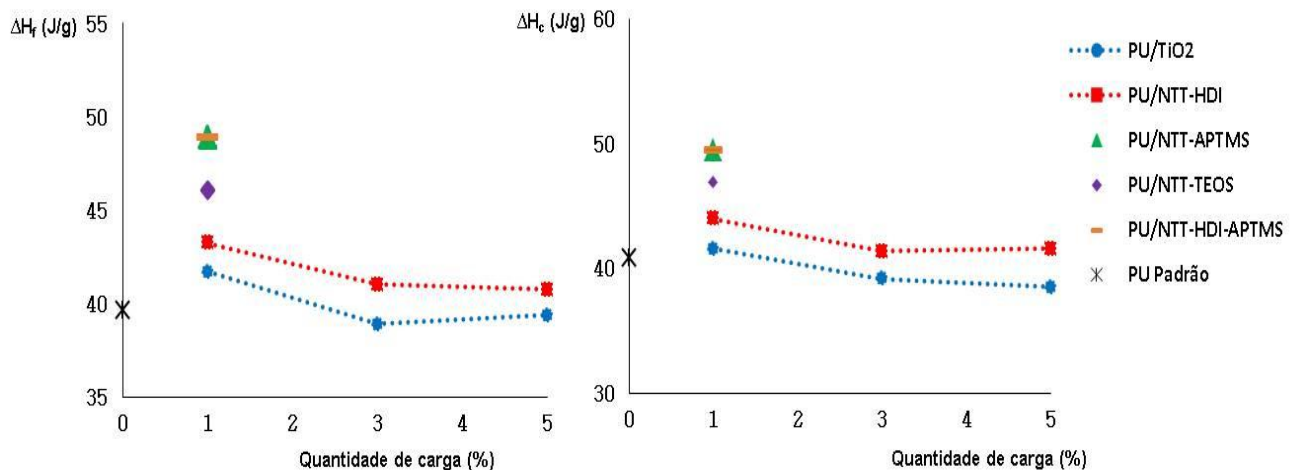


Figura 5.38. Gráfico das entalpias de fusão e cristalização do PU padrão e nanocompósitos.

5.2.7. Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

As tabelas 5.9 e 5.10 além da figura 5.40 apresentam os valores das massas molar ponderal média (M_w) e numérica média (M_n) do PU padrão e nanocompósitos

sintetizados. A polidispersividade para o PU padrão e nanocompósitos ficaram entre 1,55 e 1,75. É possível verificar que todos os nanocompósitos PU/TiO₂ apresentaram valores inferiores de Mw (entre 75000 – 102000g/mol, tabela 5.9) e Mn (47000 – 61000g/mol, tabela 5.10) quando comparados ao PU padrão com (aproximadamente 124000g/mol Mw e 75350g/mol de Mn). Esta diminuição esta relacionada com os grupamentos OH superficiais das nanopartículas de TiO₂ competem com grupamentos OH do PCL diol utilizado na síntese do poliuretano. Este comportamento foi observado em estudos anteriores do nosso grupo (Silva *et al.* 2013; Prado *et al.* 2014).

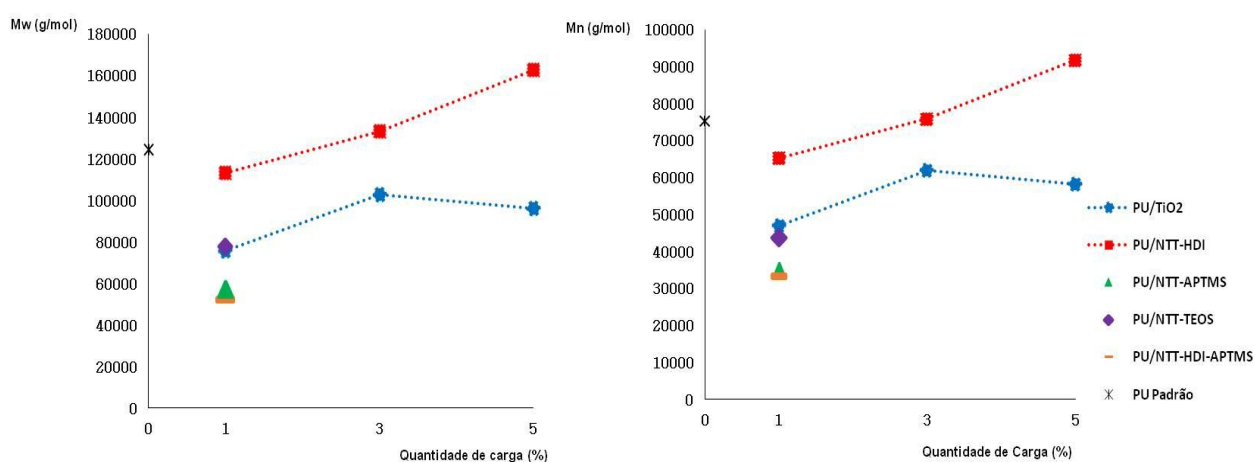


Figura 5.39. Valores de Mw e Mn do PU padrão e nanocompósitos.

Este mesmo comportamento é observado para os PU/NTT funcionalizados com grupos silanos, sendo os menores valores de Mw (entre 52000 – 57000g/mol, tabela 5.9) e de Mn (33000 – 43000g/mol, tabela 5.10) obtidos com NTT-APTMS e NTT-HDI-APTMS.

Tabela 5.9. Resultados obtidos das massas molares ponderais médias (Mw – g/mol) do PU padrão e nanocompósitos sintetizados.

% carga (m/m)	PU padrão	PU/TiO ₂	PU/NTT-HDI	PU/NTT-APTMS	PU/NTT-TEOS	PU/NTT-HDI-APTMS
0%	124247					
1%		75809	113046	57193	77760	52138
3%		102817	133330			
5%		96028	162591			

Tabela 5.10. Resultados obtidos das massas molares ponderais (M_n – g/mol) do PU padrão e nanocompósitos sintetizados.

% carga (m/m)	PU padrão	PU/TiO ₂	PU/NTT-HDI	PU/NTT-APTMS	PU/NTT-TEOS	PU/NTT-HDI-APTMS
0%	75356					
1%		470361860	65237	35119	43709	33327
3%		61961	75928			
5%		58268	91791			

Para os nanocompósitos PU/NTT-HDI o comportamento é inverso, ou seja, ocorre um aumento das massas molares M_w e M_n conforme se aumenta a quantidade de carga, obtendo valores superiores ao PU padrão. Este resultado indica que os nanotubos de titanatos funcionizados com HDI apresentaram uma melhor interação com a matriz de poliuretano do que as nanopartículas de TiO₂ e os outros NTT funcionalizados. Além disso, a carga NTT-HDI usada em maior quantidade (5% de NTT-HDI) parece ter agido como promotor no aumento da cadeia polimérica levando ao nanocompósito com massas molares M_w e M_n maiores que a do PU padrão.

6. CONCLUSÕES

→ Referente à síntese e funcionalização dos NTT.

Nanotubos de titanos (NTT) com elevado teor de sódio foram sintetizados com sucesso através do método hidrotérmico ($\text{NaOH} 10 \text{ mol/L}$, $T=140^\circ\text{C}$ por 72h). Estes NTT apresentaram uma estrutura que consiste no enrolamento de no mínimo três folhas, originando nanotubos com múltiplas paredes e área superficial específica de $177 \text{ m}^2/\text{g}$.

A funcionalização dos NTT feita com o agente funcionalizador HDI e levou a formação de um NTTF que apresentou área superficial específica igual a $56 \text{ m}^2/\text{g}$, além de promover um afastamento nos nanotubos comparado ao NTT puro;

Quando se utilizou o TEOS e o APTMS como agentes funcionalizantes, obteve-se NTTF com áreas superficiais $127 \text{ m}^2/\text{g}$ e $107 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Estes agentes promoveram uma aproximação dos nanotubos produzindo um empacotamento dos mesmos;

A funcionalização dos NTT com HDI-APTMS levou a formação de NTTF com área superficial de $42 \text{ m}^2/\text{g}$, valor similar ao do NTT-HDI, mas com uma organização na forma empacotada como o NTT-APTMS;

Os agentes funcionalizadores não modificaram o arranjo cristalino dos NTT, observado pelas análises de DRX, porém apresentaram sinais característicos mostrados nas análises de FTIR;

→ Referente à síntese dos nanocompósitos.

A adição dos NTTF no poliuretano, *via* polimerização *in situ*, produziram nanocompósitos de PU/NTTF com cristalinidade superior ao PU padrão e sem pontos de aglomeração de carga, indicando uma boa miscibilidade dos mesmos na matriz polimérica;

Os NTTF modificaram a organização molecular da cadeia de poliuretano nos nanocompósitos, enquanto que o PU/TiO₂ manteve, em parte, a estrutura polimérica na forma de esferulitos;

Nos nanocompósitos PU/NTT-HDI, PU/NTT-APTMS e PU/NTT-HDI-APTMS observou-se uma reorganização estrutural onde, os segmentos rígidos estão dispersos nos segmentos flexíveis levando a uma morfologia diferenciada daquela observada no PU padrão com exceção do PU/NTT-TEOS que manteve uma estrutura organizada na forma de esferulitos;

O PU/NTT-HDI apresentou maior cristalinidade comparada ao PU padrão, (observado nas análises de DRX) indicando que houve efetiva interação da carga com a matriz polimérica devido a ligações de hidrogênio entre grupos uretanos da carga e do polímero. Além disso, estas interações também podem ter ocorrido entre os grupos OH presentes na superfície dos NTTF e os grupos C=O dos segmentos rígidos e flexíveis de poliuretano evidenciado pelas análises de FTIR. Para os demais nanocompósitos também foi observado esta mesma interação das cargas com a matriz polimérica;

Os nanocompósitos de PU/TiO₂ e PU/NTT-HDI tiveram diferentes comportamentos térmicos. O primeiro apresentou um aumento na estabilidade térmica proporcional à quantidade de carga quando comparado com o PU padrão, enquanto que o segundo apresentou uma diminuição na estabilidade térmica também proporcional a quantidade de carga;

A estabilidade térmica obtida para os nanocompósitos PU/NTTF aumentou comparado ao PU padrão e segue a ordem: PU/NTT-APTMS ≈ PU/NTT-HDI-APTMS > PU/NTT-HDI ≈ PU/NTT-TEOS > PU padrão;

As temperaturas de fusão do PU em todos os nanocompósitos não apresentaram modificação comparada ao PU padrão, no entanto a temperatura de cristalização aumentou significativamente quando se utilizou as cargas NTT-APTMS, NTT-TEOS e NTT-HDI-APTMS. Este comportamento também foi observado para as entalpias de fusão e cristalização indicando que estes NTTF influenciam diretamente na organização das cadeias poliméricas;

A adição de TiO_2 na matriz polimérica ocasionou uma pequena diminuição na M_w e M_n . Para os nanocompósitos sintetizados utilizando os NTT funcionalizados com TEOS, APTMS e HDI-APTMS esta diminuição foi mais significativa, chegando a aproximadamente 60% para o PU/NTT-APTMS e PU/NTT-HDI-APTMS e 40% para o PU/NTT-TEOS. No entanto, a adição de NTT-HDI gerou uma queda nas massas molares para 1% de carga e um aumento para 3 e 5%, chegando a 30% (PU/NTT-HDI 5%).

Por último, cabe salientar que a funcionalização com HDI e APTMS, no nanocompósito PU/NTT-HDI-APTMS promoveu uma melhor miscibilidade da carga com a matriz polimérica devido à sinergia entre HDI e APTMS produzindo um nanocompósito com propriedades melhoradas (estabilidade térmica e a cristalinidade) quando comparada aos outros nanocompósitos e ao polímero puro.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para trabalhos futuros destaca-se:

- utilização de outros grupos para funcionalização;
- preparação de um NTT-APTMS-HDI para comparação;
- avaliação da influência cinética da adição das cargas na reação de polimerização;
- síntese de nanocompósitos utilizando o método de mistura física;
- síntese de nanocompósitos por polimerização tanto *in situ* como mistura física, mas utilizando uma dispersão aquosa de poliuretano além de outras matrizes;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARLAS, B.F.; Ramos, J.A.; Saralegi, A.; Corcuera, M.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Molecular Engineering of Elastic and Strong Supertough Polyurethanes. **Macromolecules**. v 45, p. 3436-3443, 2012.

ANEJA, A.; Wilkes, G.L. A systematic series of “model” PTMO based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy. **Polymer**. v 44, p. 7221-7228.

BAVYKIN, D.V.; Parmon, V.N.; Lapkin, A.A.; Walsh, F.C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. **Journal of Material Chemistry**. v 14, p. 3370-3377, 2004.

BAVYKIN, D.V.; Friedrich, J.M.; Walsh, F.C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials synthesis, properties, and applications. **Adv. Mater.** v 18, p. 2807-2824, 2006.

BAVYKIN, D.V.; Walsh, F.C. Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications. **Eur J. Inorg. Chem.** p. 977-997, 2009.

BATISTA, Paulo dos Santos. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio**. Uberlândia-MG. 2010. 122p. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia.

BEM, Vanessa Rodrigues. **Síntese e fotossensibilização de nanotubos de titanatos**. Lisboa – Portugal. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Ambiental. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

BISTRICIC, L.; Baranovic, G.; Leskovac, M.; Bajsic, E.G. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites. *European Polymer Journal*. v 46, p. 1975-1987, 2010.

CALLISTER, W.D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 4^o ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CHAN, L.H.C.; Corre, R.S; Coronado, R.F.V.; Cervantes, J.M.; Rodríguez, J.V.C.; Quintana, P.; Pérez, P.B. Degradation studies on segmented polyurethane prepared with HDMI, PCL and diferente chain extenders. *Acta Biomaterialia*. v 6, p. 2035-2044, 2010.

CHAO, H.P.; Lee, C.K.; Juang, L.C.; Hsieh, T.Y. Sorption of irganic compounds with different water solubility on octadecyltrichlorosilane-modified titanate nanotubes. ***Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers***. v. 44, p. 111-116, 2013.

CHATTOPADHYAY, D.K.; Webster, D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. ***Progress in Polymer Science***. v 34, p. 1068-1133, 2009.

CHEN, X. D.; Wang, Z.; Liao, Z.F.; Mai, Y.L.; Zhang, M. Q. Roles of anatase and rutile TiO₂nanoparticles in photooxidation of polyurethane. ***Polymer Testing***. v. 26, p. 20-208, 2007.

CHEOL, H.D.; Lee, M.H.; Kim, Y.D.; Min, B.H.; Kim, J.H. Effect of clay modifiers n the mrhology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clays nanocomposites. ***Polymer***. v 47, p. 6718-6730, 2006.

CHIN, J. C. Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Application. ***Chinese Journal of Catalysis***. v. 30, p.839-851, 2014.

CHRISAFISA, K; Bikiaris, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. **Thermochimica Acta.** v. 523, p. 1-24, 2011.

ESTEVEZ, A.C.C.; Timmons, A.B.; Trindade, T.T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos, **Química Nova.**v 27, p. 798-806, 2004.

ERJAVEC, B.; Kaplan, R.; Pintar, A. Effects of heat and peroxide treatment on photocatalytic activity of titanate nanotubes. **Catalysis Today.** v 241, p. 15-24, 2015.

ESTHAPPAN, S.K.; Kuttappan, S.K.; Joseph, R. Effect of titanium dioxide on the thermal ageing of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability.** v97, p. 615-620, 2012.

FARIA, M. ; Navas, J.M. ; Soares, A.M.V.M. ; Barata, C. Oxidative stress effects of titanium dioxide nanoparticle aggregates in zebrafish embryos. **Science of the Total Environment.** p. 379-389, 2014.

FRATRICOVÁ, M.; Simon, P.; Schwarzer, P.; Wilde, H.W. Residual stability of polyurethane automotive coatings measured by chemiluminescence and equivalence of xenotest and solisi ageing tests. **Polymer Degradation and Stability.** v.91, p 94-100, 2006.

GAO, X.; Zhu, Y.; Zhao, X.; Wang, Z.; An, D.; Ma, Y.; Guan, S.; Du, Y.; Zhou, B. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO₂ nanocomposites. **Applied Surface Science.** v. 257, p.4719-4724, 2011.

GUO, X.; Hou, W.; Ding, W.; Fa, Y.; Yan, Q.; Chen, Y. Synthesis of novel inorganic-organic hybrid nanocomposites: intercalation behavior of titanium(IV) (triethanolaminate)-isopropoxide in a series of layered protonic metal oxides. **Inorganic Chemistry Communications.** v 7, p. 946-948, 2004.

HUANG, J.; Cao, Y.; Deng, Z.; Tong, H. Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in wastewater treatment. **Journal of Solid State Chemistry**. v 184, p. 712-719, 2011.

JOSÉ, N.M.; Prado, L.A.S.A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química. Nova**. v 28, 281,288, 2005.

JUN, Y.; Zarrin, H.; Fowler, M.; Chen, Z. Functionalized titania nanotube composite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **International journal of hydrogen energy**. v. 36, p. 6073-6081, 2011.

JÚNIOR, Edisson Morgano. **Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino**. Natal-RN. 2007. 206p. Tese (Doutorado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

KASUGA, T.; Hiramatsu, M.; Hirano, M.; Hoson, A.; Oyamada, K. Preparation of TiO₂-based powders with high photocatalytic activities. **Journal of Materials Research**.v 12, p.607-609, 1997.

KASUGA, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Formation os Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**. v 14, p. 3160-3163, 1998.

KAWASUMI, M. The Discovery of Polymer-Clay Hybrids. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**. v. 42, p. 819-824, 2004.

KOCHKAR, H.; Turki, A.; Bergaoui, L.; Berhault, G.; Ghorbel, A. Study of Pd(II) adsorption over titanate nanotubes of different diameters, **J. Colloid Interf. Sci**. v 331, p. 27-31, 2009.

KOWALCZYK, K.; Luczka, K.; Grzmil, B.; Tadeusz, S. Anticorrosive 2K polyurethane based on nano-and microphosphates with high dispersing additive content. **Progress in Organic Coatings**. v 76, p. 1088-1094, 2013.

LAN, Y.; Gao, X.P.; Zhu, H.Y.; Zheng, Z.F.; Yan, T.Y.; Wu, F.; Ringer, S.P.; Song, D.Y. , Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder. **Adv. Funct. Mater.** v 15, p. 1310-1318, 2005.

LAN, Y.; Lu, Y.; Ren, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**. v. 2, p. 1031-1045, 2013.

LEONG, K.H.; Monash, P.; Ibrahim, S.; Saravanan, P. Solar photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystals synthesized by non-hydrolytic sol-gel method. **Solar Energy**. v 101, p. 321-332, 2014.

LI, H.; Duan, X.; Liu, G.; Li, L. Synthesis and characterization of copper ions surface-doped titanium dioxide nanotubes. **Materials Research Bulletin**. v 43, p. 1971-1981, 2008.

LIJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. **Letters to Nature**. v 354, p. 56-59, 1991.

LIU, W.; Sun, W.; Borthwick, A.G.L.; Ni, J. Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v 434, p. 319– 328, 2013.

MAHFUZ, H.; Rangari, V.K.; Islam, M.S.; Jeelani, S. Fabrication, synthesis and mechanical characterization of nanoparticles infused polyurethane foams. **Composites: Part A**. v 35, p. 453-460, 2004.

MISHRA, A.K.; Mishra, R. S.; Ramanuj, N.; Raju, K.V.S.N. Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions. **Progress in Organic Coatings**, **67**. V 67, p. 405–413, 2010.

MORGAN, D.L.; Liu, H.W.; Frost, R.L.; Waclawik, E.R. Implications of Precursor Chemistry on the Alkaline Hydrothermal Synthesis of Titania/Titanate Nanostructures. **J. Phys. Chem.** v 114, p. 101-110, 2010.

MORGAN, D.L.; Triani, G.; Blackford, M.G.; Raftery, N.A.; Frost, R.L.; Waclawik, E.R. Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation. **J Mater Sci.** v 46, p. 548-557, 2011.

OU, H.H.; Lo, S.L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology.** v 58, p. 179-191, 2007.

PALIMI, M.J.; Rostami, M.; Mahdavian, M.; Ramezanzadeh, B. Surface modification of Fe_2O_3 nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An attempt to investigate surface treatment on surface chemistry and mechanical properties of polyurethane/ Fe_2O_3 nanocomposites. **Applied Surface Science.** V 320, p. 60-72, 2014.

PALIMI, M.J.; Rostami, M.; Mahdavian, M.; Ramezanzadeh, B. surface modification of Cr_2O_3 nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS). Part 1: Studying the mechanical properties of polyurethane/ Cr_2O_3 nanocomposites. **Progress in Organic Coatings.** V 77, p. 1663-1673, 2014.

PATHAK, S.S.; Sharma, A.; Khanna, A.S. Value addition to waterborne polyurethane resin by silicone modification for developing high performance coating on aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings.** v. 65, p. 206-216, 2009.

PENG, X.; Ding, E.; Xue, F. In situ synthesis of TiO_2 /polyethylene terephthalate hybrid nanocomposites at low temperature. **Applied Surface Science.** v 258, p. 6564-6570, 2012.

PRADO, M.A.; Dias, G.; Carone, C.; Ligabue, R.; Dumas, A.; Roux, C.L.; Micoud, P.; Martin, F.; Einloft, S. Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**. v 132, 2015.

SAMI, S.; Yildirim, E.; Yurtsever, M.; Yilgor, E.; Yilgor, I.; Wilkes, G. Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: Computational and experimental study. **Polymer**. v. 55, 4563-4576, 2014.

SCHÖN, P.; Bagdi, K.; Molnár, K.; Markus, P.; Pukánszky, B.; Vancso, G.J. Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethane by AFM. **European Polymer Journal**. v 47, p. 692-698, 2011.

SHETH, J.P.; Klinedinst, D.B.; Wilkes, G.L.; Yilgor, I.; Yilgor, E. Role of chain symmetry and hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments. **Polymer** v.46, p.7317-7322. 2005.

SILVA, V.D.; Santos, L.M.; Subda, S.M.; Ligabue, R.; Seferin, M.; Carone, C.L.P.; Einloft, S. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. **Polym. Bull**. v. 70, p.1819-1833. 2013.

SOARES, R.R.; Monteiro, W.F.; Carone, C.; Einloft, S.; Ligabue, R. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane/ZnO composites. **Polym. Bull**. v 71, p. 829-838, 2014.

SONG, H.J.; Zhang, Z.Z.; Men, X.H. Tribological behavior of polyurethane-based composite coating reinforced with TiO₂ nanotubes. **European Polymer Journal**. v 44, p. 1012–1022, 2008.

SOW, C; Riedl, B.; Blanchet, P. Kinetic studies of UV-waterborne nanocomposite formulations with nanoalumina and nanosilica. **Progress in Organic Coatings**. v 67, p. 188–194, 2010.

SUN, D.L.; Luo, J.Y.; Wen, R.Y.; Deng, J.R.; Chao, Z.S. Phosgene-free synthesis of hexamethylene-1,6-diisocyanate by the catalytic decomposition of dimethylhexane-1,6-dicarbamate over zinc-incorporated berlinite (ZnAlPO_4). **Journal of Hazardous Material**. v 266, p. 167-173, 2014.

THERON, J.P.; Knoetze, J.H.; Sanderson, R.D.; Hunter, R.; Mequanint, K.; Franz, T.; Zilla, P.; Bezuidenhout, D. Modification, crosslinking and reactive electrospinning of a thermoplastic medical polyurethane for vascular graft applications. **Acta Biomaterialia**. v.6, p 2434- 2447, 2010.

TOKUDOME, H.; Miyauchi, M. Electrochromism of titanate-based nanotubes. **Angew. Chem.Int. Ed.**v 44, p. 1974-1977, 2005.

VINOGRADOVA, E.; Estrada, M.; Moreno, A. Colloidal aggregation phenomena: Spatial structuring of TEOS-derived sílica aerogels. **Journal of Colloid and Interface Science**. V 298, p. 209-212, 2006.

WANG, H.; Cao, S.; Cao, S.; Fang, Z.; Yu, F.; Liu, Y.; Weng, X.; Wu, Z. CeO_2 doped anatase TiO_2 with exposed (001) high energy facets and its performance in selective catalytic reduction of NO by NH_3 . **Applied Surface Science**. v 330, p. 245-252, 2015.

WARHEIT, D.B. How to measure hazards/risks following exposures to nanoscale or pigment-grade titanium dioxide particles. **Toxicology Letters**. v. 220, p.193-204. 2013.

YANAGIHARA, Y.; Osaka, N.; Muramaya, S.; Saito, H. Thermal annealing behavior and structure development of crystalline hard segment domain in a melt-quenched thermoplastic polyurethane. **Polymer**. v 54, p. 2183-2189, 2013.

YONG, Z.; Su, B.L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 241, p. 173-183, 2004.

ZHANG, S.; Chen, Q.; Peng, L.M. Structure and formation of H₂Ti₃O₇ nanotubes in an alkali environment. **Physical Review**. v 71, 2005.

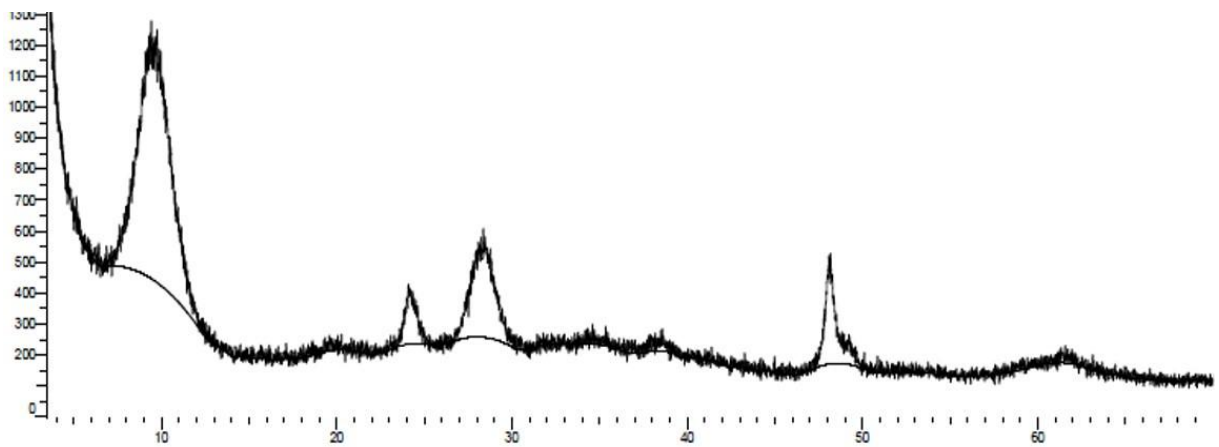
ZHANG, X.; Wu, Y.; He, S.; Yang, D. Structural characterization of sol-gel composites using TEOS/MEMO as precursors. **Surface e Coatings Technology**. V 201, p. 6051-6058, 2007.

ZIA, K.M.; Barikani, M.; Bhatti, I.A.; Zuber, M.; Barmar, M. XRD studies of UV-Irradiated Chitin based polyurethane elastomers. *Carbohydrate Polymers*. v 77, p. 54-58, 2009.

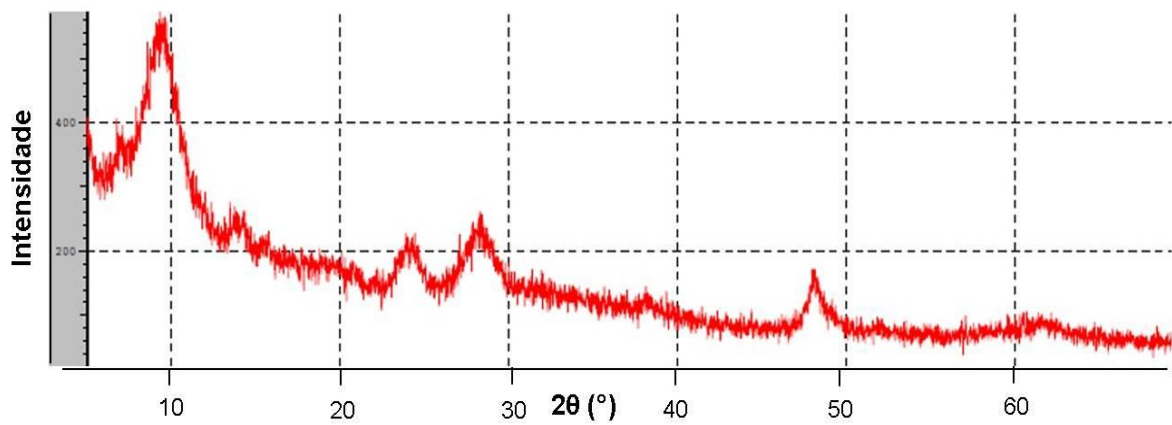
ZUBER, M.; Zia, K. M.; Mahboob, S.; Hassan, M.; Bhatti, I. A. Synthesis of chitin-bentonite clay based polyurethane bio-nanocomposites, **International Journal of Biological Macromolecules**. v 47,p. 196–200, 2010.

ANEXOS

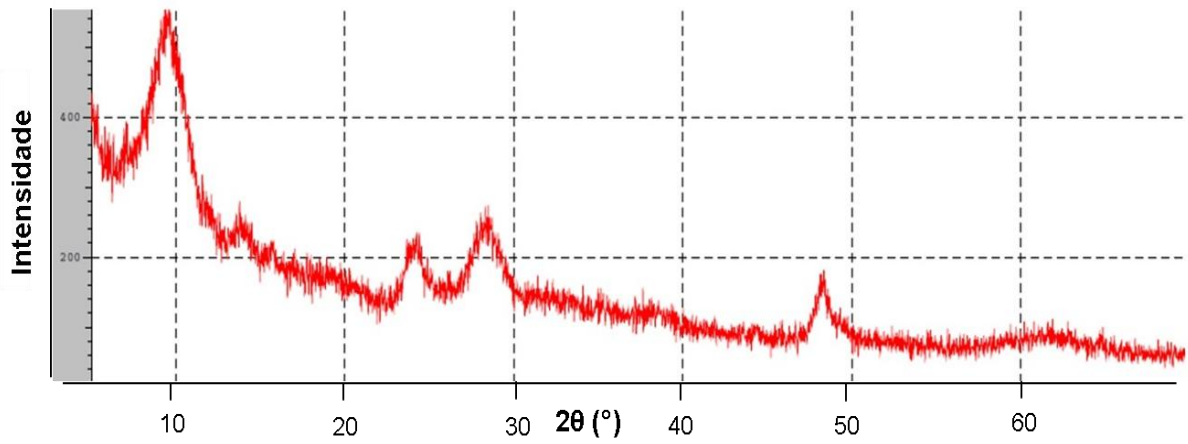
Anexo A: Difratogramas dos NTT funcionalizados e PU padrão.



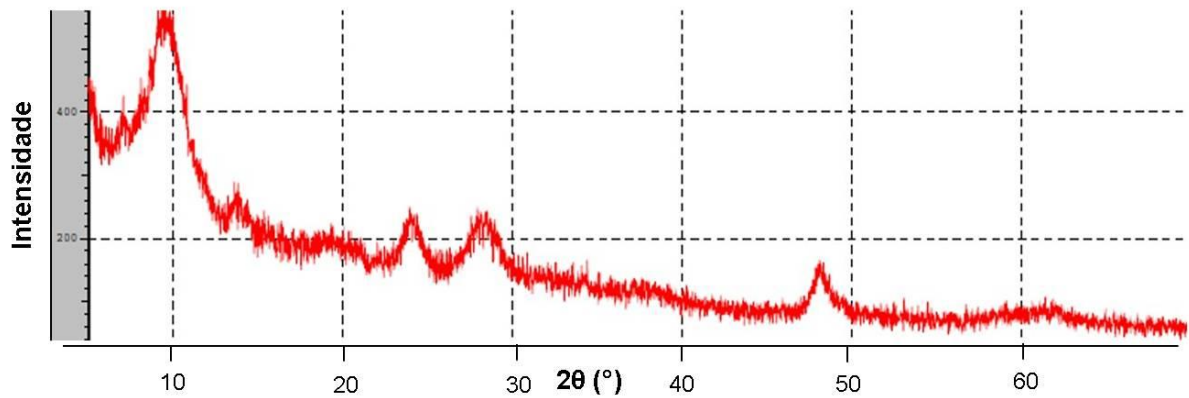
Anexo A1: Difratograma obtido para o NTT-HDI.



Anexo A2: Difratograma obtido para o NTT-APTMS.

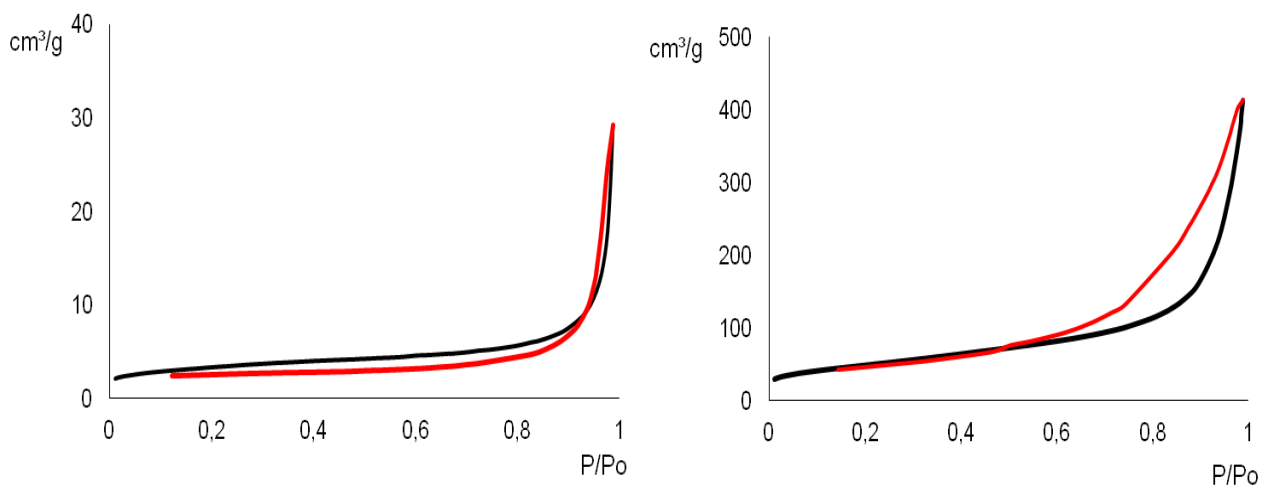


Anexo A3: Difratoograma obtido para o NTT-TEOS.

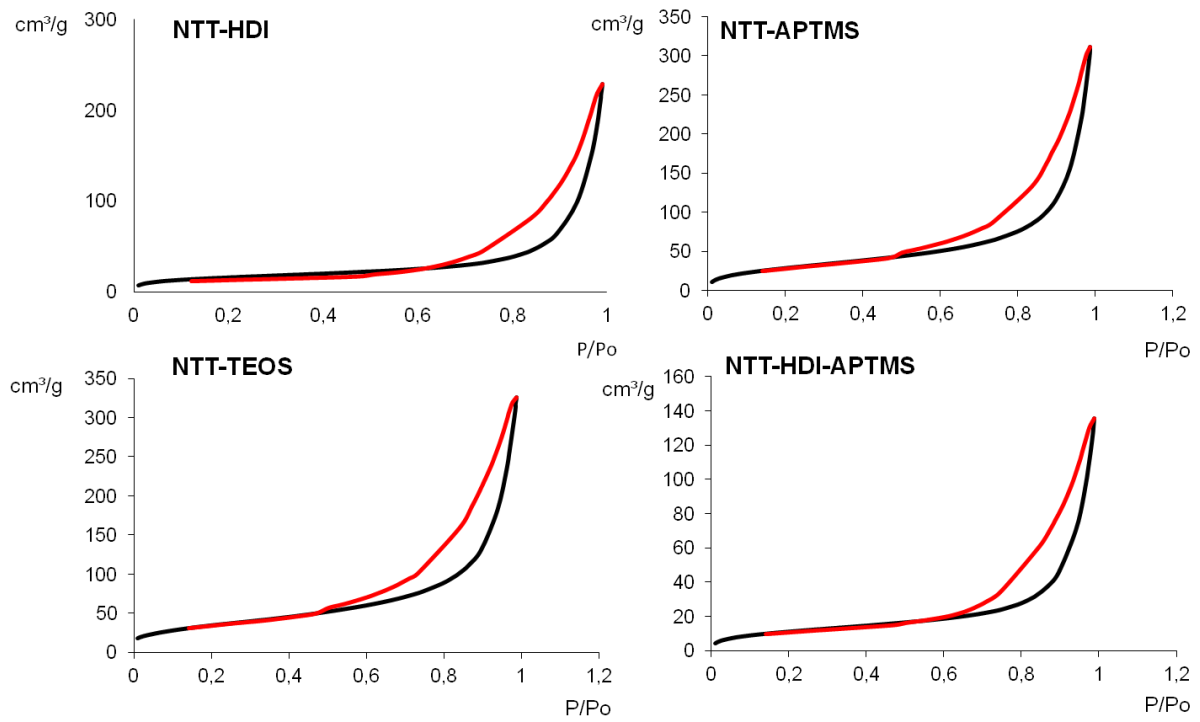


Anexo A4: Difratoograma obtido para o NTT-HDI-APTMS.

Anexo B: Curvas de adsorção-dessorção de N₂ das cargas utilizadas.

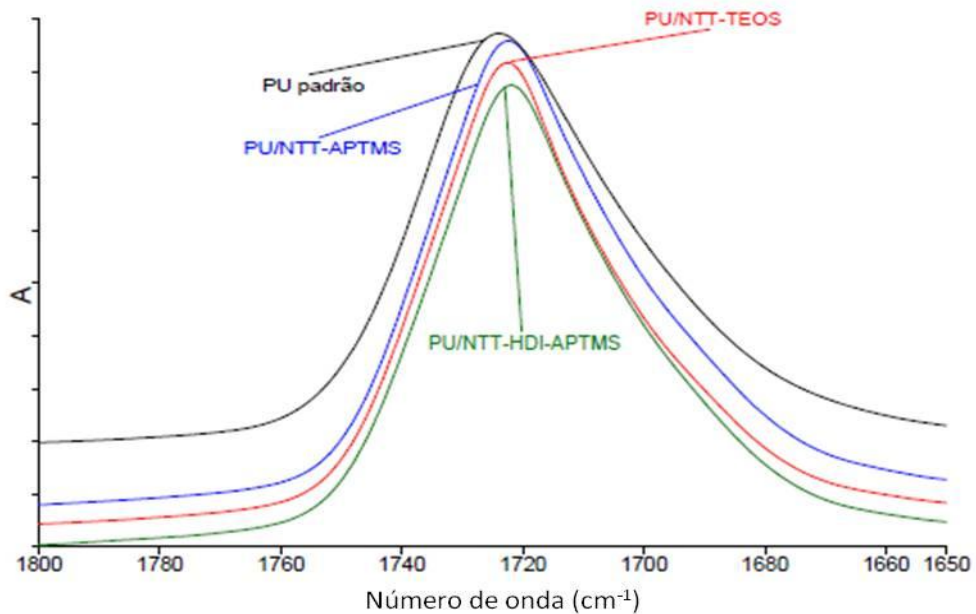


Anexo B1: Curvas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) de N₂ para o TiO₂ precursor e o NTT puro sintetizado.

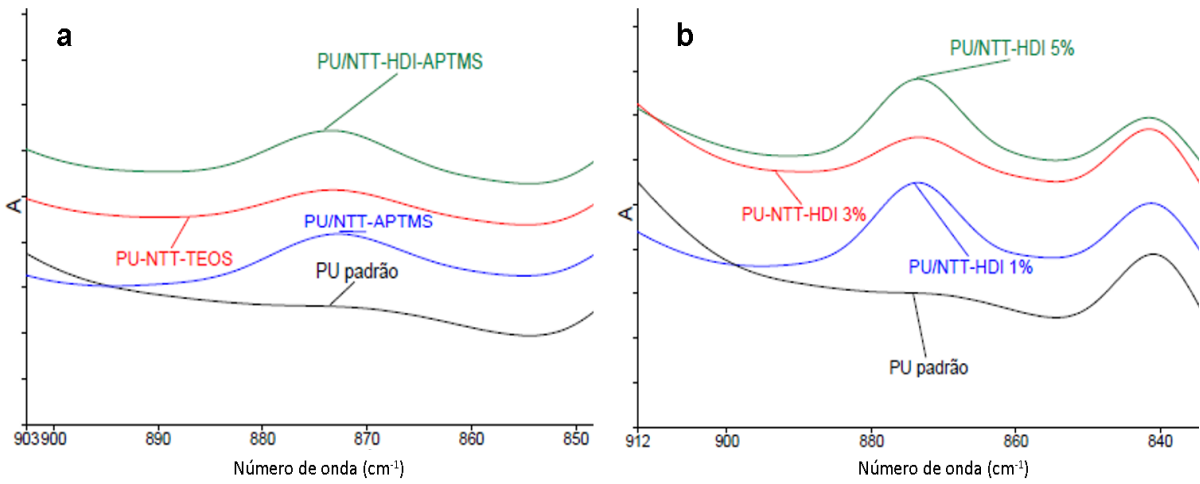


Anexo B2: Curvas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) de N_2 para os NTT funcionalizados.

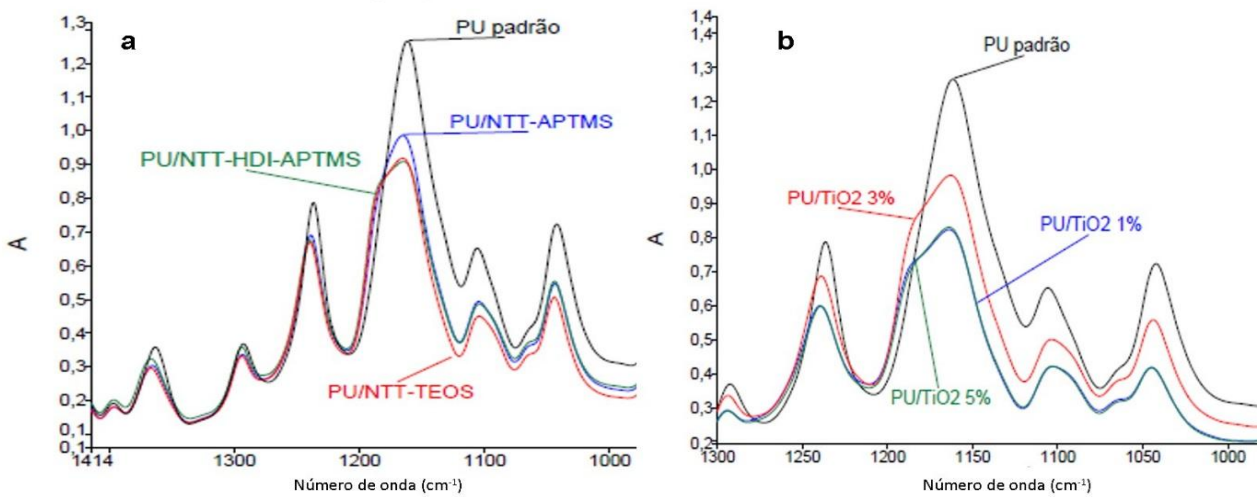
Anexo C: Espectros de FTIR do PU padrão e nanocompósitos.



Anexo A1: Espectro de FTIR para a região de absorção da banda em 1725cm^{-1} para os nanocompósitos PU/NTT-APTMS, PU/NTT-TEOS e PU/NTT-HDI-APTMS.

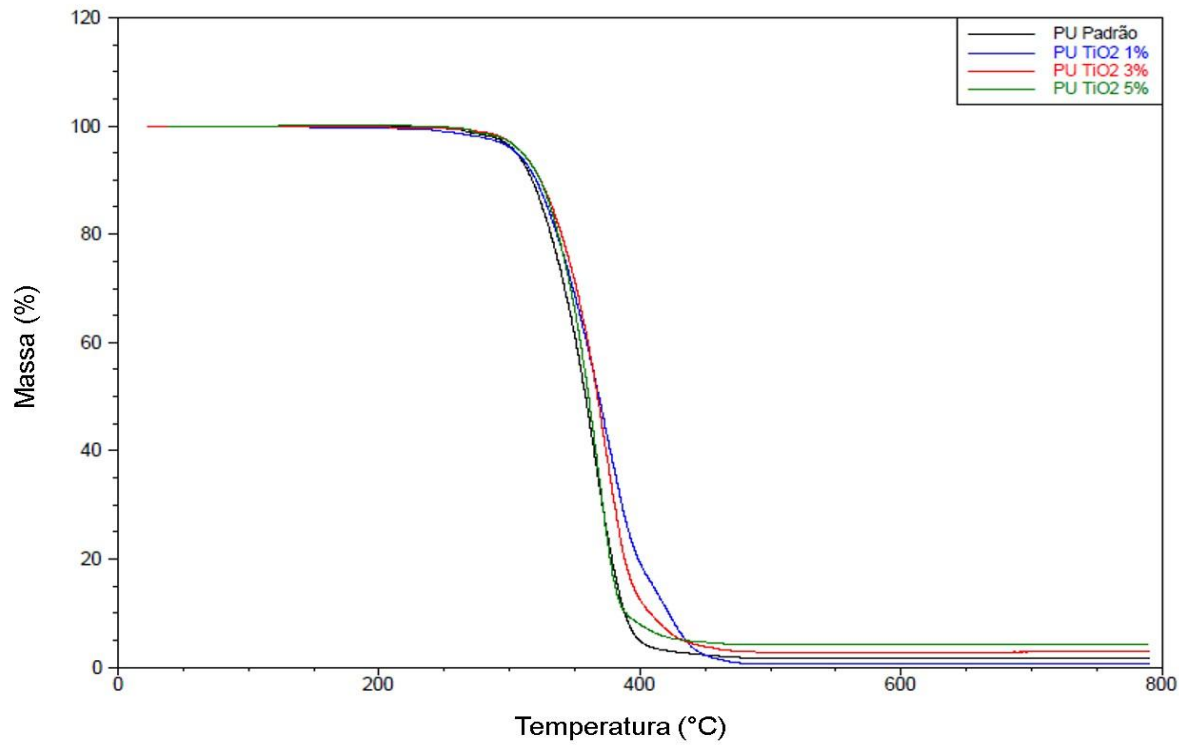


Anexo A2: Espectro de FTIR para a região de absorção da banda em 870cm⁻¹ para os a) PU/NTTF e b) PU/NTT-HDI

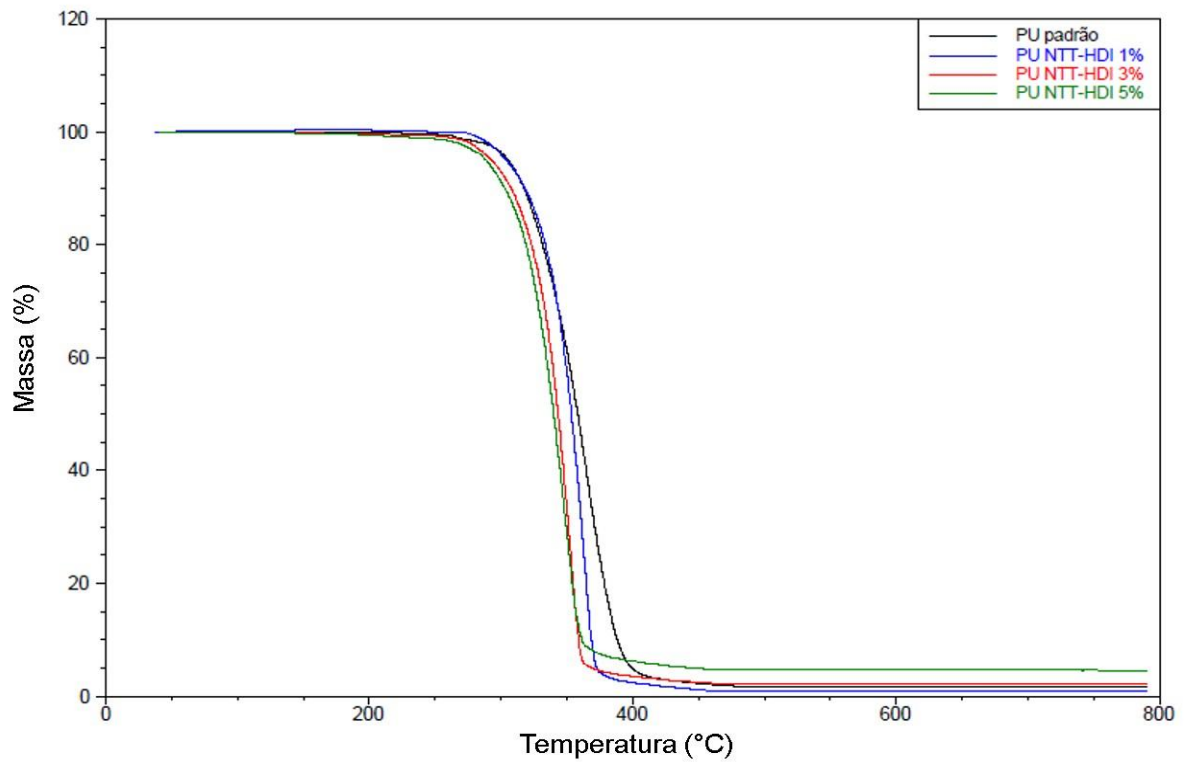


Anexo A3: Espectro de FTIR para a região de absorção da banda em 1160cm⁻¹ para os a) PU/NTTF e b) PU/TiO₂

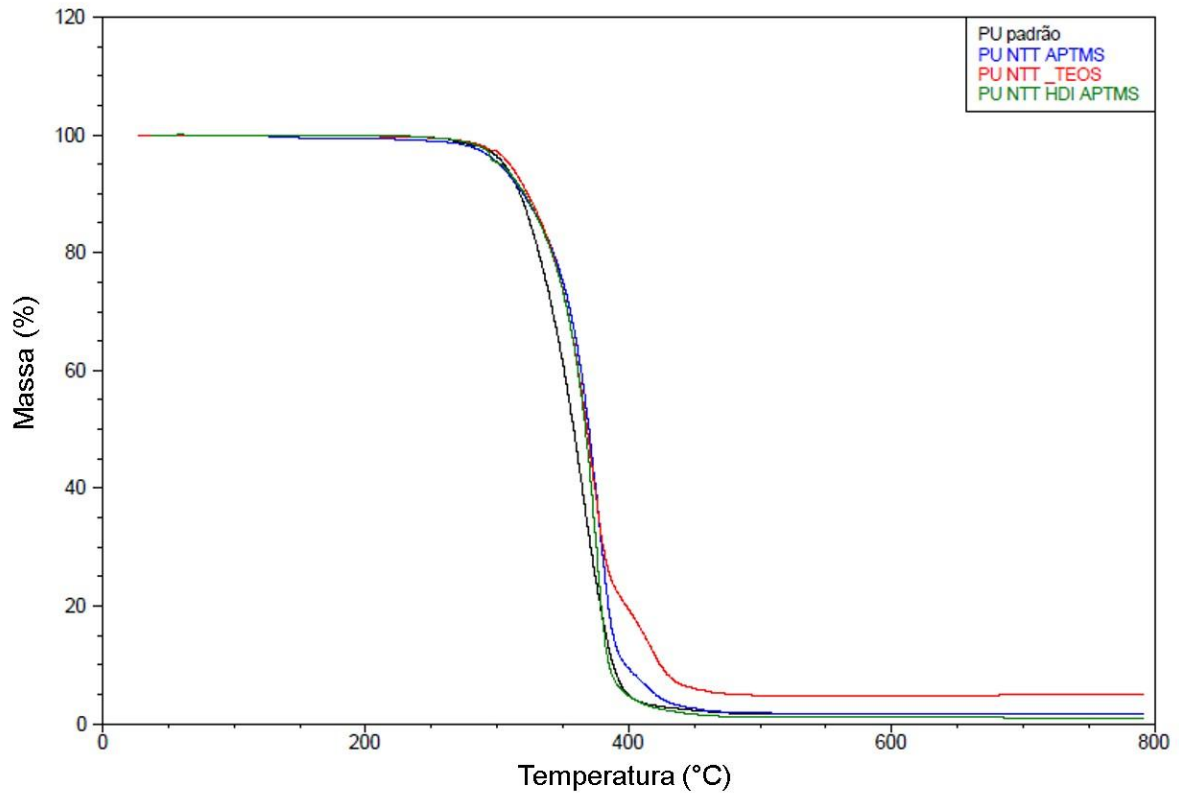
Anexo D: Curvas de degradação para o PU padrão e nanocompósitos sintetizados.



Anexo D1: Sobreposição das curvas degradação para o PU padrão e nanocompósitos PU/TiO₂.

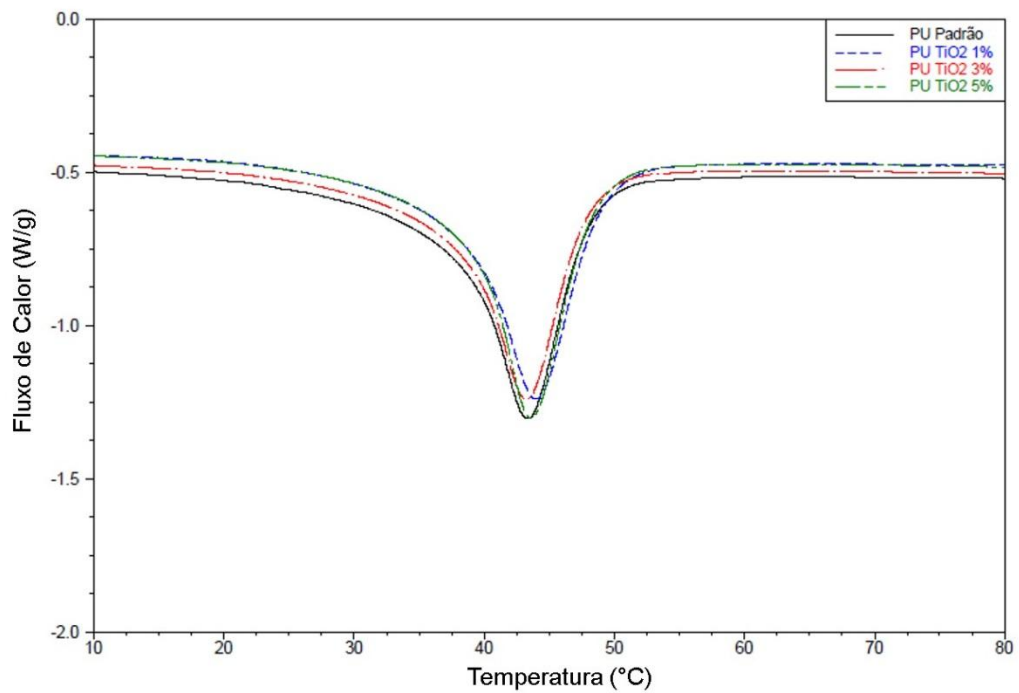


Anexo D2: Sobreposição das curvas degradação para o PU padrão e nanocompósitos PU/NTT-HDI.

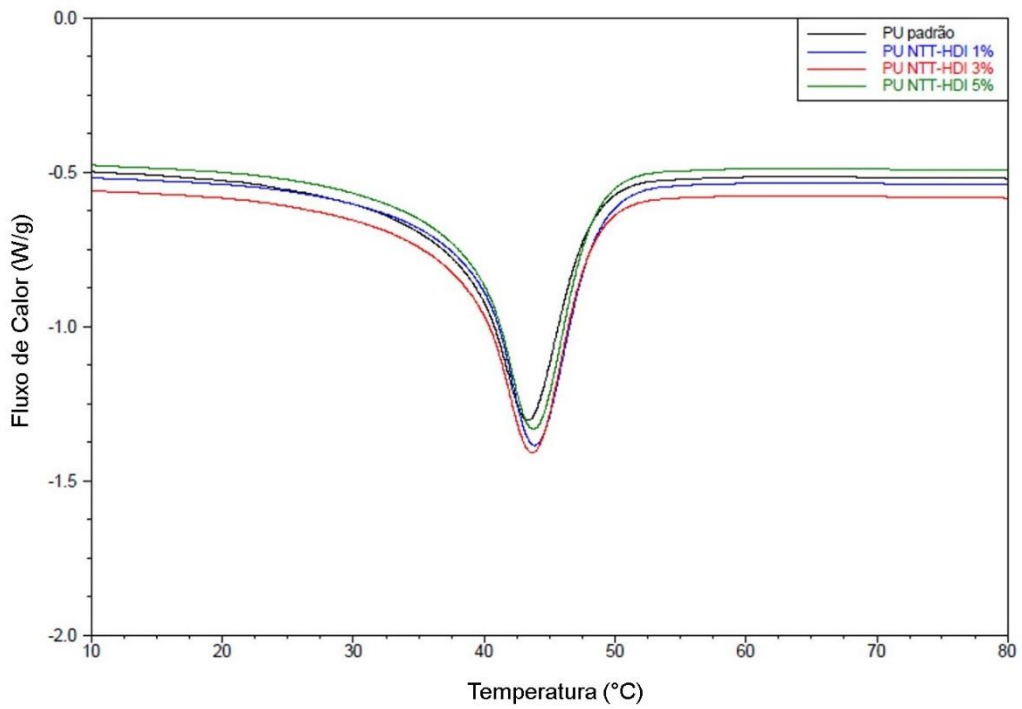


Anexo D3: Sobreposição das curvas degradação para o PU padrão e nanocompósitos PU/NTTF.

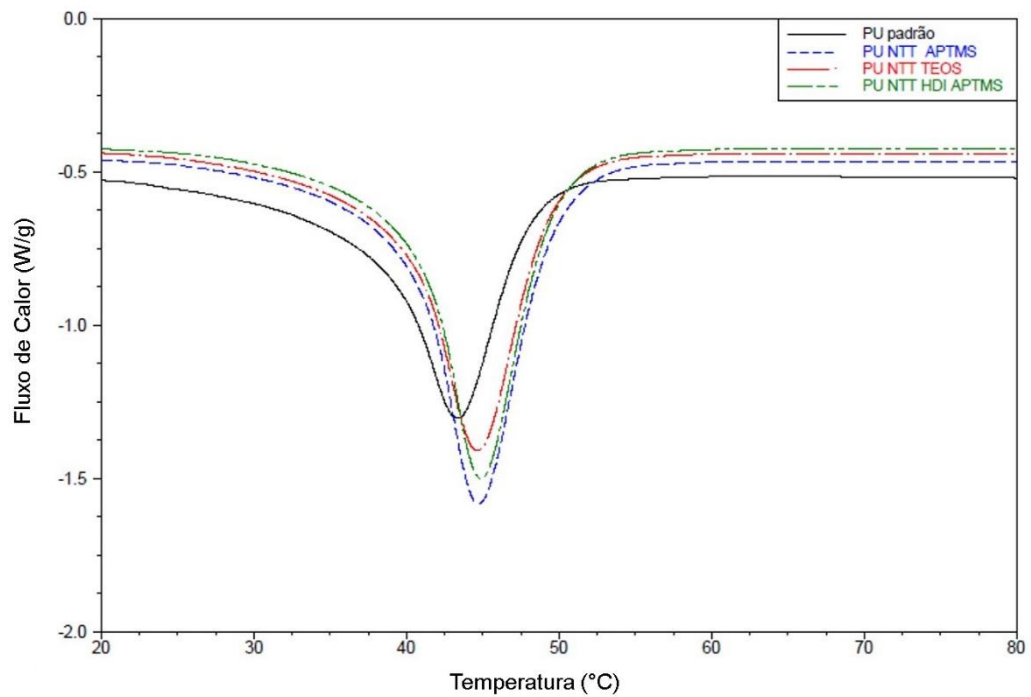
Anexo E: Curvas de DSC para as temperaturas de fusão e cristalização do PU padrão e nanocompósitos sintetizados.



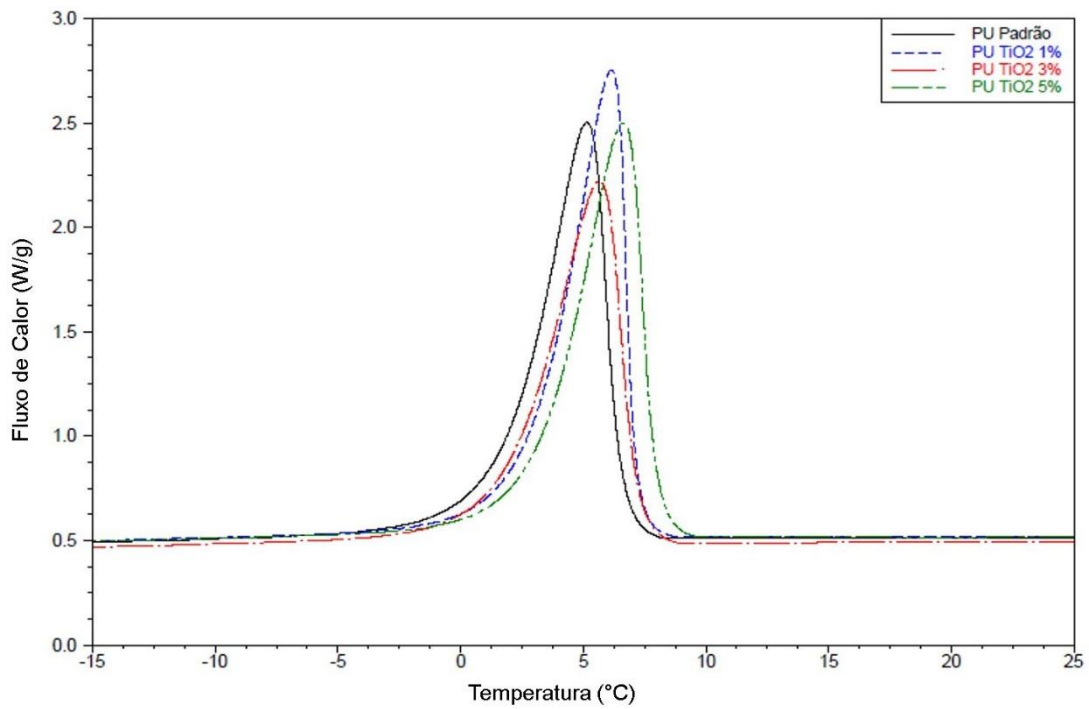
Anexo E1: Sobreposição das curvas de DSC para as temperaturas de fusão do PU padrão e nanocompósitos PU/TiO₂.



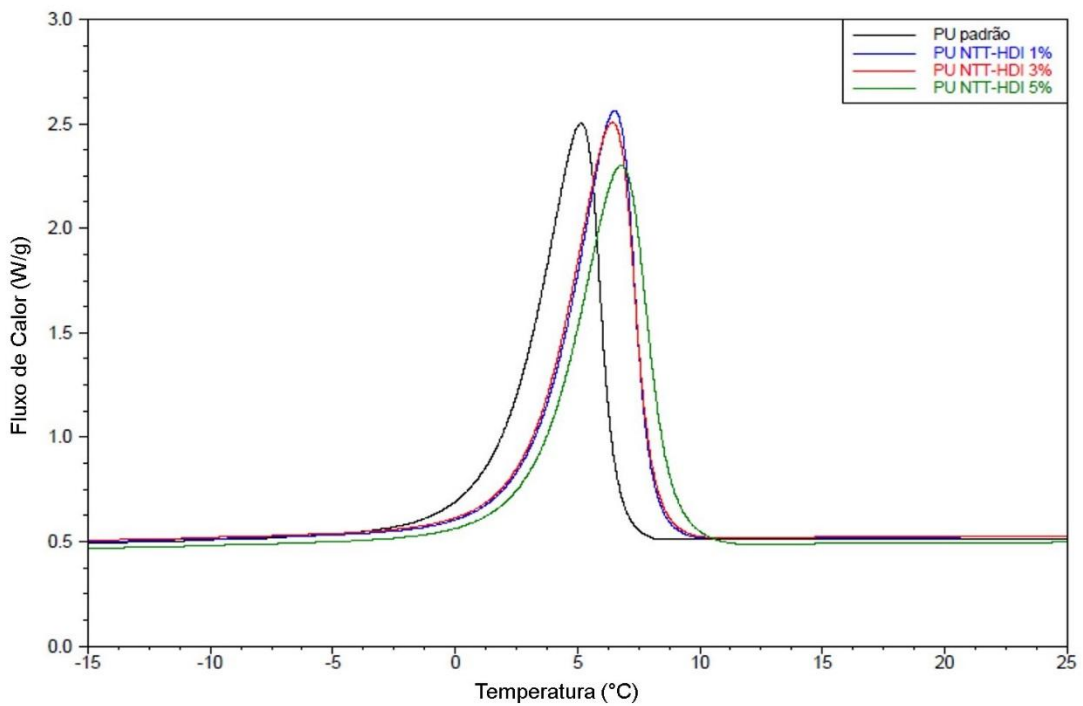
Anexo E2: Sobreposição das curvas de DSC para as temperaturas de fusão do PU padrão e nanocompósitos PU/NTT-HDI.



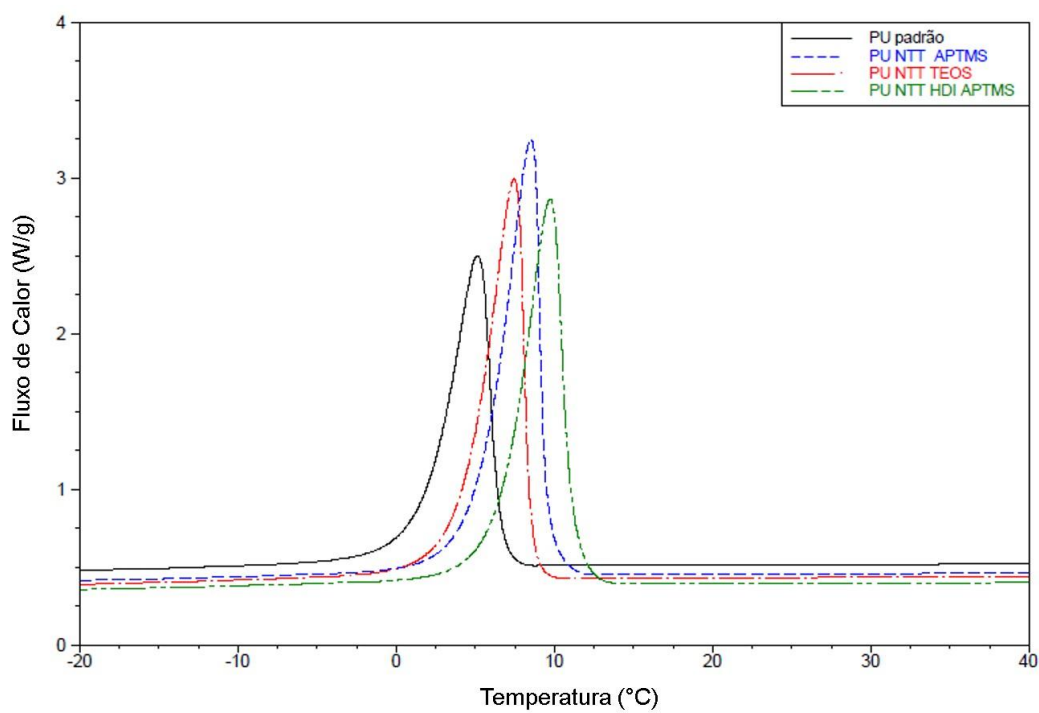
Anexo E3: Sobreposição das curvas de DSC para as temperaturas de fusão do PU padrão e nanocompósitos PU/NTTF.



Anexo E4: Sobreposição das curvas de DSC para as temperaturas de cristalização do PU padrão e nanocompósitos PU/TiO₂.



Anexo E5: Sobreposição das curvas de DSC para as temperaturas de cristalização do PU padrão e nanocompósitos PU/NTT-HDI.



Anexo E6: Sobreposição das curvas de DSC para as temperaturas de cristalização do PU padrão e nanocompósitos PU/NTTF.