



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Compósitos nanoestruturados de poliamida 11 - estudo dos efeitos da
incorporação de nanotubos de haloisita funcionalizados e da reciclabilidade
nas propriedades dos compósitos**

DANAE LOPES FRANCISCO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Profa. Dra. Esperidiana A. B. Moura
Coorientador:
Prof. Dr. Ademar B. Lugão**

**São Paulo
2021**



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Compósitos nanoestruturados de poliamida 11 - estudo dos efeitos da
incorporação de nanotubos de haloisita funcionalizados e da reciclabilidade
nas propriedades dos compósitos**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

DANAE LOPES FRANCISCO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Profa. Dra. Esperidiana A. B. Moura

Coorientador:

Prof. Dr. Ademar B. Lugão

**São Paulo
2021**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

FRANCISCO, D. **Compósitos nanoestruturados de poliamida 11 - estudo dos efeitos da incorporação de nanotubos de haloisita funcionalizados e da reciclabilidade nas propriedades dos compósitos**. 2021. 196 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Lopes Francisco, Danae

Compósitos nanoestruturados de poliamida 11 - estudo dos efeitos da incorporação de nanotubos de haloisita funcionalizados e da reciclabilidade nas propriedades dos compósitos / Danae Lopes Francisco; orientadora Esperidiana A. B. Moura; co-orientador Ademar B. Lugão. -- São Paulo, 2021.

196 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. poliamida 11. 2. haloisita. 3. funcionalização. 4. nanocompósitos. 5. reciclabilidade. I. A. B. Moura, Esperidiana, orient. II. B. Lugão, Ademar, co-orient. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Manuel (*in memoriam*) e Rosária, com todo meu amor e gratidão por tudo que fizeram por mim.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) pela oportunidade de realização deste trabalho.

À minha orientadora, Dra. Esperidiana A. B. Moura, pela oportunidade, orientação, apoio e por toda confiança depositada em mim.

Ao meu coorientador, Dr. Ademar B. Lugão, pela oportunidade de desenvolvimento.

Ao Sistema de Laboratórios em Nanotecnologia (SISNANO) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de pós-graduação.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) pela oportunidade de aprendizado e realização deste trabalho.

Às lideranças do Bionanomanufatura (BIONANO)/Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas (LPP) - IPT ao longo desses anos, nomeadamente, Wagner Aldeia, Adriano Oliveira, Kleber Guimarães e Natália Cerize, por permitir a utilização da infraestrutura e desenvolvimento do meu trabalho.

À equipe técnica do LPP que direta e indiretamente contribuiu para o desenvolvimento do meu trabalho. Em especial à Dra. Lucilene Paiva, Renato Gavioli, Dra. Daniela Ferreira, Denivaldo Mota e Douglas Santos pelas contribuições técnicas.

À equipe do Laboratório de estruturas leves (LEL) - IPT pelo auxílio nas caracterizações mecânicas, em especial ao Gibran Vasconcelos.

Ao meus pais pelo apoio, incentivo e amor incondicional, ao meu irmão, ao meu marido, pelo amor, carinho, apoio, paciência, e a toda a minha família.

Aos antigos, e novos amigos que fiz durante essa trajetória, que me apoiaram e encorajaram.

Enfim, a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram nessa caminhada.

“..., o cosmos é uma gigantesca massa de informação em potencial à espera de um observador inteligente o suficiente para extrair desse universo conhecimento e, em um mesmo sopro de intuição, conferir algum significado a toda essa vastidão cósmica.

Dar significado a tudo – criando conhecimento –, esse é o domínio no qual o Verdadeiro Criador de Tudo manifesta-se em seu esplendor. A produção permanente de conhecimento não só é vital para a nossa espécie se adaptar a um ambiente natural em constante fluxo, como também nos capacita a continuar a sorver ainda mais informação potencial da sopa cósmica que nos envolve”.

Miguel Nicolelis

RESUMO

FRANCISCO, D. ***Compósitos nanoestruturados de poliamida 11 - estudo dos efeitos da incorporação de nanotubos de haloisita funcionalizados e da reciclabilidade nas propriedades dos compósitos***. 2021. 196 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Os nanotubos de haloisita são cargas inorgânicas naturais, promissoras para aplicações em diferentes áreas. A haloisita (HNT) tem um teor relativamente baixo de grupos hidroxila em sua superfície, o que a torna relativamente hidrofóbica, no entanto, às vezes não é suficiente para garantir uma boa adesão interfacial em compósitos poliméricos, e um tratamento superficial adicional é necessário para melhorar sua compatibilidade com a matriz, maximizando as interações interfaciais. No presente trabalho, propõe-se desenvolver compósitos nanoestruturados de poliamida 11 (PA11) com haloisita pura e funcionalizada, por meio do processo de mistura no estado fundido, e estudar a reciclagem desses. O trabalho está dividido em duas principais etapas, a primeira trata-se do estudo da funcionalização da haloisita (funcionalização covalente e não covalente), e a segunda da incorporação de diferentes concentrações de haloisita pura e funcionalizada na matriz e sua reciclabilidade. Um conjunto de técnicas de caracterização foi realizado para avaliar as propriedades físico-químicas e os resultados apontam para uma modificação superficial da haloisita após a funcionalização. No que se refere aos nanocompósitos, observou-se um aumento de estabilidade térmica com adição de HNT pura e funcionalizada, e os aumentos na temperatura e na percentagem de cristalização revelam o seu papel como agente nucleante. Os nanocompósitos produzidos com HNT funcionalizada apresentaram um aumento no módulo de flexão (até 98 %), na tensão máxima de ruptura na tração (até 16 %), no módulo de elasticidade (até 200 %) e apresentaram um melhor desempenho ao impacto,

não sofrendo fratura para concentrações de até 6 % de carga. As imagens de microscopia eletrônica de varredura sugerem uma distribuição relativamente uniforme da HNT pura e funcionalizada na matriz polimérica. O reprocessamento da matriz de PA11 pura levou a um gradual aumento de sua rigidez, elevando o módulo de elasticidade, reduzindo a tensão máxima de ruptura e a resistência ao impacto. Nesse caso, a presença da HNT pura/funcionalizada na PA11 mostrou-se responsável por diminuir o aumento expressivo de rigidez da matriz gerado pelo reprocessamento.

Palavras chaves: poliamida 11, haloisita, funcionalização, nanocompósitos, reciclabilidade

ABSTRACT

FRANCISCO, D. ***Nanocomposites of polyamide 11 – effects of the functionalized halloysite nanotubes incorporation and recycling on the composite's properties***. 2021. 196 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Inorganic halloysite nanotube are a promising type of naturally occurring fillers with many important uses in different fields. Halloysite (HNT) has a relatively low content of hydroxyl groups on its surface, which makes it relatively hydrophobic, however, sometimes it is not enough to ensure a good interfacial adhesion in polymeric composites, and additional surface treatment is necessary to improve its compatibility with the matrix, maximizing the interfacial interactions. In the present work, it is proposed to develop nanostructured composites of polyamide11 (PA11) with pure and functionalized halloysite, through the melt processing and to study their recyclability. The work is divided into two main stages; the first is the study of halloysite functionalization (covalent and non-covalent functionalization) and the second is the incorporation at different concentrations of pristine and functionalized HNT in the matrix and its recyclability. A set of characterization techniques were performed to evaluate the physico-chemical properties and the results indicated a superficial modification of the halloysite upon functionalization. Regarding nanocomposites, there was an increase in thermal stability with the addition of pure and functionalized HNT, and the increase in both temperature and percentage of crystallization revealed its role as a nucleating agent. The HNT functionalized nanocomposites obtained showed an increase in the flexural modulus (up to 98 %), in the maximum tensile strength (up to 16 %), in the modulus of elasticity (up to 200 %) and show a better impact performance, not suffering fracture for concentration up to 6 % of the filler. The scanning electron microscopy images show a relatively uniform distribution of pure and functionalized HNT in the polymeric matrix. The reprocessing of the pure

PA11 matrix led to a gradual increase in its stiffness, increasing the Young's modulus, reducing the maximum tensile strength and resistance to impact. In this case, the presence of pure / functionalized HNT in PA11 was responsible for reducing the significant increase in matrix stiffness caused by reprocessing.

Key words: *polyamide 11, halloysite, functionalization, nanocomposites, recyclability*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação entre o número de publicações científicas por ano (a) e por país (b), desde 2009 até 2021, utilizando como palavras-chave “halloysite + polyamide matrix” na base de dados Scopus em “title+ abstract+ keywords” (03.04.2021).....	29
Figura 2. Síntese da poliamida 11.....	33
Figura 3. Representação de nanocargas: nanopartículas, nanotubos e nanocamadas.....	34
Figura 4. Nanotubos de haloisita: (a) microscopia eletrônica de transmissão (MET), (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
Figura 5. Esquemas representativos da estrutura dos nanotubos de haloisita	36
Figura 6. Esquema de uma molécula individual de um silano	40
Figura 7. Mecanismo de ação do agente de acoplamento silano	40
Figura 8. Esquema da orientação e cristalização dos nanocompósitos poliméricos de haloisita	45
Figura 9. Organograma dos materiais processados e reciclados	58
Figura 10. (a) Extrusora dupla rosca corrotante modelo AX16-DR; (b) Injetora de bancada Ray Ran/TSMP	58
Figura 11. Picnômetro de hélio	59
Figura 12. Analisador de tamanho de partícula e potencial zeta.....	61
Figura 13. Analisador de área superficial específica.....	62
Figura 14. Tensiômetro Dataphysics DCAT 11.....	63
Figura 15. Analisador térmico TG/DSC 1 Mettler, modelo Star e System.....	65
Figura 16. Célula calorimétrica Mettler modelo DSC822 ^e	66
Figura 17. Espectrômetro Thermo, modelo Nicolet 8700/6700.....	67
Figura 18. Ensaio de flexão no equipamento universal de ensaios Emic Linha DL	68
Figura 19. Ensaio de tração no equipamento universal de ensaios Emic Linha DL	69
Figura 20. (a) entalhador e (b) equipamento para ensaio de impacto.....	69
Figura 21. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de Alta Resolução com	

fonte de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG), marca FEI, modelo Quanta 3D.....	70
Figura 22. Teste de hidrofiliçidade comparativa com a haloisita pura: (a) haloisita funcionalizada com MAPTS - razão mássica etanol/água de 1:0,01; (b) haloisita funcionalizada com MAPTS - razão mássica de etanol/água de 1:1; (c) haloisita funcionalizada com EPB	76
Figura 23. Curvas termogravimétrica da haloisita e dos funcionalizantes MAPTS e EPB.....	79
Figura 24. Espectros de FTIR da haloisita pura e funcionalizada com MAPTS na razão mássica etanol:água 1:1	81
Figura 25. Espectros de ATR-FTIR da haloisita pura e funcionalizada com EPB	81
Figura 26. Micrografias obtidas por MEV e EDS da haloisita pura.....	83
Figura 27. Micrografia obtida por MEV e EDS da haloisita modificada com EPB (90HE).....	84
Figura 28. Micrografia obtida por MEV e EDS da haloisita modificada com MAPTS (50HM1:1).....	85
Figura 29. Temperaturas de degradação térmica correspondentes à perda de massa de: (a) 5 % ($T_{5\%}$) e (b) 90 % ($T_{90\%}$) dos nanocompósitos produzidos com haloisita pura e funcionalizada	87
Figura 30. Temperatura de fusão (T_f) e de cristalização (T_c) obtidas por DSC da PA11 processada e dos nanocompósitos	90
Figura 31. Cristalinidade (%) obtida por DSC da PA11 processada e dos nanocompósitos	91
Figura 32. Temperaturas de degradação térmica a 5 % e 90 % de perda de massa da matriz de PA11 reprocessada	93
Figura 33. Temperatura de fusão (T_f) e de cristalização (T_c) obtidas por DSC da matriz de PA11 reprocessada	94
Figura 34. Cristalinidade (%) obtida por DSC da matriz de PA11 reprocessada ..	95
Figura 35. Temperaturas de degradação térmica correspondentes à perda de massa de: (a) 5 % ($T_{5\%}$) e (b) 90 % ($T_{90\%}$) das múltiplas extrusões da matriz e dos nanocompósitos	97

Figura 36. Temperatura de fusão (Tf) e de cristalização (Tc) obtidas por DSC das múltiplas extrusões da matriz e dos nanocompósitos	100
Figura 37. Cristalinidade (%) obtida por DSC das múltiplas extrusões da matriz e dos nanocompósitos	100
Figura 38. Corpos de prova da matriz PA11 e PA11 (1E).....	102
Figura 39. Corpos de prova dos nanocompósitos de haloisita pura com as concentrações de 2 % (PA11/HNT 98/2), 6 % (PA11/HNT 94/6) e 10 % (PA11/HNT 90/10) de HNT, da esquerda para a direita, respectivamente.	103
Figura 40. Corpos de prova dos nanocompósitos de haloisita modificada com EPB (90HE) com as concentrações de 2 % (PA11/90HE 98/2), 6 % (PA11/90HE 94/6) e 10 % (PA11/90HE 90/10) de 90HE da esquerda para a direita, respectivamente	103
Figura 41. Corpos de prova dos nanocompósitos de haloisita modificada com MAPTS (50HM1:1) com as concentrações de 2 % (PA11/50HM1:1 98/2), 6 % (PA11/50HM1:1 94/6) e 10 % (PA11/50HM1:1 90/10) de 50HM1:1 da esquerda para a direita, respectivamente	104
Figura 42. Tensão máxima de flexão da matriz de PA 11 e dos nanocompósitos	105
Figura 43. Módulo de elasticidade de flexão da matriz de PA 11 e dos nanocompósitos	106
Figura 44. Resistência à tração na ruptura da PA11 e dos nanocompósitos.....	109
Figura 45. Alongamento na ruptura no ensaio de tração da PA11 e dos nanocompósitos	109
Figura 46. Módulo de elasticidade de tração da PA11 e dos nanocompósitos ...	110
Figura 47. Resistência ao impacto da PA11 e dos nanocompósitos.....	113
Figura 48. Corpos de prova da poliamida 11 (PA11) tal e qual, e submetida à uma (PA11(1E)), duas (PA11(2E)) e três extrusões (PA11(3E)), da esquerda para a direita, respectivamente.	114
Figura 49. Corpos de prova da amostra dos nanocompósitos de haloisita pura com a concentração de 2 % (PA11/HNT 98/2) e submetida à duas (PA11/HNT 98/2 (2E)) e três extrusões (PA11/HNT 98/2 (3E)), da esquerda para direita,	

respectivamente.....	115
Figura 50. Corpos de prova dos nanocompósitos de haloisita modificada com EPB (90HE) com a concentração de 2 % (PA11/90HE 98/2) e submetida à duas (PA11/90HE 98/2 (2E)) e três extrusões (PA11/90HE 98/2 (3E)), da esquerda para direita, respectivamente	115
Figura 51. Corpos de prova dos nanocompósitos de haloisita modificada com MAPTS (50HM1:1) com a concentração de 2 % (PA11/50HM1:1 98/2) e submetida à duas (PA11/50HM1:1 98/2 (2E)) e três extrusões (PA11/50HM1:1 98/2 (3E)), da esquerda para direita, respectivamente	116
Figura 52. Tensão máxima de flexão da matriz de PA11 reprocessada	118
Figura 53. Módulo de elasticidade de flexão da matriz de PA11 reprocessada ..	118
Figura 54. Tensão máxima de flexão das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos	120
Figura 55. Módulo de elasticidade de flexão das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.....	120
Figura 56. Resistência à tração na ruptura da matriz de PA11 reprocessada	122
Figura 57. Alongamento na ruptura do ensaio de tração da matriz de PA11 reprocessada	122
Figura 58. Módulo de elasticidade de tração da matriz de PA11 reprocessada .	123
Figura 59. Resistência à tração na ruptura das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.....	125
Figura 60. Alongamento na ruptura no ensaio de tração das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.....	125
Figura 61. Módulo de elasticidade de tração das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.....	126
Figura 62. Resistência ao impacto da matriz de PA11 reprocessada	128
Figura 63. Resistência ao impacto das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.	130
Figura 64. Micrografias obtidas por MEV-FEG da matriz de PA11	133
Figura 65. Micrografias obtidas por MEV-FEG da PA11 reprocessada: 1 extrusão, 2 extrusões e 3 extrusões da esquerda para direita, respectivamente.	134

Figura 66. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita pura: 2 %, 6 % e 10 % de HNT da esquerda para a direita, respectivamente.....	135
Figura 67. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita pura (2% de HNT) reprocessados: 1 extrusão, 2 extrusões e 3 extrusões da esquerda para direita, respectivamente.	136
Figura 68. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita funcionalizada com EPB: 2 %, 6 % e 10 % de 90HE da esquerda para direita, respectivamente.	137
Figura 69. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita funcionalizada com EPB (2 % de 90HE) reprocessados: 1 extrusão, 2 extrusões e 3 extrusões da esquerda para direita, respectivamente.	138
Figura 70. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita funcionalizada com MAPTS: 2 %, 6 % e 10 % de 50HM1:1 da esquerda para direita, respectivamente.	139
Figura 71. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita funcionalizada com MAPTS (2 % de 50HM1:1) reprocessados: 1 extrusão, 2 extrusões e 3 extrusões da esquerda para direita, respectivamente.	140
Figura 72. Curva de potencial zeta (triplicata) da haloisita e das amostras funcionalizadas com MAPTS (a) razão mássica etanol/água de 1:0,01; (b) razão mássica de etanol/água de 1:1 e (c) com EPB.	154
Figura 73. Isotermas de adsorção: (a) haloisita funcionalizada com MAPTS - razão mássica etanol/água de 1:0,01, (b) haloisita funcionalizada com MAPTS - razão mássica de etanol/água de 1:1 e (c) haloisita funcionalizada com EPB ...	156
Figura 74. Curvas do ensaio de tensiometria para a amostra de haloisita pura e funcionalizada com o EPB, da esquerda pra direita: HNT, 99,75HE, 95HE e 90HE, e de cima para baixo os solventes utilizados, n-hexano, água, etanol e etilenoglicol	159
Figura 75. Curvas do ensaio de tensiometria para a amostra de haloisita funcionalizada com o MAPTS - razão mássica etanol/água de 1:0,01, da esquerda	

pra direita: 75HM, 50HM, 25HM e 10HM, e de cima para baixo os solventes utilizados, n-hexano, água, etanol e etilenoglicol.....	160
Figura 76. Curvas do ensaio de tensiometria para a amostra de haloisita funcionalizada com o MAPTS - razão mássica de etanol/água de 1:1, da esquerda pra direita: 75HM1:1, 50HM1:1, 25HM1:1 e 10HM1:1 e de cima para baixo os solventes utilizados, n-hexano, água, etanol e etilenoglicol.....	161
Figura 77. Curvas termogravimétricas (duplicata) da haloisita pura e funcionalizada com EPB	162
Figura 78. Curvas termogravimétricas (duplicata) da haloisita pura e funcionalizada com MAPTS (a) razão mássica etanol/água 1:0,01 e (b) razão mássica etanol/água 1:1	163
Figura 79. Espectros de FTIR do funcionalizante MAPTS, da haloisita pura e funcionalizada com MAPTS na razão mássica etanol/água 1:0,01 (a) e na razão mássica etanol/água 1:1 (b), ambos obtidos por ATR	164
Figura 80. Espectros de FTIR da haloisita funcionalizada com: (a) MAPTS na razão mássica etanol:água 1:0,01, (b) MAPTS na razão mássica etanol:água 1:1	165
Figura 81. Curvas termogravimétricas da matriz de poliamida 11 reprocessada	166
Figura 82 - Curvas termogravimétricas dos nanocompósitos	166
Figura 83. Curvas termogravimétricas dos nanocompósitos reprocessados	167
Figura 84. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão da matriz de PA11 reprocessada	168
Figura 85. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos com haloisita pura.....	169
Figura 86. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos de HNT modificada com EPB.	170
Figura 87. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos de haloisita modificada com MAPTS. .	171
Figura 88. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos de haloisita pura reprocessados	172
Figura 89. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização	

e (b) pico de fusão dos nanocompósitos de haloisita modificada com EPB reprocessados.....	173
Figura 90 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos reprocessados de HNT modificada com MAPTS.....	174
Figura 91. Resistência à flexão da matriz de PA11.....	175
Figura 92. Resistência à flexão da PA11 (1E).....	175
Figura 93. Resistência à flexão da PA11 (2E).....	176
Figura 94. Resistência à flexão da PA11 (3E).....	176
Figura 95. Resistência à flexão da PA11/HNT 98/2.....	177
Figura 96. Resistência à flexão da PA11/HNT 94/6.....	177
Figura 97. Resistência à flexão da PA11/HNT 90/10.....	178
Figura 98. Resistência à flexão da PA11/HNT 98/2 (2E).....	179
Figura 99. Resistência à flexão da PA11/HNT 98/2 (3E).....	179
Figura 100. Resistência à flexão da PA11/90HE 98/2.....	180
Figura 101. Resistência à flexão da PA11/90HE 94/6.....	180
Figura 102. Resistência à flexão da PA11/90HE 90/10.....	181
Figura 103. Resistência à flexão da PA11/90HE 98/2 (2E).....	182
Figura 104. Resistência à flexão da PA11/90HE 98/2 (3E).....	182
Figura 105. Resistência à flexão da PA11/50HM1:1 98/2.....	183
Figura 106. Resistência à flexão da PA11/50HM1:1 94/6.....	183
Figura 107. Resistência à flexão da PA11/50HM1:1 90/10.....	184
Figura 108. Resistência à flexão da PA11/50HM1:1 98/2 (2E).....	185
Figura 109. Resistência à flexão da PA11/50HM1:1 98/2.....	185
Figura 110. Resistência à tração da matriz PA11.....	186
Figura 111. Resistência à tração da PA11 (1E).....	186
Figura 112. Resistência à tração da PA11 (2E).....	187
Figura 113. Resistência à tração da PA11 (3E).....	187
Figura 114. Resistência à tração da PA11/HNT 98/2.....	188
Figura 115. Resistência à tração da PA11/HNT 94/6.....	188
Figura 116. Resistência à tração da PA11/HNT 90/10.....	189

Figura 117. Resistência à tração da PA11/HNT 98/2 (2E).....	190
Figura 118. Resistência à tração da PA11/HNT 98/2 (3E).....	190
Figura 119. Resistência à tração da PA11/90HE 98/2	191
Figura 120. Resistência à tração da PA11/90HE 94/6	191
Figura 121. Resistência à tração das amostras de PA11/90HE 90/10.....	192
Figura 122. Resistência à tração da PA11/90HE 98/2 (2E)	193
Figura 123. Resistência à tração da PA11/90HE 98/2 (3E)	193
Figura 124. Resistência à tração da PA11/50HM1:1 98/2	194
Figura 125. Resistência à tração da PA11/50HM1:1 94/6	194
Figura 126. Resistência à tração da PA11/50HM1:1 90/10	195
Figura 127. Resistência à tração da PA11/50HM1:1 98/2 (2E)	196
Figura 128. Resistência à tração da PA11/50HM1:1 98/2 (3E).....	196

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características da poliamida 11	32
Tabela 2. Valores típicos para as principais características da haloisita.....	37
Tabela 3. Silanos utilizados para funcionalização covalente da haloisita	41
Tabela 4. Funcionalizantes utilizados para funcionalização não covalente da haloisita.....	42
Tabela 5. Nanocompósitos poliméricos carregados com nanotubos de haloisita .	48
Tabela 6. Funcionalização covalente da haloisita (HNT) com 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato) (MAPTS).....	55
Tabela 7. Funcionalização não covalente da haloisita (HNT) com 4,4'-bis(2-benzoxazolil) estilbeno (EPB)	56
Tabela 8. Poliamida 11 e seus nanocompósitos com haloisita (HNT) pura e funcionalizada com 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato) (MAPTS) e 4,4'-bis(2-benzoxazolil) estilbeno (EPB)	57
Tabela 9. Tensão superficial dos solventes utilizados	64
Tabela 10. Classificação dos quatro tipos de falha segundo a norma ASTM D256 10	70
Tabela 11. Densidade da haloisita pura e funcionalizada	72
Tabela 12. Diâmetro hidrodinâmico médio, índice de polidispersividade e potencial zeta da haloisita pura e funcionalizada	73
Tabela 13. Resultados obtidos pelo método de BET da haloisita pura e funcionalizada	74
Tabela 14. Resultados do ensaio de tensiometria da haloisita pura e funcionalizada	77
Tabela 15. Análise termogravimétrica da haloisita pura e dos agentes de acoplamento.....	79
Tabela 16. Resultados da análise termogravimétrica da haloisita pura e funcionalizada	80
Tabela 17. Resultados da análise termogravimétrica: temperaturas de degradação térmica a 5 % (T _{5%}), 10 % (T _{10%}), 50 % (T _{50%}) e 90 % (T _{90%}) de perda de massa e residual da PA11 e dos nanocompósitos	86
Tabela 18. Resultados obtidos por DSC: entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T _f), temperatura de cristalização (T _c) e cristalinidade da PA11 e dos	

nanocompósitos	90
Tabela 19. Resultados da análise termogravimétrica: temperaturas de degradação térmica a 5 % ($T_{5\%}$), 10 % ($T_{10\%}$), 50 % ($T_{50\%}$) e 90 % ($T_{90\%}$) de perda de massa e residual da matriz de PA11 reprocessada	92
Tabela 20. Resultados obtidos por DSC: entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c) e cristalinidade da matriz de PA11 reprocessada	94
Tabela 21. Resultados da análise termogravimétrica: temperaturas de degradação térmica a 5 % ($T_{5\%}$), 10 % ($T_{10\%}$), 50 % ($T_{50\%}$) e 90 % ($T_{90\%}$) de perda de massa e residual das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos	96
Tabela 22. Resultados obtidos por DSC: entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c) e cristalinidade das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos	99
Tabela 23. Resultados do ensaio de flexão: tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}xima}$) e módulo de elasticidade (E) da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.	105
Tabela 24. Resultados do ensaio de tração: resistência à tração na ruptura ($\sigma_{ruptura}$), alongamento na ruptura ($\epsilon_{ruptura}$) e módulo de elasticidade (E) da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.....	108
Tabela 25. Resultados do ensaio de resistência ao impacto e tipo de fratura da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.....	112
Tabela 26. Resultados do ensaio de resistência à flexão: tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}xima}$) e módulo de elasticidade (E) dos reprocessamentos da PA11	117
Tabela 27. Resultados do ensaio de flexão: tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}xima}$) e módulo de elasticidade (E) das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos	119
Tabela 28. Resultados do ensaio de tração: resistência à tração na ruptura ($\sigma_{ruptura}$), alongamento na ruptura ($\epsilon_{ruptura}$) e módulo de elasticidade (E) da matriz de PA11 reprocessada.....	122
Tabela 29. Resultados do ensaio de tração: resistência à tração na ruptura ($\sigma_{ruptura}$), alongamento na ruptura ($\epsilon_{ruptura}$) e módulo de elasticidade (E) das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos	124
Tabela 30. Resultados do ensaio de impacto e tipo de fratura da matriz de PA11 reprocessada	128
Tabela 31. Resultados do ensaio de impacto e tipo de fratura das múltiplas	

extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos	129
Tabela 32. Densidade da pura e funcionalizada	153
Tabela 33. Diâmetro hidrodinâmico médio, índice de polidispersividade e potencial zeta da haloisita pura e funcionalizada	155
Tabela 34. Resultados obtidos pelo método de BET da haloisita pura e funcionalizada	156
Tabela 35. Resultados do ensaio de tensiometria da haloisita pura e funcionalizada	158
Tabela 36. Resultados da análise termogravimétrica da haloisita pura e funcionalizada	162

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Objetivos.....	25
1.2 Aspecto de originalidade.....	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 Nanocompósitos	27
2.1.1 Poliamidas.....	30
2.1.2 Nanocargas.....	33
2.1.3 Interação interfacial.....	38
2.2 Processamentos de nanocompósitos poliméricos de haloisita	42
2.3 Nanocompósitos de poliamida/haloisita e reciclabilidade	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 Materiais	54
3.2 Metodologia	55
3.2.1. Funcionalização dos nanotubos de haloisita (HNT).....	55
3.2.2 Preparação dos nanocompósitos.....	56
3.2.3. Técnicas de caracterização da haloisita pura e funcionalizada, da matriz e dos nanocompósitos.....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 Caracterização dos nanotubos funcionalizados de haloisita	72
4.1.1 Densidade real	72
4.1.2 Tamanho de partícula e potencial zeta	73
4.1.3 Área superficial específica	74
4.1.4 Hidrofilicidade.....	75
4.1.5 Ângulo de contato e energia de superfície	77
4.1.6 Termogravimetria	78
4.1.7 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	80
4.1.8 Microestrutura	82
4.2 Influência da adição de nanotubos de haloisita à matriz de PA 11.....	86
4.2.1 Propriedades térmicas: termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial.....	86
4.2.2 Propriedades mecânicas: tração, flexão e impacto Izod.....	102

4.2.3 Microestrutura.....	131
5 CONCLUSÃO	141
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144
APÊNDICE A - Densidade real	153
APÊNDICE B – DLS e Potencial zeta	154
APÊNDICE C - BET	156
APÊNDICE D - Tensiometria.....	158
APÊNDICE E – Análises térmicas	162
APÊNDICE F – FTIR	164
APÊNDICE G – TGA - matriz e nanocompósitos	166
APÊNDICE H – DSC - matriz e nanocompósitos	168
APÊNDICE I – Flexão - matriz e nanocompósitos	175
APÊNDICE J – Tração - matriz e nanocompósitos	186

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da produção e processamento de materiais impacta em um aumento constante na geração de resíduos e de produtos no ciclo de vida final. Estimativas mostram que em 2025 os rejeitos sólidos chegarão a mais de 2 bilhões de toneladas por ano, afirmando a necessidade de processos efetivos de reciclagem e reuso (HOORNWEG e PERINAZ, 2012). A nanotecnologia pode afetar o setor de reciclagem nas seguintes categorias: reciclagem de nanomateriais, reciclagem de resíduos sólidos gerados a partir de nanoprocessos e utilização dessa tecnologia para implementação de processos de reciclagem já existentes, de modo a reduzir a quantidade de resíduos gerados (6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECYCLING, 2017).

Apesar dos nanocompósitos ainda não conseguirem ser inseridos nos dominantes mercados de grande volume, estimativas de longo prazo preveem que estes possam contribuir com nove bilhões de dólares em receitas no ano de 2025 (PFAENDNER, 2010). O crescimento no volume de produção de nanocompósitos levanta questões relacionadas a aspectos ambientais e de sustentabilidade na produção desses novos materiais, a fim de atender novos sistemas de gestão de qualidade, legislações e regulamentações de um mercado cada vez mais exigente. Esforços devem ser feitos de modo a viabilizar tecnologias de reciclagem contribuindo para o desenvolvimento sustentável da indústria de nanocompósitos (YANG et al., 2012; LA MANTIA; MISTRETTA; MORREALE, 2014).

O estudo sobre nanocompósitos vem crescendo exponencialmente nas últimas décadas, tendo como foco principal a relação estrutura - propriedades e desempenho (SILVESTRE; SILVESTRE; DE BRITO, 2016).

O argilomineral haloisita (HNT) é um nanotubo (1D) inorgânico natural de múltiplas paredes. Algumas das principais propriedades suscitam interesse para sua potencial aplicação em polímeros nanoestruturados de alto desempenho (LIU et al., 2014; ZHANG et al., 2016). Matrizes poliméricas como o polipropileno, poliamida, resinas epóxi e borracha vêm sendo estudadas com a introdução desse material (LECOUVET et al., 2011; WANG; HUANG, 2013; SAIF et al., 2016;

PARAN; NADERI; GHOREISHY, 2016). Em 2008 a NaturalNano Inc. passou a produzir em escala piloto nanocompósitos de polipropileno com a adição de 5 % a 13 % em massa de haloisita funcionalizada (DU; GUO; JIA, 2010).

Quando comparadas com outras nanocargas, como a montmorilonita e os nanotubos de carbono, a haloisita mostra-se vantajosa por ser mais facilmente dispersa na matriz polimérica, devido à baixa densidade de grupos hidroxila na sua superfície externa e por apresentar limitada área de contato intertubular. Por vezes, não é suficiente para garantir boa adesão interfacial em sistemas compósitos, sendo necessário um tratamento superficial na HNT para melhorar sua compatibilidade com as matrizes poliméricas, maximizando as interações interfaciais (DU et al., 2010; LIU et al., 2014).

A poliamida mais comumente produzida e estudada em nanocompósitos poliméricos é a poliamida 6 (FRANCISCO; PAIVA; ALDEIA, 2019). No caso específico da poliamida 11 (nylon 11, PA 11 ou Rilsan[®]), essa não é bem documentada na literatura (PRASHANTHA; LACRAMPE; KRAWCZAK, 2013). Essa poliamida alifática é um interessante polímero de engenharia, produzido a partir de um recurso renovável (óleo de rícino/mamona) e aplicado no importante setor automobilístico e de extração de petróleo *offshore* (APGAR, 1999; HAO et al., 2015; ROGALSKY et al., 2016).

Alguns poucos trabalhos têm estudado a incorporação de HNT na matriz de poliamida 11 (PA11) (ZHANG et al., 2013; K; M.-F; P., 2013; PRASHANTHA; LACRAMPE; KRAWCZAK, 2013; HAO et al., 2015; SAHNOUNE et al., 2018), mas raros estudos apresentam a incorporação de HNT funcionalizada em matriz de PA11 (SAHNOUNE et al., 2017).

Com relação à reciclabilidade de nanocompósitos de poliamida, também são poucos estudos que abordam esta questão, dentre estes, a poliamida 6 também se destaca (RUSSO et al., 2007; GOITISOLO; EGUIAZÁBAL; NAZÁBAL, 2008; ABDEL GAWAD; ESAWI; RAMADAN, 2010). E com relação à reciclagem de nanocompósitos de poliamida 11, não foram encontrados estudos na literatura.

1.1 Objetivos

O presente trabalho intitulado “Compósitos nanoestruturados de poliamida 11 – estudo dos efeitos da incorporação de nanotubos de haloisita funcionalizados e da reciclabilidade nas propriedades dos compósitos” tem como principais objetivos:

- Desenvolver compósitos nanoestruturados com propriedades diferenciadas, adequadas para aplicações de alto desempenho, baseados em matriz de poliamida 11 (PA11) com nanotubos de haloisita (HNTs) não funcionalizados e funcionalizados, por meio do processo de mistura no estado fundido (extrusão);
- Estudar a reciclagem da matriz e dos nanocompósitos de poliamida 11 e nanotubos de haloisita funcionalizados e não funcionalizados, por meio de múltiplas extrusões.

Os objetivos específicos são:

- Estudar a funcionalização dos nanotubos de haloisita através de uma funcionalização covalente com o silano 3-(trimetoxisilil) propil metracrilato (MAPTS) e outra não covalente com o (4-4’bis-benzoxazolil- 2) estilbeno (EPB). A funcionalização visa modificar a superfície da haloisita de forma a melhorar a compatibilidade entre essa e a matriz de PA11;
- Desenvolver metodologias de incorporação eficiente de concentrações variadas de nanotubos de haloisita funcionalizados e não funcionalizados na matriz de poliamida 11, visando à obtenção de materiais compósitos nanoestruturados para aplicações de alto desempenho;
- Avaliar o desempenho dos funcionalizantes propostos na compatibilização dos nanotubos de haloisita com a matriz de poliamida 11 e o impacto nas propriedades finais dos compósitos nanoestruturados.
- Avaliar o efeito da processabilidade na interação do sistema PA11-funcionalizantes - HNTs, nas propriedades, e na microestrutura dos nanocompósitos com relação a dispersão dos nanotubos funcionalizados.

1.2 Aspecto de originalidade

Apesar da literatura apresentar vários estudos referentes à funcionalização dos nanotubos de haloisita, ainda é escasso o número de estudos que visam sua incorporação em matrizes poliméricas, no caso de matrizes de poliamida o número é menor ainda, sendo a PA6 a matriz mais reportada. No caso da poliamida 11, objeto deste trabalho, foi encontrado apenas um trabalho sobre a incorporação de haloisita funcionalizada. Neste trabalho, SAHNOUNE et al. (2017) estudou funcionalizantes diferentes dos propostos neste trabalho, além disso, são incorporados em uma blenda contendo poliamida 11.

Nanocompósitos de PA11/HNTs (funcionalizada e não funcionalizada) ainda são pouco reportados na literatura, sendo essa matriz um interessante polímero de engenharia, produzido a partir de recurso renovável (óleo de rícino/mamona) e aplicado no importante setor automobilístico e de offshore de extração de petróleo.

Desta maneira, a originalidade deste trabalho está centrada no estudo da funcionalização da HNT com 4,4'-bis(2-benzoxazolil) estilbeno (EPB) e 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (MAPTS), e na sua incorporação na matriz de poliamida 11, com vista a obtenção de materiais compósitos nanoestruturados para aplicações de alto desempenho. Assim como, no estudo da reciclagem desses nanocompósitos, de modo a avaliar o efeito da reprocessabilidade no sistema PA11-funcionalizantes-HNTs. Nos levantamentos bibliográficos realizados não foram encontrados estudos sobre a incorporação desses funcionalizantes na poliamida 11, nem sobre a reciclabilidade deste tipo de nanocompósitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanocompósitos

No que se refere ao cenário dos materiais, o potencial da aplicação da nanotecnologia é imenso. A nanotecnologia abrange ciência, engenharia e tecnologia à nanoescala, sendo aplicada em praticamente todos os setores industriais e de serviço (BORSCHIVER et al., 2005; HOLDREN, 2015). A utilização e produção de materiais, dispositivos e equipamentos à escala nanométricas (1 nm – 100 nm) permite tirar partido de fenômenos singulares e propriedades únicas que ocorrem nessa escala (HOLDREN, 2015). Suas vastas aplicações requerem conhecimentos multidisciplinares baseados na física, química, biologia, computação, ciência e engenharia de materiais, entre outras.

Segundo o Commission Recommendation 2011/696/EU “nanomaterial significa um material natural, incidental, ou manufaturado contendo partículas em um estado não ligado (*unbound state*), ou como um agregado (*aggregate*), ou como um aglomerado (*agglomerate*), no qual em distribuição de tamanho (em número) 50 %, ou mais das partículas apresentam uma, ou mais dimensões externas na faixa de tamanho de 1 nm - 100 nm (LINSINGER; ROEBBEN; GILLILAND, 2012).

Os nanocompósitos são compósitos no qual pelo menos um dos componentes possui dimensões nanométricas. O principal objetivo na preparação de compósitos é atingir a combinação de propriedades de ambos os componentes. No caso específico dos nanocompósitos poliméricos de interface inorgânica/orgânica, esses representam uma classe de material com propriedades intermediárias entre o polímero orgânico que é a matriz (fase contínua) e a nanocargas inorgânica que é a fase dispersa (não contínua) (KUMUDINIE, 2001; ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004; JOSÉ, 2005; HÁRI; PUKÁNSZKY, 2011)

O estudo sobre nanocompósitos vem crescendo exponencialmente nas últimas décadas, tendo como foco principal a relação estrutura - propriedades e

desempenho (SILVESTRE; SILVESTRE; DE BRITO, 2016). A vantagem das dimensões nanoscópicas e da elevada razão de aspecto das nanopartículas resultam em seis características que distinguem os nanocompósitos dos convencionais microcompósitos, tais como, distâncias curtas entre partículas (10 nm a 50 nm), elevada área interfacial por volume de partícula ($10^3 \text{ m}^2/\text{ml} - 10^4 \text{ m}^2/\text{ml}$), elevada densidade de partículas por volume de partícula ($10^6 \text{ partículas}/\mu\text{m}^3 - 10^4 \text{ partículas}/\mu\text{m}^3$), baixo limite de percolação (0,1 % a 2 % em volume); a interação partícula-partícula surge com baixas frações volumétricas e ordens de grandeza comparáveis entre as nanopartículas, a distância entre as partículas, e o volume de relaxação das cadeias poliméricas (CHRISAFIS; BIKIARIS, 2011; FRANCISCO; PAIVA; ALDEIA, 2019) .

A inclusão de nanopartículas em matrizes termoplásticas mostra melhorias em propriedades, tais como (ESTEVEZ; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004; CHRISAFIS; BIKIARIS, 2011):

- propriedades mecânicas; nomeadamente resistência à tração, módulo de Young e estabilidade dimensional;
- redução na permeabilidade a gases, água e hidrocarbonetos;
- estabilidade térmica e temperatura de deflexão térmica;
- retardante de chama e redução na emissão de fumaça;
- resistência química;
- aparência superficial;
- condutividade térmica e elétrica.

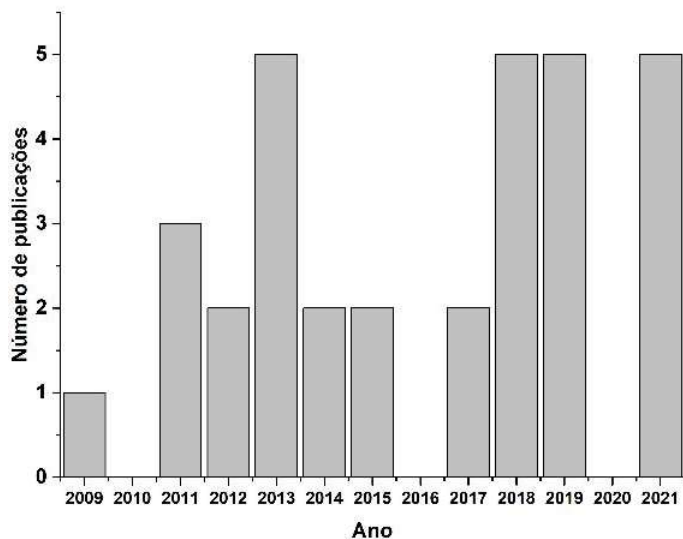
Entre as cargas mais comuns utilizadas em nanocompósitos poliméricos, encontram-se os carbonatos, os sulfatos, os aluminossilicatos e os óxidos metálicos (ESTEVEZ; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004). O efeito das nanocargas nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos está fortemente relacionado às propriedades intrínsecas das nanocargas, como o formato, dimensão, grau de agregação, características superficiais e concentração.

É crescente o interesse na fabricação e nas propriedades de nanocompósitos de haloisita (argilomineral natural, normalmente encontrado da forma tubular). Matrizes poliméricas, como o polipropileno (PP), poliamida, resinas

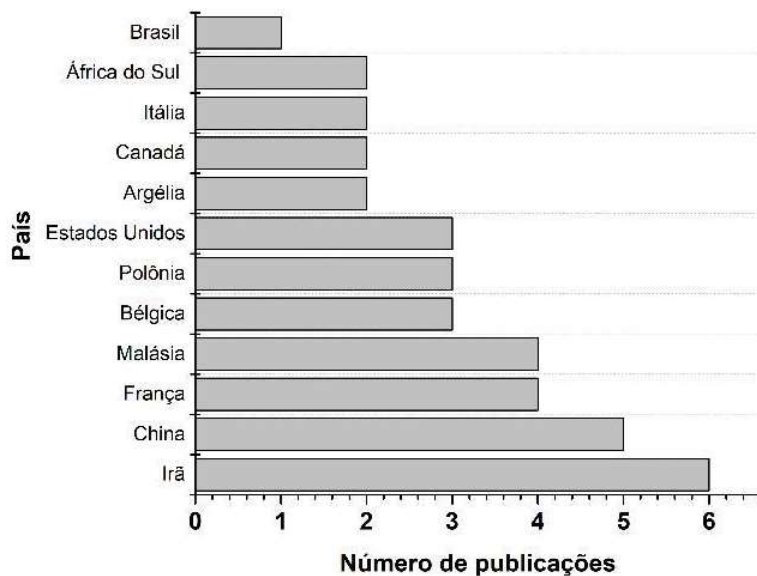
epóxi e borracha vêm sendo estudadas com a sua introdução. Em 2008 a NaturalNano Inc. passou a produzir em escala piloto nanocompósitos de polipropileno com a adição de 5 % a 13 % de haloisita funcionalizada (DU; GUO; JIA, 2010). A **Figura 1** mostra que o início das publicações na área de nanocompósitos de poliamida e haloisita são relativamente recentes (início 2009) e o seu volume ainda é reduzido, não passando de mais de cinco publicações por ano. Os países que mais contribuíram nesta área foram o Irã e a China.

Figura 1. Comparação entre o número de publicações científicas por ano (a) e por país (b), desde 2009 até 2021, utilizando como palavras-chave “halloysite + polyamide matrix” na base de dados Scopus em “title+ abstract+ keywords” (03.04.2021)

(a)



(b)



Fonte: autor da tese.

Como referido anteriormente, no presente trabalho é estudada a incorporação de nanotubos de haloisita na matriz de poliamida 11. A seguir serão abordadas em mais detalhes as características dessa nanocarga e dessa matriz polimérica.

2.1.1 Poliamidas

Dentre a grande família dos polímeros existe o grupo das poliamidas, ou comumente chamado de nylons. Esses foram introduzidos no mercado pela primeira vez pela empresa DuPont em 1938. A aplicação da poliamida como plástico cresce nos anos 50, sendo o primeiro plástico de engenharia, representando até hoje um dos maiores e mais importantes materiais dessa classe (MARK, 2002; FRANCISCO; PAIVA; ALDEIA, 2019).

As poliamidas são compostas pelo grupo funcional amida (-CONH-) e podem ser aromáticas (aramidas), semi-aromáticas, e alifáticas. No caso das poliamidas alifáticas, essas são termoplásticos semicristalinos que podem dividir-se em dois grupos, tendo em conta o seu processo de polimerização. Em um dos grupos encontram-se as poliamidas polimerizadas a partir de uma diamina com um diácido (ex. poliamida 6,6; 6,10; 6,12), e no outro grupo as polimerizadas partindo de um aminoácido (ex. poliamida 6;11 e 12) (WIEBECK; HARADA, 2005).

As poliamidas são classificadas de acordo com um simples sistema numérico. No caso da presença de apenas um algarismo, significa que essa foi produzida a partir de um único monômero, e esse algarismo representa o número de carbonos presente na cadeia linear; como é o caso, por exemplo, da poliamida 6, poliamida 11 e a poliamida 12; já no caso da presença de dois algarismos (separados por vírgula); como por exemplo, a poliamida 6,6 e a poliamida 6,10; significa que essa foi produzida a partir de dois reagentes, em que o primeiro algarismo representa o número de carbonos presente na diamina, e o segundo, o número de carbonos no ácido dicarboxílico (MILES; BRESTON, 1965).

As propriedades dessa classe de polímeros são determinadas, sobretudo pelos grupos polares amida presentes, suas quantidades e distribuição (DOMININGHAUS, 1993). O espaçamento regular destes grupos polares permite

uma cristalização de elevada atração intermolecular e os segmentos de cadeia alifáticos conferem certa flexibilidade na região amorfa, o que justifica sua tenacidade acima da temperatura de transição vítrea (WIEBECK; HARADA, 2005).

Poliamidas que possuem unidades repetitivas à distâncias mais curtas entre os grupos amida, permite que as cadeias se organizem em uma conformação zig-zag planar compacta, o que facilita o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre essas. No caso de poliamidas com unidades repetitivas mais longas (maior distância entre os grupos de amida) a atração molecular é diminuída tornando-as menos cristalina e com menor ocorrência de ligações de hidrogênio, afetando as propriedades mecânicas e térmicas, mas tornando-as mais resistentes à absorção de água (WIEBECK; HARADA, 2005).

Em geral, as poliamidas destacam-se por apresentarem elevada resistência à fadiga, boa resistência ao impacto, elevada temperatura de fusão, baixo coeficiente de atrito, dispensam usinagem e rebarbação, são leves, recicláveis e apresentam ótimas propriedades mecânicas. Todas as poliamidas são higroscópicas (absorvem água), no entanto são altamente impermeáveis a gases (CO, CO₂, O₂, N₂, NH₃, etc.) (WIEBECK; HARADA, 2005).

A relação entre a cristalinidade e o teor de umidade são fatores críticos e apresentam efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas das poliamidas. O aumento da cristalinidade reduz a absorção de água, diminui a retração pós-moldagem e proporciona boas propriedades elétricas e químicas às poliamidas. Permite também, o aumento das propriedades mecânicas (resistência à tração, rigidez, fluência), o aumento da dureza e da resistência à abrasão. No caso da absorção de água, para além de afetar a cinética de cristalização, essa funciona como plastificante, quebrando as ligações de hidrogênio, levando à separação das cadeias moleculares, reduzindo tanto a cristalinidade, quanto a temperatura de transição vítrea do polímero. Apesar de prejudicar as propriedades relatadas anteriormente, essa permite o aumento da tenacidade e da resistência ao impacto desses materiais (MARK, 2002).

2.1.1.1 Poliamida 11

As poliamidas mais largamente produzidas e estudadas são as poliamidas 6 e 6,6. No caso específico da poliamida 11 (nylon 11, PA 11 ou Rilsan®), essa é pouco documentada na literatura. Essa é uma poliamida alifática que possui uma baixa permeabilidade a umidade, o que garante boa estabilidade dimensional e propriedades de barreira a óleos e ao gás natural. Apresenta boa resistência química à reagentes hidrolíticos, baixa densidade, baixo módulo de Young e boa resistência à fluência, à fadiga e à tração, quando comparada aos outros tipos de poliamida (APGAR, 1999). Algumas de suas principais propriedades encontram-se na **Tabela 1**.

Tabela 1. Principais características da poliamida 11

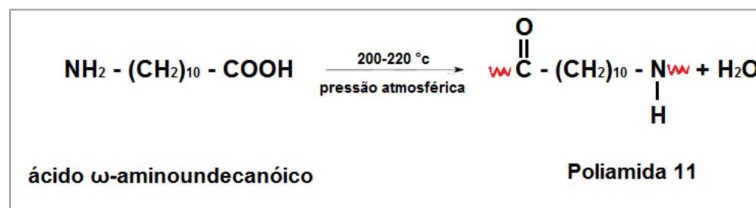
Propriedades físicas	Valor
Densidade (g/cm ³)	1,01 - 1,15
Absorção de água (%)	0,2 - 1,9
Índice de fluidez (g/10 min)	0,800 - 56,0
Propriedades térmicas	Valor
Temperatura de transição vítrea (°C)	42
Temperatura de fusão (°C)	175 – 191
Temperatura de serviço, ar (°C)	80 – 150
Coefficiente de expansão térmica linear (°C ⁻¹ x 10 ⁻⁵)	8,5 – 15
Condutividade térmica (W/(m.K))	0,19 - 0,346
Propriedades mecânicas	Valor
Módulo de Young (GPa)	0,185 - 1,80
Resistência à tração (MPa)	40 - 68,9
Tensão de escoamento (MPa)	15 – 44
Alongamento na ruptura (%)	10 – 400
Alongamento no escoamento (%)	5 – 42
Resistência à flexão (MPa)	51,7 - 89,6
Dureza (Rockwell R)	105 – 110
Resistência ao impacto - Charpy, com entalhe (J/cm)	0,4 - 8,01
Resistência ao impacto - Izod, com entalhe (J/cm)	0,490 - 2,42
Propriedades elétricas	Valor
Resistividade elétrica (Ω.cm)	1x10 ¹¹ - 2x10 ¹⁵
Resistência elétrica superficial (Ω)	15x10 ¹¹ - 1x10 ¹⁴
Constante dielétrica	3,10 - 4
Resistência dielétrica (kV/mm)	19,7 - 40,0
Facto de dissipação	0,000325 - 0,0500
Propriedades de processamento	Valor
Temperatura de processamento (°C)	216 – 282
Temperatura de secagem (°C)	79,4 – 80
Temperatura do molde (°C)	25 - 65,6
Pressão de injeção (MPa)	68,9 – 103

Fonte: adaptado de (APGAR, 1999).

As propriedades da poliamida 11, relatadas acima, justificam sua aplicação no setor industrial e automotivo (APGAR, 1999; LONJON et al., 2013). Seu campo de aplicações inclui aplicações na indústria de exploração de petróleo *offshore*, sendo um dos primeiros materiais a serem utilizados em dutos flexíveis, a fim de conectar o fundo do mar às plataformas e as plataformas entre si. Para tal aplicação, a poliamida 11 deve promover a estanqueidade da linha, suportando a pressão de fluxo do fluido; constituído por óleo (próprio petróleo), gás e água; e também suportar temperaturas que rondam os 100 °C (MACIEL et al., 2005).

Além de seu desempenho tecnológico favorável, a poliamida 11 é produzida a partir da polimerização por condensação do ácido 11-aminoundecanóico (**Figura 2**), um monômero obtido a partir um recurso natural renovável, a mamona (APGAR, 1999; WANG et al., 2006).

Figura 2. Síntese da poliamida 11



Fonte: DORNA, 2016.

Estudos sobre nanocompósitos em que a PA 11 é a matriz são extremamente limitados na literatura (PRASHANTHA; LACRAMPE; KRAWCZAK, 2013). Tais serão abordados mais à frente na **seção 2.3**

2.1.2 Nanocargas

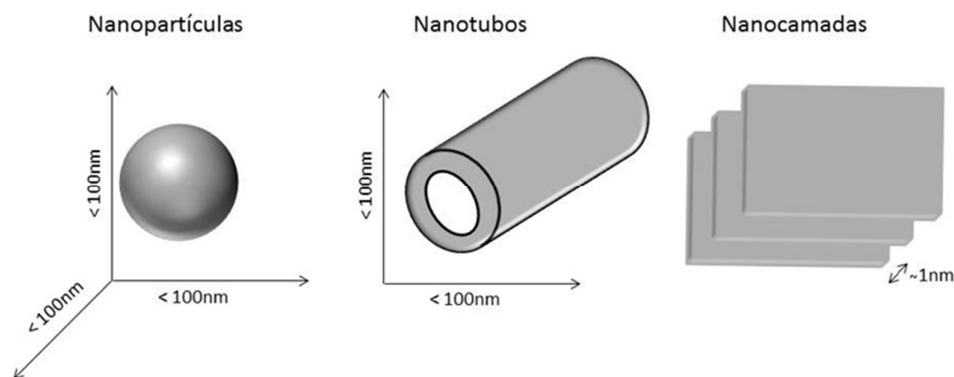
As nanocargas podem ser classificadas em três categorias dependendo das dimensões das partículas, **Figura 3** (CHRISSAFIS; BIKIARIS, 2011):

- Nanopartículas (0D, segundo o confinamento quântico) – quando as três dimensões da partícula são nanométricas, também podem ser chamadas de nanopartículas isodimensionais. Dentre essas estão as nanopartículas esféricas, os nanocristais e os nanogrânulos.
- Nanotubos (1D, segundo o confinamento quântico) – quando duas dimensões da partícula são nanométricas e a terceira é maior,

formando uma estrutura alongada, normalmente são denominados “nanotubos”, mas podem ser nanofibras, “*whiskers*”, “*nanorods*”.

- Nanocamadas (2D, segundo o confinamento quântico) - quando apenas uma dimensão da partícula é nanométrica, podem também ser denominadas “*nanosheets*”. Neste caso, a nanocarga em forma de camada possui de um a mais nanômetros de espessura, e de centenas a milhares de nanômetros de comprimento.

Figura 3. Representação de nanocargas: nanopartículas, nanotubos e nanocamadas



.Fonte: FRANCISCO; PAIVA; ALDEIA, 2018.

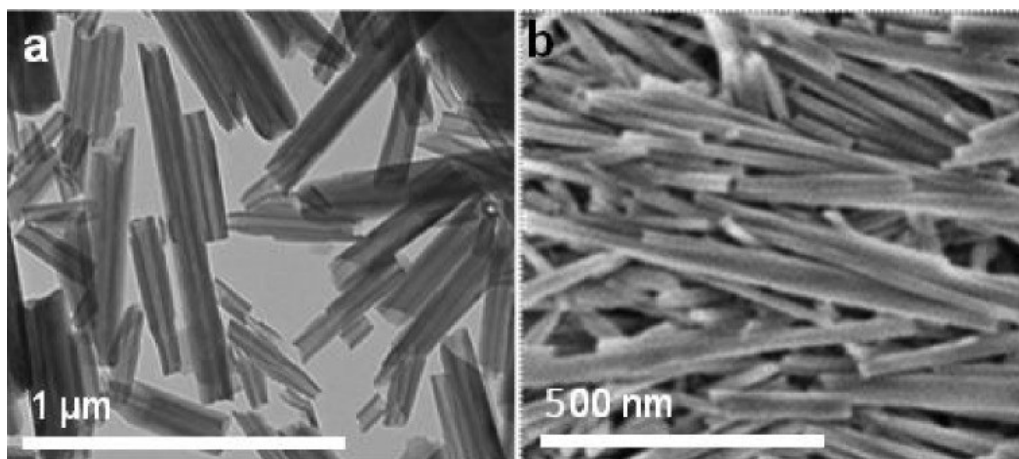
2.1.2.1 Nanotubos de haloisita

O nome “*halloysite*” teve origem no nome de Omalius d’Halloy, o responsável por encontrar o mineral em *Angleur* na cidade de *Liège* na Bélgica. Esse termo foi reportado pela primeira vez em 1896 por Berthier (LIU et al., 2014).

O argilomineral haloisita (HNT) é um nanotubo (1D) inorgânico natural de múltiplas paredes, com geometria similar a dos nanotubos de carbono (CNTs). Pertence ao grupo da caulinita, com fórmula química representada por $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde n pode variar de 0 a 2, representando a haloisita desidratada (haloisita – 7 Å) e hidratada (haloisita – 10 Å), respectivamente (DU; GUO; JIA, 2010; WANG; HUANG, 2013; YUAN; TAN; ANNABI-BERGAYA, 2015; ZHANG et al., 2016). A haloisita – 7 Å é caracterizada na difração de raios X (DRX) por apresentar picos entre 7,20 Å e 7,41 Å para a reflexão do plano (001), já a haloisita - 10 Å para o mesmo plano apresenta um valor de 10,1 Å (SANTOS et al., 2009). A haloisita – 10 Å pode transformar-se irreversivelmente em haloisita–

7 Å em condições amenas (30 °C a 110 °C) e sem alterações morfológicas (LIU et al., 2014). Dependendo das condições de cristalização é possível encontrar haloisita em outras morfologias, como esferóides, placas e prismas maciços, sendo a tubular a mais comum (SANTOS et al., 2009; DU; GUO; JIA, 2010). A morfologia da haloisita tubular observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) encontram-se representadas na **Figura 4**.

Figura 4. Nanotubos de haloisita: (a) microscopia eletrônica de transmissão (MET), (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV)

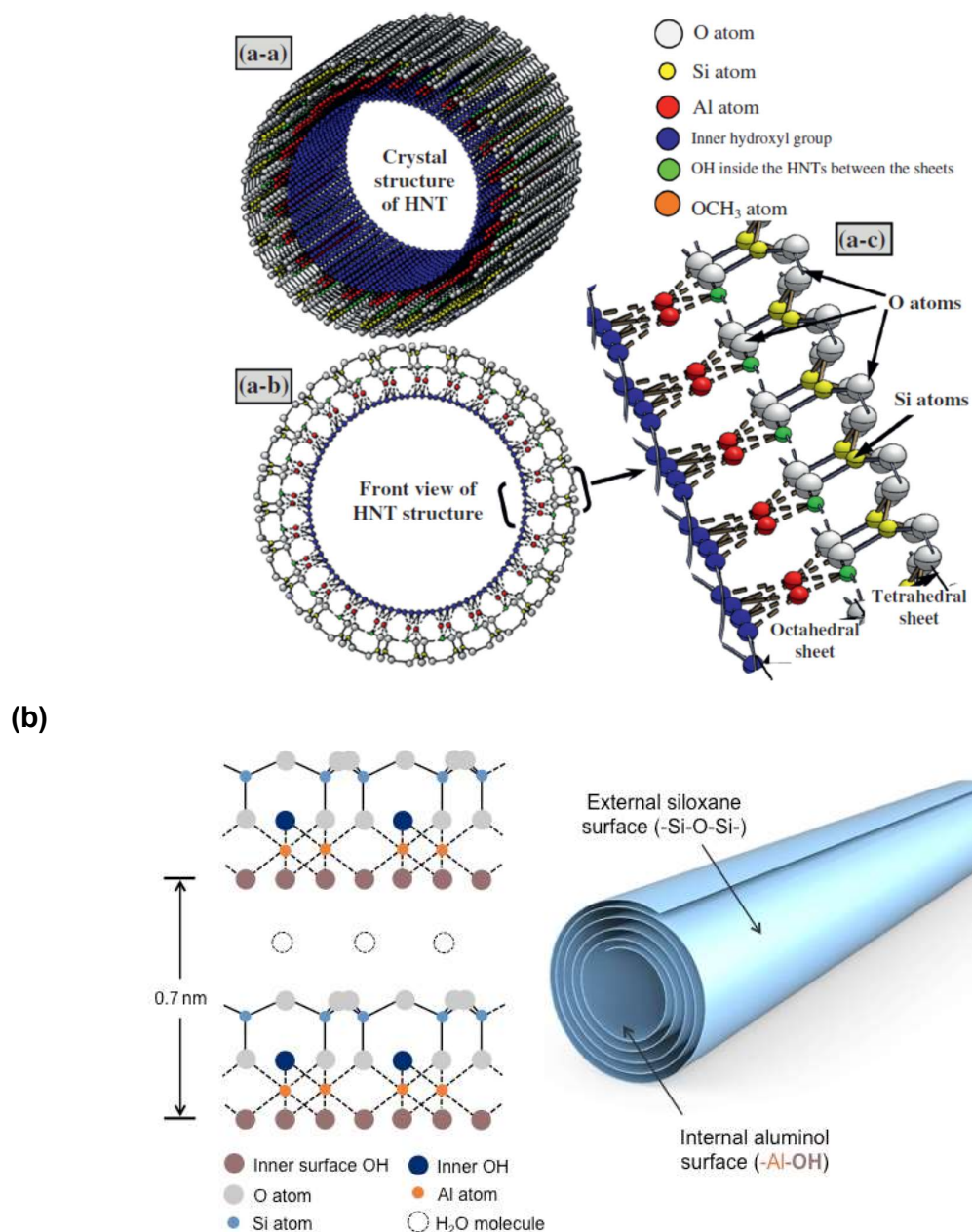


Fonte: VINOKUROV et al., 2017.

A HNT é constituída por uma folha tetraédrica de SiO_4 e uma folha octaédrica de $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ como mostra a **Figura 5**. Na folha tetraédrica de SiO_4 o tetraedro de SiO está ligado a três SiO adjacentes compartilhando três átomos de oxigênio basal formando uma folha 2D infinita com furos hexagonais embebidos na folha. Na folha octaédrica de $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$, os octaedros AlO estão conectados compartilhando arestas formando folhas hexagonais, ou pseudo-hexagonais simétricas. Para a HNT as camadas unitárias adjacentes são separadas por uma monocamada de moléculas de água.

A morfologia da HNT é predominantemente tubular resultante do enrolamento das camadas de HNT sob condições geológicas favoráveis (TAN et al., 2016). Alguns autores acreditam que o enrolamento das folhas de caulinita ocorre em preferência à rotação tetraédrica, corrigindo o ajuste das folhas octaédricas e tetraédricas nos solos das regiões tropicais e subtropicais úmidas, bem como em rochas intemperizadas (LIU et al., 2014).

Figura 5. Esquemas representativos da estrutura dos nanotubos de haloisita
(a)



Fonte: (a) ALBDIRY; YOUSIF, 2014, (b) PHANTOM PLASTICS®, 2020.

A maioria dos grupos aluminol (Al-OH) localiza-se na parte interna da haloisita (superfície hidrofílica), enquanto que na superfície externa encontra-se majoritariamente o grupo siloxano (Si-O-Si) (superfície hidrofóbica) com alguns silanol (Si-O-H)/aluminol no final das folhas, porém também existem alguns grupos Al-OH e Si-OH expostos nos defeitos da superfície e nas bordas da

haloisita (TAN et al., 2016). A parte interna da haloisita é carregada positivamente, enquanto a parte externa é carregada negativamente nas faixas de pH entre 2,5 – 8,5 (VEERABADRAN; PRICE; LVOV, 2007; LIU et al., 2014; TAN et al., 2016).

A quantidade relativamente reduzida de grupos hidroxila (O-H) na sua superfície torna a haloisita relativamente hidrofóbica, quando comparada com outras nanoargilas e nanosílicas. Por vezes, a hidrofobicidade natural da haloisita não é suficiente para conferir a adesão interfacial em compósitos, havendo a necessidade de proceder com um tratamento superficial da HNT antes de sua incorporação em polímeros, maximizando as interações interfaciais (LIU et al., 2014).

Os nanotubos de haloisita variam de dimensão dependendo das condições de cristalização e de sua origem geológica. Algumas de suas principais propriedades, tais como reduzida dimensão, elevada razão de aspecto e elevado módulo de Young, suscitam interesse para sua potencial aplicação em polímeros nanoestruturados de alta *performance* (LIU et al., 2014). Valores típicos encontram-se indicados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Valores típicos para as principais características da haloisita

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm ³)	2,14 - 2,59
Comprimento (nm)	50 – 5000
Diâmetro interno (nm)	5 – 100
Diâmetro externo (nm)	20 -200
Razão de aspecto (L/D)	10 - 50
Tamanho de partícula em solução aquosa (nm)	50 – 400
Área superficial - BET (m ² /g)	22,1 - 81,6
Cavidade (<i>lumen space</i>) (%)	11 – 39
Temperatura de libertação de água estrutura (°C)	400 – 600
Módulo de Young (GPa)	140
Módulo de Young teórico (GPa)	230 - 340

Fonte: adaptado de LIU et al., 2014; SZPILSKA; CZAJA; KUDLA, 2015; YANG; ZHANG; OUYANG, 2016; YUAN; BERGAYA; THILL, 2016.

Vários países como China, França, Espanha, Bélgica, Estados Unidos, Brasil e Nova Zelândia possuem depósitos naturais de HNT (DU; GUO; JIA, 2010; LIU et al., 2014). Santos e colaboradores (2009) reportaram um conjunto de

municípios na região sul e sudeste do Brasil, onde se constatou por microscopia de transmissão (TEM) ou de varredura (MEV) a presença de teores significativos de HNT tubular em caulins, sendo a maioria dos depósitos explorados comercialmente nos seguintes estados: Minas Gerais, Rio de Janeiro, Espírito Santo, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

Quando comparadas a outras nanocargas, a haloisita apresenta uma área superficial específica (BET) considerada moderada. A densidade da haloisita é relativamente baixa, devido a sua estrutura morfológica tubular composta por uma cavidade interna (10,7 % a 39 % de lúmen), o que a torna interessante na preparação de compósitos poliméricos de baixa densidade. Além disso, frente à montmorilonita e aos nanotubos de carbono, por exemplo, a haloisita mostra-se vantajosa por ser mais facilmente dispersa em matrizes poliméricas devido à baixa densidade de grupos hidroxila na sua superfície externa e por apresentar limitada área de contato intertubular. Essa reduzida interação tubo-tubo se deve a dois fatores: a) químico – a fraca interação tubo-tubo se deve a presença de poucos grupos hidroxila e siloxano na sua superfície; b) geométrico - a morfologia tubular (elevada razão de aspecto) reduz a probabilidade de contato entre tubos (LIU et al., 2014; ROY et al., 2019).

Estudos sobre a haloisita apontam para sua aplicação na encapsulação e liberação controlada e prolongada de drogas, moléculas bioativas, inibidores de corrosão, aditivos para pintura e selantes, catalisadores, lubrificantes, herbicidas, cosméticos, entre outros. Os nanotubos de haloisita também encontram seu espaço como nanoreatores e “*nanotemplates*”, a fim de produzir nanofios, nanopartículas e nanorevestimentos (“*nanocoatings*”). Além da sua capacidade de adsorver substâncias específicas, como contaminantes e poluentes (DU; GUO; JIA, 2010).

A introdução de HNTs em matrizes poliméricas (ao contrário de outras nanocargas que ao serem introduzidas promovem a redução do alongamento na ruptura e/ou de resistência ao impacto) evita acentuada perda de ductilidade de matrizes dúcteis como o polipropileno e a poliamida 6 (LECOUVET et al., 2011).

2.1.3 Interação interfacial

A fim de se atingir melhoras nas propriedades dos nanocompósitos,

tanto a dispersão das nanopartículas, como a transferência de tensão devem ser otimizadas, de forma a garantir uma interface coesa entre as nanocargas e a matriz poliméricas, evitando que ocorra uma baixa transferência de carga entre as nanopartículas e as cadeias poliméricas circundantes.

2.1.3.1. Funcionalização dos nanotubos de haloisita

De modo geral, a modificação superficial refere-se a introdução de grupos funcionais na superfície do material, que pode ser conduzida via uma modificação física; através de forças de Van der Waals, ligação de hidrogênio e atrações eletrostáticas; ou modificações químicas; ligações covalentes, (TAN et al., 2016). A literatura divide a funcionalização, ou modificação superficial da haloisita em dois grandes grupos: funcionalização covalente e funcionalização não covalente. Tais serão descritos com mais detalhes a seguir.

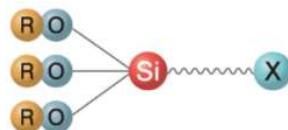
Funcionalização covalente

Os grupos hidroxila presente na estrutura da haloisita, promovem sítios reativos para ligações covalentes com espécies químicas. Espera-se com a funcionalização uma modificação superficial, de maneira que os hidrocarbonetos e os grupos funcionais possam ser acoplados à superfície da haloisita, reduzindo assim a polaridade da superfície da HNT, uma vez que o grupo hidroxila na superfície acaba sendo blindado. Este tipo de funcionalização permite melhorar a dispersão dos nanotubos em solventes e polímeros, devido ao aumento da compatibilidade superficial.

O acoplamento de silanos (*silane coupling*) via condensação é a funcionalização covalente mais comum para a haloisita. Nesta funcionalização o silano hidrolisado liga-se ao grupo hidroxila da superfície da haloisita (sobretudo na superfície interna e nas bordas onde existem as hidroxilas). O agente de acoplamento silano é um composto, cuja molécula contém grupos funcionais que se ligam, tanto com os materiais orgânicos, como com os inorgânicos, agindo como uma espécie de intermediário, ligando materiais orgânicos à materiais inorgânicos. A molécula individual de um agente de acoplamento silano (**Figura 6**) contém dois tipos de grupos funcionais reativos, X-Si-(RO)₃:

- RO: grupo funcional reativo que forma ligação química com o material inorgânico (grupo hidrolisável), (ex. -Cl, -OCH₃, ou -OC₂H₅);
- X: grupo reativo que forma ligação química com o material orgânico (grupo não hidrolisável), ou grupo organofuncional (ex. - (CH₂)₃NH₂);

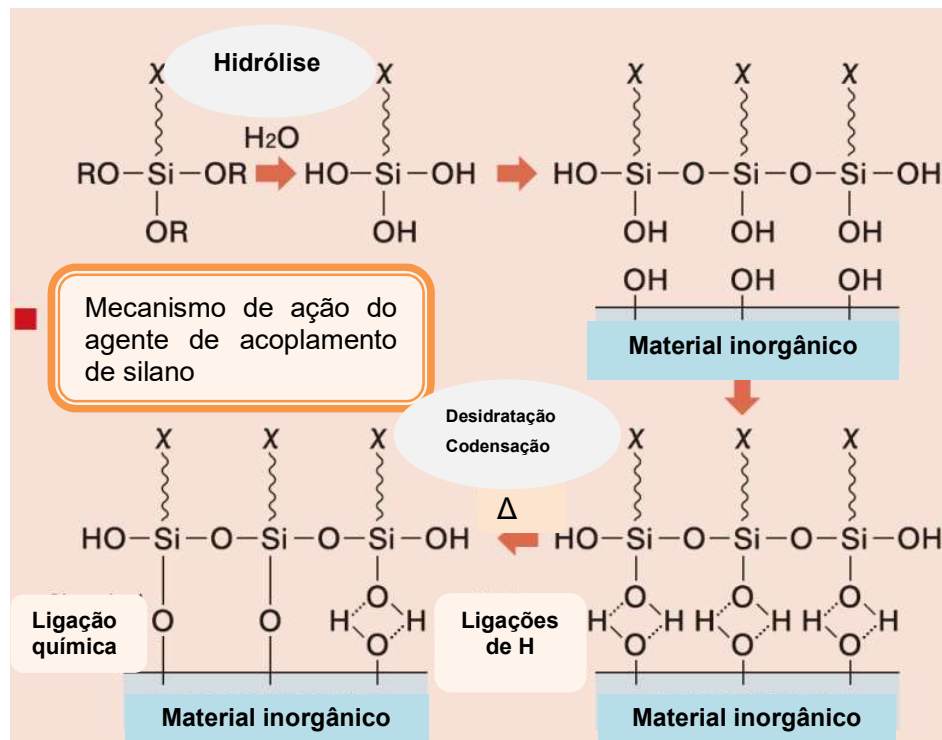
Figura 6. Esquema de uma molécula individual de um silano



Fonte: SHIN-ETSU CHEMICAL LTD., 2015.

O agente de acoplamento silano reage com a água (hidrólise) formando o grupo silanol (Si-O-H) e os oligômeros são formados a partir da condensação parcial. Os oligômeros silanóis estabelecem ligações de hidrogênio com a superfície do material inorgânico (grupos OH). Por fim, o material inorgânico é submetido a um processo de secagem estabelecendo ligações covalentes através da reação de condensação por desidratação, como mostra o esquema da **Figura 7**.

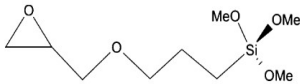
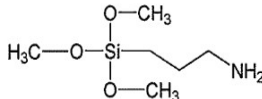
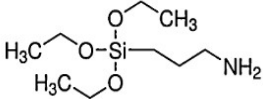
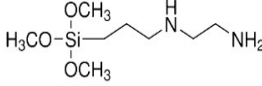
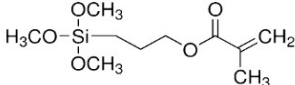
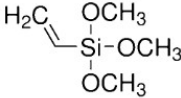
Figura 7. Mecanismo de ação do agente de acoplamento silano



Fonte: Adaptado de SHIN-ETSU CHEMICAL LTD., 2015.

Alguns dos principais silanos utilizados para modificação da HNT encontram-se na **Tabela 3**. Na **seção 2.3** serão apresentados estudos e os principais resultados da modificação de HNT e sua incorporação em matrizes poliméricas de poliamida 11.

Tabela 3. Silanos utilizados para funcionalização covalente da haloisita

Nome	Fórmula química	Refêrências
(3-glicidoxi-propil) trimetóxisilano (GPTS)		(LIU et al., 2008)
(3-aminopropil) trimetóxisilano (APS)		(LIU et al., 2008; LI et al., 2009)
(3-aminopropil) trietóxisilano (APTES)		(YUAN et al., 2008; ERDOGAN; KAYGUSUZ; KAYANAK, 2014; PEIXOTO et al., 2016; ZENG et al., 2016; SAHNOUNE et al., 2017)
3-(2-aminoetilamino)propil trimetóxisilano (AEAPS)		(LUO et al., 2011; YAH; TAKAHARA; LVOV, 2012; ZHANG et al., 2013)
3-(trimetóxisilil)propilmetacrilato (MAPTS)		(ZHANG et al., 2013)
Viniltrimetóxisilano (VTMS)		(ZHANG et al., 2013)

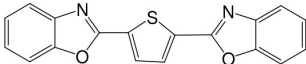
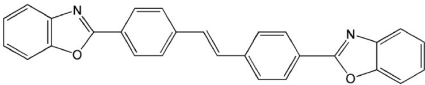
Fonte: LIU et al., 2014.

Funcionalização não covalente

Por vezes, a baixa densidade de grupos hidroxila na superfície da haloisita diminui a quantidade de sítios ativos na superfície da HNT para ligações covalentes. (LIU et al., 2014). Deste modo, a funcionalização pode surgir a partir de outras interações que não as covalentes, como por exemplo, a baseada em transferência de elétrons, ligação de hidrogênio, ou a partir de interações eletrostáticas, sendo essas chamadas de funcionalizações não covalentes. No presente trabalho iremos abordar as interações baseadas na transferência de elétrons.

A presença de átomos metálicos na HNT, tais como alumínio, ferro e metais de transição, com orbitais não ocupados, permite diversas oportunidades para melhorar as propriedades interfaciais da HNT e do polímero (molécula orgânica) através de interações de transferência de elétrons. Logo, quando a HNT é misturada, as espécies ricas em elétrons, principalmente orgânicos com estrutura conjugada, ocorrem à transferência de elétrons da espécie orgânica para a HNT (LIU et al., 2008). A **Tabela 4** apresenta os dois principais modificadores da HNT por transferência de elétrons. Encontrou-se na literatura apenas a incorporação da HNT modificada com esses funcionalizantes na matriz de polipropileno.

Tabela 4. Funcionalizantes utilizados para funcionalização não covalente da haloisita

Nome	Fórmula química	Referências
2,5-bis(2-benzoxazolil)tiofeno (BBT)		(LIU et al., 2008)
4,4'-Bis(2-benzoxazolil)estilbeno (EPB)		(LIU et al., 2008)

Fonte: LIU et al., 2014.

2.2 Processamentos de nanocompósitos poliméricos de haloisita

A processabilidade das nanocargas é crítica para sua aplicação. Os nanocompósitos de HNT, de modo geral, apresentam uma processabilidade melhor que os nanocompósitos de nanotubo de carbono (CNTs). Como já discutido anteriormente, a interação tubo-tubo é relativamente fraca, o que auxilia na boa dispersão da HNT a partir de um cisalhamento promovido por um processamento. Observa-se também, que a incorporação de HNT afeta moderadamente a viscosidade do fundido polimérico, mesmo com a adição de concentrações elevadas de HNT (LIU et al., 2014).

A HNT pode ser incorporada em praticamente todos os plásticos e borrachas utilizando metodologias tradicionais. A escolha do método de processamento é um dos principais focos, visando à dispersão dos nanotubos e à

melhora das interações interfaciais. A seguir serão apresentados os métodos mais comuns utilizados para produzir os nanocompósitos poliméricos de HNT (LIU et al., 2014).

Processamento em solução (*solution processing*)

O processo de mistura por solução é um dos métodos de processamento mais comuns para a produção de nanocompósitos poliméricos de halosita, devido a sua simplicidade e facilidade para processar partículas pequenas. Nesse processamento os nanotubos e o polímero são dispersos em um solvente apropriado utilizando uma agitação vigorosa ou ultrassom. Finalmente, os nanocompósitos em forma de filme ou hidrogéis são obtidos após precipitação ou moldagem (LIU et al., 2014).

Essa técnica tira partido das fracas interações tubo-tubo e de outras características estruturais que permitem rápida dispersão da halosita em solventes polares durante a agitação. A dispersão destas partículas no solvente pode ser observada a partir do analisador de tamanho de partícula à laser (LIU et al., 2014).

No entanto, deve-se ter em atenção que mesmo partículas bem dispersas podem se re-agregar na matriz polimérica durante o resfriamento. Essa técnica não pode ser aplicada em polímeros insolúveis (LIU et al., 2014).

Polimerização *in situ* (*in situ polymerization*)

Na polimerização *in situ* os nanotubos são dispersos em um meio líquido (monômero, solvente) onde ocorre a polimerização. Essa técnica permite a criação de ligações covalentes entre a halosita e a matriz polimérica, dando origem a um material híbrido. A polimerização *in situ* pode melhorar a dispersão inicial dos nanotubos no monômero, e por consequência nos nanocompósitos, quando comparada à técnica de mistura por solução, por exemplo (LIU et al., 2014).

Eletrofiação (*electrospinning*)

A eletrofiação é um método considerado simples e versátil para a síntese de fibras, no qual um campo elétrico de alta voltagem é aplicado à solução polimérica, dando origem à micro/nanofibras contínuas. As fibras

eletrofiadas resultam em uma membrana de elevada porosidade, com poros pequenos e elevada área superficial por unidade de volume. Compósitos de nanofibras também podem ser produzidos a partir da mistura da haloisita com a solução do polímero antes da fiação. A adição dos nanotubos pode melhorar as propriedades multifuncionais da membrana polimérica, sobretudo no que se refere às propriedades mecânicas e a biocompatibilidade (LIU et al., 2014).

Fiação por fundição (Melt Spinning)

A HNT pode ser fiada por fusão juntamente com um termoplástico dando origem às fibras de HNT/polímero. Lin et al. (2011) desenvolveram um método de *masterbach* de HNT e polipropileno para produzir fibras com melhores propriedades mecânicas (LIU et al., 2014).

Técnica LbL (*layer by layer*)

A técnica LbL de deposição é uma técnica de fabricação de filmes finos (nanoestrutura classificada como material 2D). Esses são formados por deposições alternadas de camadas de materiais que possuem cargas opostas (adsorção espontânea de moléculas) com etapas de lavagem entre as deposições das camadas (LIU et al., 2014).

Essa técnica de automontagem é utilizada para a deposição de filmes finos multicamadas de diferentes classes de materiais, o que permite um controle de espessura de filme e uma organização estrutural a nível molecular. O aparato experimental exigido para a aplicação desta técnica é simples, o intervalo de tempo para a fabricação dos filmes é pequeno, e é possível controlar as propriedades do filme manipulando as condições experimentais (LIU et al., 2014).

Deposição eletroforética

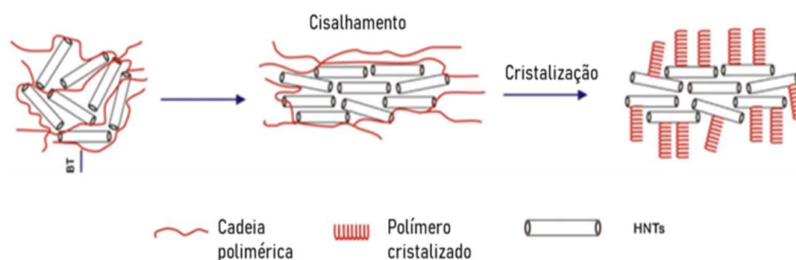
A deposição eletroforética é baseada no movimento eletroforético de partículas coloidais, ou de macromoléculas poliméricas sob a influência de um campo elétrico, formando uma camada na superfície do eletrodo (LIU et al., 2014).

Processamento por fusão (*melt processing*)

A dispersão da haloisita em polímeros pode ser realizada a partir do método convencional de mistura por fusão (*melt blending*). Normalmente, nesse

processamento os nanotubos de haloisita são misturados com os polímeros acima de seu ponto de amolecimento (termoplásticos amorfos), ou fusão (termoplásticos semicristalinos), a partir de forças de cisalhamento (**Figura 8**). Os nanocompósitos poliméricos de HNT podem ser processados em diferentes equipamentos, por exemplo, moldagem por compressão, injeção ou extrusão. Durante o processamento as cadeias poliméricas interagem com os nanotubos devido às fortes forças de cisalhamento, levando a uma compatibilidade interfacial. Além disso, tratamentos superficiais podem ser realizados na HNT de modo a melhorar a interação entre essa e o polímero durante a mistura no estado fundido (LIU et al., 2014). Essa dispersão é relativamente uniforme, sobretudo em poliamidas devido à sua maior polaridade. Alguns estudos de incorporação via extrusão da haloisita em polímeros, como a poliamida 6, o polipropileno e o poli(tereftalato) de butileno, obtiveram sucesso, mesmo sem modificação superficial da haloisita (DU; GUO; JIA, 2010).

Figura 8. Esquema da orientação e cristalização dos nanocompósitos poliméricos de haloisita



Fonte: Adaptado: LIU et al., 2008

O maior interesse nesse método de obtenção de nanocompósitos reside no fato de ser um método simples, mais econômico, mais flexível para formulação, não necessita de solventes orgânicos (sendo menos nocivo ao meio ambiente) e é mais facilmente integrado aos padrões industriais, uma vez que envolve uma infraestrutura já existente nesse setor, sendo, deste modo, o método mais promissor para a produção em larga escala de nanocompósitos poliméricos de HNT (PAUL; ROBESON, 2008; LIU et al., 2014).

2.3 Nanocompósitos de poliamida/haloisita e reciclabilidade

A maioria das publicações com foco no comportamento mecânico dos nanocompósitos polímero/haloisita mostraram melhoras significativas na resistência à flexão, no módulo de Young e no alongamento na ruptura, com a introdução de apenas pequenas quantidades de haloisita. Esse reforço proporcionado pela haloisita é atribuído à sua elevada razão de aspecto, a sua excelente dispersão na matriz e a sua rigidez intrínseca elevada.

A haloisita tem se mostrado um excelente retardante de chama em polímeros, agindo como barreira contra o transporte de calor e de massa, aprisionando os produtos da decomposição do polímero em sua cavidade (LIU et al., 2014; TAN et al., 2016). Acredita-se também, que os nanotubos de haloisita agem como agente nucleante em polímeros como a poliamida 6 e o polipropileno, podendo ser utilizados para desenhar estruturas cristalina, atingindo assim as propriedades almejadas (WANG; HUANG, 2013).

Na **Tabela 5** estão sumarizados alguns dos principais e mais recentes estudos sobre nanocompósitos de poliamida carregados com nanotubos de haloisita produzidos via extrusão. Esses compósitos são produzidos com percentagens em massa de haloisita que variam de 2 % a 30 %, a fim de avaliar a influência dos nanotubos na cristalização, nas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas, mecânicas e reológicas dos nanocompósitos de poliamida. Esses estudos mostram que a adição de haloisita leva ao aumento da temperatura de transição vítrea, do módulo de armazenamento, do módulo de Young, da rigidez, e da resistência à tração e impacto (com entalhe, Charpy), sem significativas perdas da tenacidade e da ductilidade da matriz. Observa-se também, que os nanotubos de haloisita agem como agentes nucleantes, aumentando tanto a temperatura de cristalização, quanto o grau de cristalinidade dos nanocompósitos.

O levantamento bibliográfico mostrou que a poliamida 6 (PA 6) é a poliamida mais comumente estudada. A seguir serão apresentados os estudos mais recentes sobre a incorporação de nanotubos de haloisita nessa matriz, através do método de extrusão.

Hedicke-Höchstötter et al. (2009) avaliaram a utilização de HNT e

compararam seu desempenho ao de nanocompósitos convencionais à base de argila organofílicas (montmorilonita, MMT) e PA 6. Eles observaram um aumento de 14 % na tensão de escoamento e de 31 % no módulo de Young e uma ligeira redução de 3 % no alongamento na ruptura, com a incorporação de 5 % em massa de HNT. Apesar de observarem maiores tensão de escoamento (aumento de 22 %) e módulo de Young (aumento 51 %) com a incorporação de 5 % em massa de MMT, a redução no alongamento na ruptura (35 %) foi bem superior.

Prashantha et al. (2011) prepararam seus compósitos através da diluição de *masterbatch* contendo haloisita e PA6. Com a adição de apenas 6 % em massa de HNT esses observaram um aumento de 30 % no módulo de Young e na tensão máxima e um aumento de 33 % na resistência ao impacto, com uma ligeira redução (5 %) no alongamento na ruptura. No que se refere à cristalização, observaram um aumento de 5 % na cristalização e de 21°C na temperatura de fusão.

Handge et al. (2010) estudaram a incorporação de quantidades maior de HNT (0 % a 30 % em massa) em PA6 com diferentes massas molares. Os experimentos foram realizados (i) abaixo da T_g (temperatura de transição vítrea), (ii) entre a T_g e a T_m (temperatura de fusão) e (iii) acima da T_m, a fim de avaliar a influência do peso molecular e da temperatura nas propriedades mecânicas e reológicas dos nanocompósitos. Os autores observaram que a adição de HNT na PA6 de menor peso molecular favoreceu a formação da fase Y. O módulo de armazenamento, o módulo de tração e a tensão de escoamento aumentaram com o aumento da quantidade de HNT. O aumento no módulo de armazenamento (no ensaio dinâmico-mecânico) é mais expressivo acima da T_g (55° - 100°C). No que se refere à viscosidade, essa aumenta moderadamente com o aumento da adição de HNT à matriz.

Guo et al. (2009) estudaram a cristalização não isotérmica de nanocompósitos produzidos com 0 a 10 phr de HNT e PA6. Esses notaram que a adição de HNT favorece a formação da fase Y, agindo como agente nucleante e acelerando a cristalização da PA 6. A cristalinidade da matriz atinge um máximo com a adição de 5 phr de HNT.

Tabela 5. Nanocompósitos poliméricos carregados com nanotubos de haloisita

PA	HNT % em massa	Funcionalizador	Propriedades estudadas	Extrusão				Injeção			Referência
				Extrusora	T (°C)	V _{rosca}	Taxa	T (°C)	V _{rotação e Pressão}	Taxa	
PA6	2 e 5	Nenhum	dinâmico-mecânicas mecânica	dupla rosca	260	220 rpm	40 kg/h	270	200 rpm	70 mm/s	(HEDICKE- HÖCHSTÖTTER, LIM e ALTSTÄDT, 2009)
PA6	2, 4 e 6	Nenhum	Térmicas Dinâmico – mecânica Mecânica	mono- rosca	220/225 230/235	50 rpm	-	200 - 215	300 bar)	50 cm ³ /s	(PRASHANTHA, SCHMITT, <i>et al.</i> , 2011)
PA6	0 - 30	Nenhum	Térmica Reológica Física	dupla rosca	265 230 250	180 min ⁻¹ 220 min ⁻¹ 220 min ⁻¹	-	270	200 min ⁻¹	-	(HANDGE, HEDICKE - HÖCHSTÖTTER e ALTSTÄDT, 2010)
PA6	2,5 e10 phr	Nenhum	Térmica Cristalização	dupla rosca	200/240/ 235/230	-	-	-	-	-	(GUO, ZOU, <i>et al.</i> , 2009)
PA6	5 - 30	Nenhum	Retardante de chama	dupla rosca	230	-	-	-	-	-	(MARNEY, RUSSELL, <i>et al.</i> , 2008)
PA6	2, 5 e 10	MAPTS	Mecânica Térmica Química Dinâmico-mecânica Cristalização	dupla rosca	-	-	-	-	-	-	(GUO, ZOU, <i>et al.</i> , 2009)
PA6	5	APTES	Mecânica Dinâmico-mecânica Química	dupla rosca	185/220/230/2 25/205	75 rpm	-	240 molde 70°C	-	-	(ERDOGAN, KAYGUSUZ e KAYNAK, 2014)
PA6	5 e 10	PPA	Retardante de chama	dupla rosca	220	200 - 250 rpm	-	240	-	-	(MARNEYA, YANGB, <i>et al.</i> , 2012)

Tabela 5. Nanocompósitos poliméricos carregados com nanotubos de haloisita

PA	HNT % em massa	Funcionalizador	Propriedades estudadas	Extrusão				Injeção			Referência
				Extrusora	T (°C)	V _{rosca}	Taxa	T (°C)	V _{rotação e Pressão}	Taxa	
				D = 25 mm L/D = 36							
								-	-	-	
PA11	2, 4 e 6	Nenhum	Reológicas Térmicas Elétricas Mecânica Dinâmico - mecânica	duplas rosca <i>masterbach</i> mono- rosca nanocomp ósitos	220/225/227 230/232/235 225/230/ 235/240	60 rpm 60 rpm	1 kg/min -	225 - 235	100 rpm 300 bar	50 cm ³ /s	(PRASHANTHA, LACRAMPE e KRWACZAK, 2013)
PA11	2,4 e 6	Nenhum	Estrutural Óptica Térmica Mecânica Viscoelástica Dielétrica	dupla rosca	225/230/235/240	50 rpm	-	-	-	-	(PRASHANTHA, LACRAMPE e KRAWCZAK, 2013)
PA12	2, 5 e 10 phr	Nenhum	Reológicas Mecânica Térmica Dinâmico-mecânicas	mini dupla rosca	240	150 rpm	-	-	-	-	(LECOUVET, GUTIERREZ, <i>et al.</i> , 2011)
PA12	4, 8 e 16	Nenhum	Reológicas Mecânica Térmica Dinâmico-mecânicas	dupla rosca D = 1000 mm L/D = 40	240	300 rpm	7 kg/h	170 – 200°C (molde 25 °C)	-	-	(LECOUVETA, SCLAVONSA, <i>et al.</i> , 2013)

MAPTS: 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato; APTES: γ -aminopropyltriethoxysilane, etanol e ácido acético (melhor resultado: 0,25% em volume pH= 3,7); PPA - ácido fenil-fosfônico

Fonte: autor da tese.

Existe uma boa contribuição no que se refere à funcionalização dos nanotubos de haloisita, no entanto, ainda existem poucos estudos sobre a incorporação desses nanotubos funcionalizados em matrizes de poliamida. Como referido anteriormente, a funcionalização pretende promover melhor compatibilidade entre os HNTs e a matriz. A funcionalização mais comum é a do tipo covalente, onde se espera ligar espécies químicas nos sítios reativos (grupos hidroxila) nas paredes dos nanotubos. A funcionalização com silanos (*silane coupling*) é a funcionalização covalente mais utilizada, onde os silanos são enxertados, via condensação, entre os silanos hidrolisados e as superfícies dos grupos hidroxila (LIU et al., 2014).

Guo et al. (2009) estudaram o funcionalizante 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MAPTS). Esses observaram que o silano foi exercido com sucesso na superfície da HNT, levando esta a adotar um caráter hidrofóbico. A incorporação de 10 phr (9 % em massa) da HNT funcionalizada à matriz de PA6 aumentou a resistência à tração (21 %), módulo de flexão (56 %), resistência ao impacto (7 %) e a distorção térmica (48°C). Os autores atribuem tais melhoras a excelente dispersão individual dos nanotubos e a ligação covalente existente entre as interfaces. A formação da fase γ é mais evidente para taxas de resfriamento mais elevadas e maiores concentrações de HNT.

Erdogan et al. (2014) estudaram o γ -aminopropiltriétoxissilano (APTES) para funcionalizar a HNT. Eles discutem que mesmo sem funcionalizar a HNT foi possível observar uma distribuição homogênea dos nanotubos e atingir melhores propriedades mecânicas que aquela da matriz. No entanto, quando funcionalizada, nos parâmetros ótimos de funcionalização, ainda melhores resultados mecânicos foram alcançados, devido à quantidade efetiva de ligações Al-O-Si entre a matriz e os nanotubos de haloisita.

Os nanotubos de haloisita também se mostram bom retardante de chama quando empregados em matrizes poliméricas, atuando como barreira contra o transporte de calor e massa, e também aprisionando os produtos resultantes da decomposição do polímero em sua cavidade.

Marney et al. (2008) publicou o primeiro estudo sobre o comportamento ao fogo de nanocompósitos de PA6/HNT, produzidos via extrusão, com concentrações de haloisita variando de 5 % a 30 % em massa. Os autores

notaram que tais nanocompósitos apresentaram comportamentos semelhantes aos apresentados por nanocompósitos produzidos com silicatos lamelares convencionais, contendo concentrações superiores a 15 % em massa de HNT. Eles também propuseram que o mecanismo primário para inibição de chama é igual ao dos silicatos lamelares. Em outro estudo, Marney et al. (2012) estudaram a influência de nanotubos de haloisita funcionalizados com o ácido fenil fosfônico fenil (PPA) no seu desempenho ao fogo. A funcionalização melhorou significativamente seu desempenho, alterando a dinâmica de combustão da poliamida

Outras matrizes de poliamida, como a poliamida 11 (PA11) e a poliamida 12 (PA12) também foram estudadas com a incorporação de HNT. É pouco reportado na literatura estudos sobre a poliamida 11 carregada com nanotubos de haloisita. Prashantha et al. (2013) estudaram a adição de diferentes concentrações (2 % a 6 %, em massa) de HNT à matriz de poliamida 11. Esses nanocompósitos foram produzidos também por extrusão, utilizando o processo de diluição por *masterbatch* e a transparências, a microestrutura, a estabilidade térmica e as propriedades reológicas, dielétricas e mecânicas foram avaliadas. Os autores observaram uma boa dispersão dos nanotubos e um aumento na resistência à tração e no módulo de Young, sem sacrificar significativamente a ductilidade. Além disso, com o aumento da concentração de haloisita observou-se um aumento na temperatura de transição vítrea, na cristalização e na taxa de cristalização. Ocorreram mudanças favoráveis na estabilidade térmica e nas propriedades dielétricas e reológicas. Com a poliamida pura, obtiveram uma temperatura de decomposição de 376 °C, temperatura de fusão de 189 °C e temperatura de transição vítrea de 52 °C. Com a adição de apenas 6 % em massa de haloisita (a maior concentração estudada), essas temperaturas passaram para 419 °C, 190 °C, 169 °C e 73 °C, respectivamente. O grau de cristalização também aumentou de 17,2 % para 23,2 %. O aumento mais marcante na resistência à tração (de 43,7 MPa para 48,8 MPa), no módulo de Young (de 1,2 GPa para 1,6 GPa) e no alongamento na ruptura (de 254 % para 251 %) foi obtido com 2 % em massa de haloisita.

Existe também uma quantidade limitada de estudos sobre a poliamida 12. Lecouvet et al. (2011) contribuíram estudando a adição de HNT

(0 % - 15 % em massa) à matriz de PA12 através de um misturador (*batch internal mixer, BIM*) e de uma mini extrusora dupla rosca (*twin- screw mini compounder, TSMC*). Os autores observaram um aumento na viscosidade linear e no módulo de armazenamento com a adição da haloisita, sobretudo no caso dos nanocompósitos produzidos por TSMC, devido a maior força de cisalhamento gerada, dando origem a um melhor grau de dispersão e alinhamento dos nanotubos na matriz. Os autores observaram também uma melhora na estabilidade térmica, a qual foi justificada pelo mecanismo de aprisionamento dos produtos voláteis dentro da cavidade dos nanotubos. Os resultados de DSC mostraram que os nanotubos tiveram um efeito nucleante na matriz de PA12. Em outro estudo, Lecouvet, produziram os nanocompósitos de PA 12/HNT utilizando uma extrusora semi-industrial, com o processo de extrusão assistido por água (*“one step” water - assisted extrusion process*). Eles observaram que a injeção de água ajuda na dispersão dos nanotubos, especialmente quando utilizados em elevadas concentrações (16 % em massa). A melhor homogeneidade na dispersão dos nanotubos contribuiu para melhores propriedades mecânicas, térmicas e resistência ao fogo. Os autores acreditam que esse método de produção pode ser facilmente escalonado para produção de nanocompósitos de PA12/HNT industrialmente (LECOUVET et al., 2014).

Com relação à reciclabilidade de nanocompósitos de poliamida, também são poucos estudos que abordam esta questão, dentre esses, a poliamida 6 também se destaca (RUSSO et al., 2007; GOITISOLO; EGUIAZÁBAL; NAZÁBAL, 2008; ABDEL GAWAD; ESAWI; RAMADAN, 2010). Não foram encontrados na literatura estudos sobre o reprocessamento de nanocompósitos de poliamida 11.

Russo et al. (2007) avaliaram o efeito de múltiplas extrusões nas propriedades de nanocompósitos de poliamida 6 com uma argila organofílica modificada (*Cloisite 30B*). Eles estudaram a incorporação de 3 % e 6 % em massa de argila organofílica na matriz de PA6. As amostras foram processadas inicialmente em um extrusora dupla rosca e para o reprocessamento utilizou-se uma mono rosca, ou dupla rosca a fim de se avaliar também o efeito dos diferentes perfis de rosca. Os autores observaram que o reprocessamento via extrusora mono rosca pode modificar a morfologia inicial, uma vez que a

reaglomeração pode ocorrer, já utilizando a extrusora dupla rosca, uma melhor dispersão das nanopartículas foi atingida. Tal fato foi atribuído às tensões mecânicas adicionais capazes de formar uma mistura dispersiva, ajudando a prevenir fenômenos de reaglomeração. As altas tensões de cisalhamento produzidas devido à geometria da dupla rosca também levaram à degradação significativa da matriz pura principalmente devido ao mecanismo de cisão da cadeia.

Goitisoló et. al. (2008) produziram nanocompósitos à base de PA6 e montmorilonita modificada. Esses foram submetidos à moldagens por injeção repetidas vezes para verificar se é possível o reprocessamento desses materiais por meio da avaliação das mudanças estruturais e nas propriedades mecânicas. As variáveis estudadas foram: (a) o número de ciclos (1-5), (b) a origem do NC: laboratório ou comercial e (c) a temperatura de processamento (230 ° C e 270 ° C). A matriz pura de PA6 também foi reprocessada, sendo adotada como material de referência. Apesar da mudança de cor, o módulo de Young, as características de estado sólido e o nível de dispersão foram preservados após o reprocessamento. A ausência de alteração da natureza química observada pelo FTIR e as diminuições observadas na viscosidade indicaram que o principal efeito do reprocessamento foi a diminuição do peso molecular. Utilizando a temperatura de 230 °C, observou-se uma diminuição menor na viscosidade após o reprocessamento e quase nenhuma mudança nos parâmetros e propriedades estruturais. A diminuição no peso molecular após o reprocessamento com a temperatura de 270 °C levou a uma menor ductilidade e a diminuição na capacidade de trefilação a frio dos nanocompósitos de PA6. No entanto, nenhuma alteração nas condições de interface, ou aglomeração da argila modificada foi detectada e os nanocompósitos permaneceram claramente dúcteis; assim, revelando a falta de deterioração da interface e a capacidade de reciclagem desses nanocompósitos.

Gawad et al. (2010) também produziram nanocompósitos de PA6 e montmorilonita modificada (5 % em massa de Cloiste 30B). Utilizaram um extrusora monorosca para processar a matriz e produzir os nanocompósitos e escolheram duas temperaturas de processamento: 230 °C e 250 °C. A matriz e os nanocompósitos processados a 230 °C foram reprocessados novamente, porém

dessa vez a 250 °C. Eles observaram que a temperatura de processamento exerce um papel importante na melhoria da dispersão e que o reprocessamento realizado em temperaturas mais elevadas (no caso de 250 °C) pode melhorar, tanto a dispersão (prevenindo a reaglomeração), quanto a esfoliação levando a produção de nanocompósitos com melhores propriedades (Nanoindentação, dureza e módulo). Os autores discutiram também como a mudança de viscosidade do fundido, juntamente com a temperatura de processamento afetam a esfoliação e a dispersão da carga. A viscosidade elevada do fundido, juntamente com as baixas temperaturas de processamento resultam em maiores tensões de cisalhamento durante a mistura o que inicia o processo de esfoliação, porém impede a dispersão homogênea da carga. Ao utilizar a temperatura mais elevada (250 °C) foi possível melhorar, tanto a esfoliação, quanto obter uma dispersão mais uniforme.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os principais materiais utilizados na elaboração do trabalho, as metodologias empregadas para a funcionalização e a caracterização da HNT pura e modificada, bem como, o processamento, a reciclabilidade e as técnicas utilizadas para caracterizar a matriz e os nanocompósitos de PA11/HNT desenvolvidos.

3.1 Materiais

Os principais materiais utilizados ao longo do presente trabalho foram:

- Poliamida Rilsan® BESNO P40 TL, Arkema; esse *grade* contém plastificante e é projetado para extrusão, o material seco apresenta um índice de fluidez de 3 cm³/10 min (ISO 1133), temperatura 235 °C, carga 10 kg.
- Nanotubos de haloisita (HNT) da Sigma Aldrich; número CAS 1332- 58- 7, fórmula empírica $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$, massa molar 294,19 g/mol, densidade de 2,53 g/cm³, diâmetro de 30 nm a 70 nm e comprimento de 1 µm a 3 µm.

- 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (MAPTS) 98%, Sigma Aldrich; número CAS 2530-85-0, fórmula linear $H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ e massa molar 248,35 g/mol.
- 4,4'-bis(2-benzoxazolil) estilbeno (EPB) 97 %, Sigma Aldrich; número CAS 1533-45-5, fórmula empírica $C_{28}H_{18}N_2O_2$, massa molar de 414,45 g/mol.

3.2 Metodologia

3.2.1. Funcionalização dos nanotubos de haloisita (HNT)

A primeira parte do trabalho trata-se da funcionalização dos nanotubos de haloisita com dois agentes de acoplamento, conforme as metodologias apresentadas a seguir.

3.2.1.1 Agente de acoplamento: 3 -(trimetoxisilil)propil metacrilato (MAPTS)

A funcionalização do tipo covalente foi realizada com o silano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MAPTS). A haloisita foi mantida em estufa a 80 °C por 12 horas antes de iniciar os procedimentos de funcionalização. Para a funcionalização com MAPTS utilizou-se duas soluções de etanol e água (150 mL) nas razões mássicas de 1:0,01 e 1:1 conforme apresentado na **Tabela 6**.

Tabela 6. Funcionalização covalente da haloisita (HNT) com 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MAPTS)

Amostra	HNT (% em massa)	MAPTS (% em massa)	HNT (g)	MAPTS (g)	Razão etanol / água
75HM ^(a,b)	75	25	10	3,3	1: 0,01
50HM ^(a,b)	50	50	10	10	1: 0,01
25HM ^(a,b)	25	75	10	30	1: 0,01
10HM ^(a,b)	10	90	10	90	1: 0,01
75 HM 1:1 ^(a,c)	75	25	10	3,3	1:1
50HM 1:1 ^(a,c)	50	50	10	10	1:1
25HM 1:1 ^(a,c)	25	75	10	30	1:1
10 HM 1:1 ^(a,c)	10	90	10	90	1:1

(a) primeiros números e sigla H = % em massa de haloisita,

(b) sigla M = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:0,01;

(c) sigla M1:1 = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:1.

Fonte: autor da tese.

As diferentes concentrações de MAPTS foram solubilizadas nestas

soluções por agitação magnética, pH ajustado para pH = 4 (por meio da adição de ácido acético; a fim de catalisar a hidrólise e evitar a condensação dos silanóis) e mantidas a 40 °C por 45 minutos para a hidrólise do MAPTS. Após essa etapa, a haloisita (10 g) foi adicionada às soluções e mantida sob agitação magnética por 15 minutos, ultrassonicadas por 25 minutos e mais 1 hora de agitação magnética. Em seguida, o material foi lavado com etanol com o auxílio de um sistema de filtração a vácuo, utilizando uma membrana, e por fim seco em estufa a 80 °C por 12 horas (a fim de formar ligações covalentes entre o silano e a HNT).

3.2.1.2 Agente de acoplamento: 4,4'-bis(2-benzoxazolil) estilbeno (EPB).

A funcionalização do tipo não covalente foi realizada com o 4,4'-bis(2-benzoxazolil) estilbeno (EPB) conforme apresentado pela **Tabela 7**.

Tabela 7. Funcionalização não covalente da haloisita (HNT) com 4,4'-bis(2-benzoxazolil) estilbeno (EPB)

Amostra	HNT (% em massa)	EPB (% em massa)	HNT (g)	EPB (g)
90HE ^(a,b)	90	10	10	1,11
95HE ^(a,b)	95	5	10	0,53
99,75HE ^(a,b)	99,75	0,25	10	0,025

(a) primeiros números e sigla H = % em massa de haloisita;

(b) sigla E = haloisita funcionalizada com EPB

Fonte: autor da tese.

A haloisita foi mantida em estufa a 80°C por 12 horas antes de iniciar os procedimentos de funcionalização. Para a funcionalização com o EPB, utilizou-se um almofariz de ágata e misturou-se mecanicamente a HNT (10 g) com diferentes proporções de EPB.

3.2.2 Preparação dos nanocompósitos

A segunda parte do trabalho trata-se do estudo da influência da incorporação, via intercalação no estado fundido, da haloisita pura e funcionalizado na matriz de poliamida 11 (*grade* Rilsan® BESNO P40 TL). Incorporou-se diferentes concentrações de haloisita pura e funcionalizada com EPB (90HE) e MAPTS (50HM1:1) e avaliou-se a reciclabilidade dos novos nanocompósitos, conforme apresentado pela **Tabela 8** e ilustrado no organograma da **Figura 9**.

Tabela 8. Poliamida 11 e seus nanocompósitos com haloisita (HNT) pura e funcionalizada com 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MAPTS) e 4,4'-bis(2-benzoxazolil) estilbeno (EPB)

Amostras da matriz de poliamida 11	PA11/HNT (% em massa)	n° de extrusões
PA11 (grade Rilsan® BESNO P40 TL)	100/0	0
PA11 (1E) - extrudada 1 vez	100/0	1
PA11 (2E) - extrudada 2 vezes	100/0	2
PA11 (3E) - extrudada 3 vezes	100/0	3
Amostras de nanocompósitos com HNT pura	PA11/HNT (% em massa)	n° de extrusões
PA11/HNT 98/2	98/2	1
PA11/HNT 98/2 (2E) - extrudado 2 vezes	98/2	2
PA11/HNT 98/2 (3E) - extrudado 3 vezes	98/2	3
PA11/HNT 94/6	94/6	1
PA11/HNT 90/10	90/10	1
Amostras de nanocompósitos com HNT funcionalizada com EPB (90HE^a)	PA11/90HE (% em massa)	n° de extrusões
PA11/90HE 98/2	98/2	1
PA11/90HE 98/2 (2E) - extrudado 2 vezes	98/2	2
PA11/90HE 98/2 (3E) - extrudado 3 vezes	98/2	3
PA11/90HE 94/6	94/6	1
PA11/90HE 90/10	90/10	1
Amostras de nanocompósitos com HNT funcionalizada MAPTS (50HM1:1^b)	PA11/50HM1:1 (% em massa)	n° de extrusões
PA11/50HM1:1 98/2	98/2	1
PA11/50HM1:1 98/2 (2E) - extrudado 2 vezes	98/2	2
PA11/50HM1:1 98/2 (3E) - extrudado 3 vezes	98/2	3
PA11/50HM1:1 94/6	94/6	1
PA11/50HM1:1 90/10	90/10	1

(a) 90HE = HNT (90 %) funcionalizada com EPB (10 %)

(b) 50HM1:1 = HNT (50 %) funcionalizada com MAPTS (50 %)

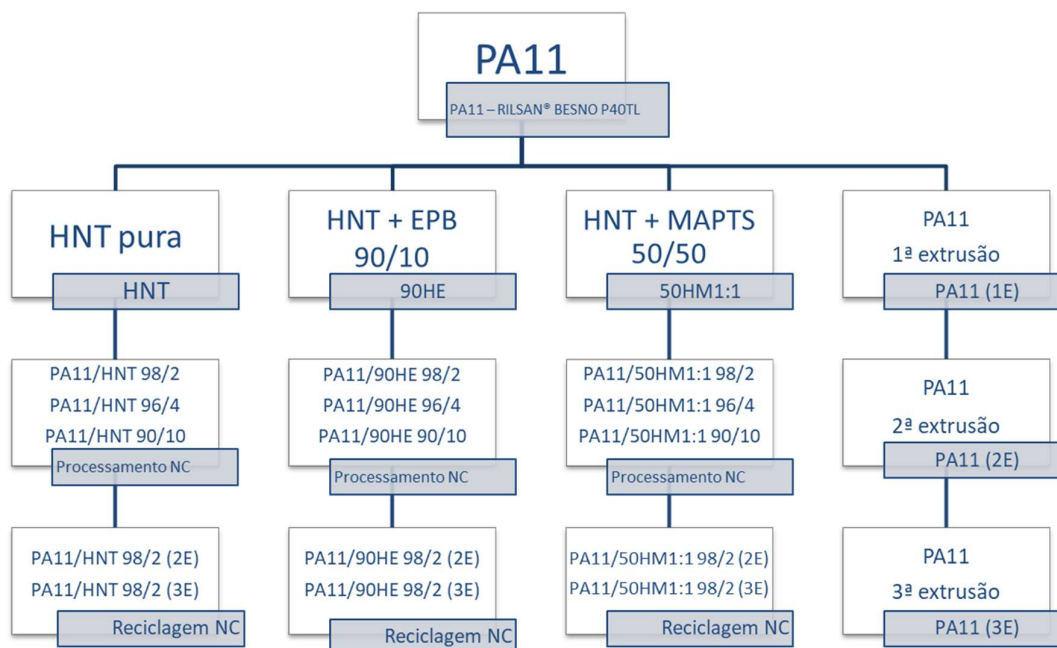
Fonte: autor da tese.

Para o processamento dos nanocompósitos, preparou-se 500 g de cada amostra (**Tabela 8**) via intercalação no estado fundido, em uma extrusora dupla rosca, corrotante, com rosca de 16 mm de diâmetro (D) e razão comprimento/diâmetro (L/D) de 40, modelo AX16-DR, **Figura 10 a**.

Utilizou-se um perfil crescente de temperatura nas nove zonas de aquecimento, 200/215/220/225/230/235/240/245/250 °C, uma velocidade da rosca de alimentação de 10 rpm e na rosca de extrusão de 300 rpm.

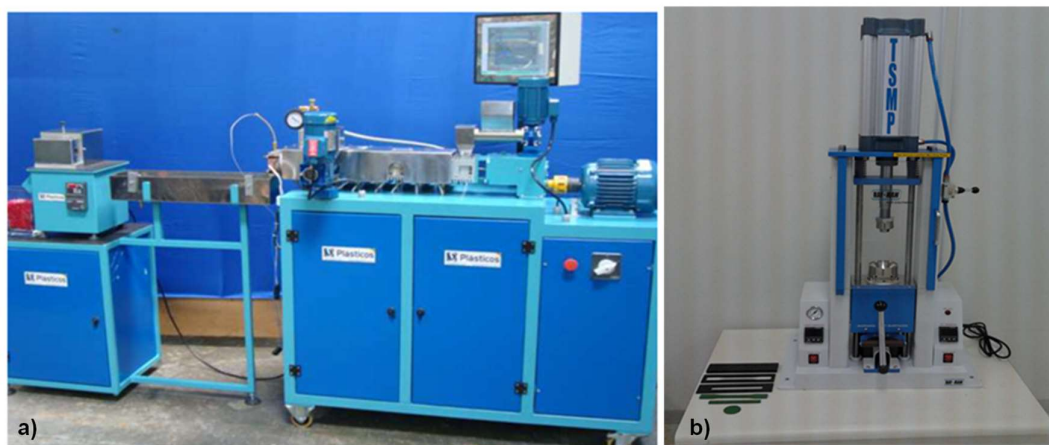
Para a preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos (flexão, tração e impacto) utilizou-se a injetora de bancada Ray Ran /TSMF, **Figura 10 b**, uma temperatura de barril de 250 °C a 270 °C, temperatura do molde de 40 °C e pressão de injeção de 350 bar.

Figura 9. Organograma dos materiais processados e reciclados



Fonte: autor da tese.

Figura 10. (a) Extrusora dupla rosca corrotante modelo AX16-DR; (b) Injetora de bancada Ray Ran/TSMP



Fonte: autor da tese.

3.2.3. Técnicas de caracterização da haloisita pura e funcionalizada, da matriz e dos nanocompósitos

Nessa seção serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para caracterizar tanto a HNT pura, quanto a HNT modificada, bem

como as utilizadas para caracterizar a matriz de poliamida 11 e os nanocompósitos resultantes da incorporação dos nanotubos.

3.2.3.1 Picnometria de hélio

Determinou-se a densidade real da haloisita e da haloisita funcionalizada por picnômetro de hélio no equipamento da marca Quantachrome Instruments, como mostra a **Figura 11**.

A técnica permite a determinação do volume real ocupado por uma quantidade específica de material a partir da comparação da variação de pressão de hélio na câmara que contém a amostra e a câmara de expansão, ambas ligadas por uma válvula (válvula de expansão). A densidade real é obtida a partir da **Equação 1**, ou seja, a partir da relação entre a massa de sólido (massa de amostra introduzida no equipamento) e o volume real determinado a partir da **Equação 2** (derivada da lei dos gases) (MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

Figura 11. Picnômetro de hélio



Fonte: autor da tese.

$$\rho_{\text{real}} = \frac{m}{V_{\text{real}}} \quad (1)$$

Onde ρ_{real} = densidade real (g/cm^3), m = massa de amostra (g), V_{real} = volume real (cm^3).

$$V_{\text{real}} = V_a - \frac{V_a}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (2)$$

Onde P_1 – pressão da câmara contendo a amostra, P_2 – pressão obtida após abertura da válvula de expansão conectando a câmara que contém a amostra à câmara de expansão, por isso $P_2 < P_1$, V_a – volume da câmara da amostra, V_e - volume da câmara de expansão, V_{real} – volume real (MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

3.2.3.2 Potencial zeta e tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) baseia-se no fato das partículas sub/micrométricas suspensas em um fluido estarem em constante movimento aleatório (movimento Browniano). As partículas em suspensão interagem diretamente com o feixe de luz e o fenômeno de espalhamento da luz (radiação eletromagnética) é dependente da mobilidade das partículas (velocidade com que elas se movem). Sendo assim, por meio dessa técnica é possível calcular o coeficiente de difusão relacionado ao movimento Browniano. Para tal, a amostra é irradiada com um laser e as flutuações de intensidade de luz espalhada pelas partículas são analisadas. Partículas menores tendem a movimentar-se mais rapidamente que partículas maiores, ou seja, o coeficiente de difusão translacional (D) das partículas é inversamente proporcional ao seu tamanho (diâmetro hidrodinâmico), como apresentado pela equação de Stokes-Einstein, **Equação 3** (STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016).

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_H} \quad (3)$$

Onde, k – constante de Boltzmann, T – temperatura em Kelvin, η – viscosidade do meio dispersante e d_H – raio hidrodinâmico da partícula.

No caso do potencial zeta, esse é determinado indiretamente pelo método de espalhamento de luz eletroforético (ELS) que mede a mobilidade das partículas através de uma medição óptica de espalhamento de luz eletroforético por meio do efeito *Doppler*. A suspensão de partículas que possuem carga eletrocinética é colocada em uma célula (cubeta) contendo um par de eletrodos. O potencial é aplicado entre os eletrodos, e por meio do processo de eletroforese as partículas de carga negativa são atraídas para o eletrodo de sinal oposto e

vice-versa. Ao se aplicar o campo elétrico entre os eletrodos, as partículas carregadas movem-se no sentido oposto às suas cargas. A mobilidade eletroforética (μ_e) pode ser calculada pela **Equação 4** (SHAW, 1969).

$$V = \mu_e E \quad (4)$$

Onde: V= velocidade de migração das partículas (V) e E= campo aplicado (E).

A partir do valor de μ_e é possível calcular o valor do potencial zeta, utilizando a equação de Smoluchowski (**Equação 5**) (SHAW, 1969).

$$\zeta = \frac{\mu_e \eta}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (5)$$

Onde: ζ = potencial zeta; η = viscosidade do meio; ϵ_0 = permissividade do vácuo; ϵ = constante dielétrica da água.

Para determinação do potencial zeta e do tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz utilizou-se o equipamento NanoPlus-3 da Micromeritic (Particulate System), **Figura 12**. Para tal determinação, as amostras de HNT e HNT funcionalizada foram dispersas em água deionizada e submetidas a ultrassonificação.

Figura 12. Analisador de tamanho de partícula e potencial zeta



Fonte: autor da tese.

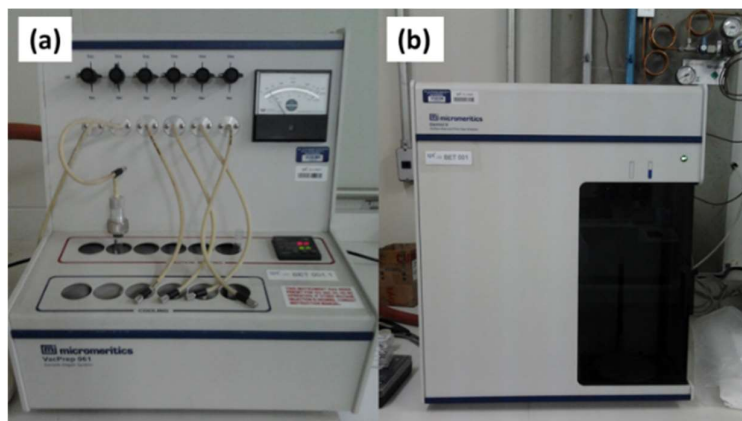
3.2.3.3 Determinação de área superficial específica

A área superficial específica de um material é determinada através da medição da quantidade de gás adsorvido (adsorbato) necessária para cobrir a superfície externa e poros internos acessíveis do sólido.

A área superficial específica da haloisita pura e da haloisita funcionalizada foi determinada por isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) pela adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ através da **Equação 6** (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1936; SANTANA et al., 2012), no intervalo de pressão relativa (P/P_0) das isotermas entre 0,06 e 0,2 e adotando o valor de $0,162\text{ nm}^2$ para a seção transversal das moléculas de nitrogênio adsorvidas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram previamente desumidificadas a vácuo a uma temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a pressão atingir 10 mmHg no acessório do equipamento Micromeritics Gemini V

Figura 13

Figura 13. Analisador de área superficial específica



Fonte: autor da tese

$$\text{Área superficial específica } (S_{BET}) = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0} \quad (6)$$

Onde: V_m = volume da monocamada de gás adsorvido, σ = área efetiva ocupada por uma molécula de adsorbato ($1,6 \times 10^{-20}\text{ m}^2$ para o nitrogênio), N_A = número de Avogadro (mol^{-1}), m = massa de adsorbato (g), V_0 = volume molar do gás a STP ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Para o cálculo de tamanho de partícula a partir do BET, utilizou-se a **Equação 7** (FRANCISCO et al., 2020).

$$\text{Tamanho de partícula (nm)} = \frac{6000}{\text{área superficial específica por BET} \times \rho} \quad (7)$$

Onde: 6000 é o fator de forma para partículas esféricas (de modo a ser comparável com a análise de DLS), ρ = densidade (g/cm^3), para HNT = $2,5\text{ g/cm}^3$

e para o EPB = $1,39 \text{ g/cm}^3$ e para o MAPTS = $1,05 \text{ g/cm}^3$.

3.2.3.4 Ensaios de hidrofiliçidade

Realizou-se um teste para verificar a hidrofiliçidade da haloisita pura e da haloisita funcionalizada a partir de um ensaio de hidrofiliçidade conforme GUO, *et al.* (2009). Pesou-se cerca 0,2 g de haloisita pura e 0,2 g de cada haloisita funcionalizada, cada qual adicionada a um tubo de ensaio separadamente. Adicionou-se então aos tubos 10 mL de tolueno, para posterior agitação em um ultrassom por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se água deionizada e deixou-se por mais 10 minutos em agitação no ultrassom. Por fim, as amostras foram mantidas em repouso para observação da retenção da haloisita no solvente.

3.2.3.5 Tensiometria

Para determinação da energia de superfície da haloisita pura e da haloisita funcionalizada utilizou-se o tensiômetro Dataphysics DCAT 11 com o kit de acessórios para pós (PUR 11), **Figura 14**.

Figura 14. Tensiômetro Dataphysics DCAT 11.



Fonte: autor da tese.

O n-hexano foi utilizado para realizar a curva de calibração e determinação da constante C de cada amostra no equipamento. A equação de Washburn modificada (**Equação 8**) é utilizada pelo equipamento para calcular o ângulo de contato de cada amostra em três solventes (água, etanol e etileno

glicol) com características, como mostra a **Tabela 9** (ANNAMALAI et al., 2016).

$$W^2 = c \frac{\gamma_l \cos \theta \rho^2}{2\eta} t \quad (8)$$

Onde w = peso, ρ = densidade do líquido, γ_l = tensão superficial do líquido, θ = ângulo de contato avançado, η = viscosidade do líquido, c = constante determinada experimentalmente para cada tipo de pó de embalagem, com a utilização de um líquido umectante como n-hexano, onde ângulo de contato pode ser assumido como 0° ($\cos 0 = 1$).

Tabela 9. Tensão superficial dos solventes utilizados

Solventes	Tensão superficial (SFT)		
	Total (mN/m)	Dispersiva (mN/m)	Polar (mN/m)
n-hexano	18,43	18,43	0
etanol	23,7	19,3	4,4
etilenoglicol	48	29	19
água	72,1	19,9	52,2

Fonte: autor da tese.

Para determinar a energia superficial das amostras e seus componentes (dispersivos e polares), o modelo Owens-Wendt & Kaelble foi aplicado no *software* do equipamento (**Equação 9**), e o ângulo de contato determinado anteriormente foi considerado.

$$\frac{1}{2} \frac{[\gamma_{LV}(1 + \cos\theta)]}{\sqrt{\gamma_{LV}^D}} = \sqrt{\gamma_{SV}^P} \sqrt{\frac{\gamma_{LV}^P}{\gamma_{LV}^D}} + \sqrt{\gamma_{SV}^D} \quad (9)$$

Onde: $\gamma_{SV}^D, \gamma_{LV}^D$ são componentes dispersivas e $\gamma_{SV}^P, \gamma_{LV}^P$ são componentes polares da energia de superfície do sólido e do líquido, respectivamente

3.2.3.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos funcionalizantes, da haloisita pura e funcionalizada foi avaliada a partir da técnica de análise termogravimétrica, no equipamento Mettler Toledo TGA/DSC1 STARe System, como mostra a **Figura 15**. As amostras (aproximadamente 15 mg) foram submetidas a um programa de aquecimento, na faixa de 25°C a 1000°C , com uma taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar sintético, sob fluxo de $50\text{ mL}/\text{min}$, e

utilizando um cadinho de alumina aberto. Realizou-se uma duplicata das amostras de haloisita pura e de haloisita funcionalizada.

No caso das amostras funcionalizadas com o silano MAPTS, utilizou-se a metodologia aplicada por PONTÓN et al.(2014), a partir da **Equação 10**, para quantificar a quantidade de silano enxertado (em termos propil metacrilato por nm²) na superfície da HNT

$$N_R = \frac{W}{M} \times \frac{N_A}{100} \times \frac{1}{S} \quad (10)$$

Onde, W = quantidade de grupo enxertado/incorporado (% em massa), M = massa molecular do fragmento (127 g/mol), NA = número do Avogrado, S = área superficial específica da HNT (nm²/g) após funcionalização. Calcula-se o W subtraindo a perda de massa da HNT pura e modificada entre 250 °C e 650 °C (faixa de temperatura onde ocorre quebra da ligação entre Si – C).

Figura 15. Analisador térmico TG/DSC 1 Mettler, modelo Star e System



Fonte: autor da tese.

3.2.3.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A temperatura e entalpia de fusão, temperatura e percentagem de cristalização dos nanocompósitos, foram avaliadas a partir da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) no equipamento Mettler Toledo DSC, conforme apresentado na **Figura 16**.

As amostras (de 13 mg a 14 mg) foram submetidas a dois ciclos de aquecimento, o primeiro realizado a fim de eliminar o histórico térmico das

amostras. O programa de aquecimento foi realizado na faixa de 25 °C a 250 °C, com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/ min, e atmosfera de nitrogênio sob fluxo de 50 mL/min e patamar isotérmico por 2 minutos a 250°C, e o programa de resfriamento na faixa de 250 °C a 25 °C nas mesmas condições e patamar isotérmico a 25 °C. Para o cálculo da percentagem de cristalização das amostras utilizou-se a **Equação 11**.

$$\% \text{ cristalização} = \frac{\Delta H_f \text{ da matriz dos nanocompósitos}}{(\Delta H_f \text{ do polímero } 100\% \text{ cristalino}) \cdot m} \cdot 100\% \quad (11)$$

Onde ΔH_f da matriz dos nanocompósitos = entalpia de fusão da matriz polimérica; ΔH_f do polímero 100% cristalino = entalpia de fusão para o polímero 100 % cristalino, com valor de 240 J/g para a poliamida 11 (HUANG et al., 2009), m = fração mássica de polímero em cada nanocompósito (SPERLING, 2006).

Figura 16. Célula calorimétrica Mettler modelo DSC822°



Fonte: autor da tese.

3.2.3.8 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos para identificação das bandas de absorção dos grupos orgânicos e inorgânicos presentes na estrutura química das amostras, de forma a caracterizar a haloisita pura e funcionalizada. Os ensaios foram realizados em um espectrômetro Thermo, modelo Nicolet 8700/6700, conforme apresentado pela **Figura 17**.

Figura 17. Espectrômetro Thermo, modelo Nicolet 8700/6700.



Fonte: autor da tese.

As amostras foram analisadas utilizando a técnica de amostragem de refletância total atenuada (ATR), no caso da HNT modificada com EPB. No caso das amostras funcionalizadas com o MAPTS foi necessário homogeneizá-las com KBr em um almofariz de ágata e prensá-las com uma prensa manual e utilizar o módulo de transmissão.

3.2.3.9 Ensaio mecânicos

Ensaio de flexão

Determinou-se a resistência à flexão das amostras com base na norma ASTM D790-10. Ensaíram-se cinco corpos de prova de cada amostra no equipamento universal de ensaios Emic Linha DL (**Figura 18**). Utilizou-se a **Equação 12** para determinar a velocidade de ensaio (R), a **Equação 13** para determinar a distância entre apoios (L), a **Equação 14** para determinar a tensão máxima (σ_f) e a **Equação 15** para determinar o módulo de elasticidade (E_b) de cada grupo de amostras. O teste é finalizado quando a deformação máxima na superfície externa do corpo de prova atinge 0,05 mm/mm, ou se ocorrer fratura antes de se atingir a deformação máxima. A deflexão onde esta deformação irá ocorrer pode ser calculada considerando o valor de $r=0,05$ mm/mm na **Equação 16**.

$$R = \frac{z L^2}{6d} \quad (12)$$

$$L = 16 \times d \quad (13)$$

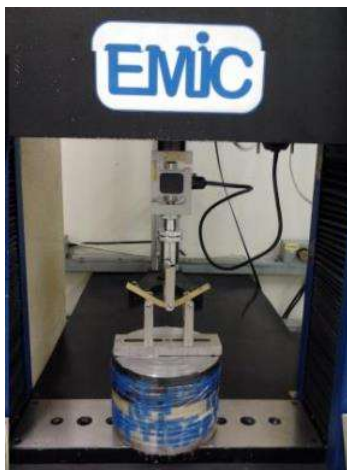
$$\sigma_f = \frac{3 PL}{2bd^2} \quad (14)$$

$$EB = \frac{L^3 m}{4 \times b \times d^3} \quad (15)$$

$$D = \frac{rL^2}{6d} \quad (16)$$

Onde: R = velocidade de ensaio (mm/min); Z = constante, cujo valor é 0,01;
d = espessura média dos corpos de prova da amostra (mm), não deve exceder $\frac{1}{4} \times L$; b = largura média dos corpos de prova da amostra (mm); L = distância entre apoios (mm); P = força máxima (N); m = declive da curva carga-deflexão (N/mm).

Figura 18. Ensaio de flexão no equipamento universal de ensaios Emic Linha DL



Fonte: autor da tese

Ensaio de tração

Determinou-se a resistência à tração das amostras com base na norma ASTM D638-10. Ensaíram-se cinco corpos de prova (tipo I) de cada amostra no equipamento universal de ensaios Emic Linha DL (**Figura 19**), utilizando uma velocidade de 50 mm/min.

Figura 19. Ensaio de tração no equipamento universal de ensaios Emic Linha DL

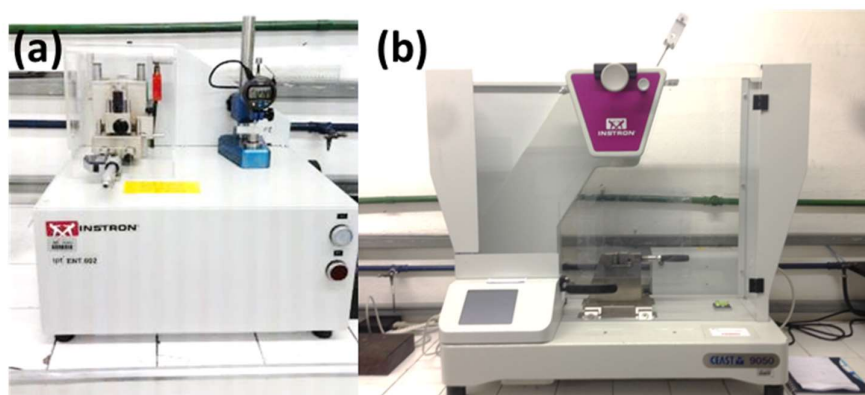


Fonte: autor da tese.

Ensaio de impacto tipo Izod

O ensaio de impacto tipo Izod foi realizado com base na norma ASTM D256 -10. Ensaaiaram-se dez corpos de prova de cada amostra, entalhadas no entalhador motorizado da Instron, **Figura 20 a**. As amostras foram ensaiadas utilizando um pêndulo de 5,5 J no equipamento modelo CEAST 9050 da Instron como mostra a **Figura 20 b**. Lembrando que de acordo com a norma, o pêndulo escolhido deve ser capaz de fornecer uma energia de $2,7 \pm 0,14$ J. Esse pêndulo deve ser utilizado em todos os corpos de prova extraindo menos de 85 % dessa energia.

Figura 20. (a) entalhador e (b) equipamento para ensaio de impacto



Fonte: autor da tese.

As amostras foram avaliadas de acordo com os quatro tipos de falha, segundo a norma ASTM D256 -10, conforme apresentado na **Tabela 10**.

Tabela 10. Classificação dos quatro tipos de falha segundo a norma ASTM D256 10

C	Fratura completa – fratura onde o corpo de prova separa-se em duas ou mais partes.
H	Fratura <i>Hinge</i> – fratura incompleta, de modo que uma parte da amostra não consegue se sustentar acima da horizontal quando a outra parte é mantida na vertical (ângulo inferior a 90 °).
P	Fratura parcial – uma fratura incompleta que não atende à definição de fratura <i>hinge</i> , mas fraturou pelo menos 90 % da distância entre o vértice do entalhe e o lado oposto.
NB	Não fratura – fratura incompleta, em que a fratura se estende a menos de 90 % da distância entre o vértice do entalhe e o lado oposto.

Fone: Adaptado da norma ASTM D256-10.

3.2.3.10 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS)

Para caracterização morfológica da haloisita, da matriz e dos nanocompósitos, utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de Alta Resolução com fonte de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG), marca *FEI*, modelo *Quanta 3D* (Figura 21).

Figura 21. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de Alta Resolução com fonte de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG), marca FEI, modelo Quanta 3D



Fonte: autor da tese.

No caso da matriz e dos nanocompósitos, esses foram fraturados com o auxílio de nitrogênio líquido. A aquisição de imagens foi feita com o equipamento operando sob tensão de aceleração de 10 kV e em condição de alto

vácuo. A caracterização química de algumas regiões microestruturais foi realizada por espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS) acoplada ao MEV. As amostras foram coladas na porta amostra com o auxílio de uma fita de carbono e recobertas por um filme fino de Au/Pd por *sputtering*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos nanotubos funcionalizados de haloisita

Nesta seção serão abordados os ensaios utilizados para caracterizar a HNT pura e para avaliar a ocorrência da modificação da haloisita por meio da funcionalização covalente com o MAPTS e da funcionalização não covalente com o EPB. Como apresentado na **seção 3.2.1**, avaliou-se uma série de concentrações de funcionalizantes, no entanto, escolheu-se apenas uma concentração com cada funcionalizante para o estudo de incorporação na matriz.

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização da amostra de HNT pura e funcionalizada a 90HE e a 50HM1:1 que foram as amostras escolhidas para incorporação na matriz. Os resultados de caracterização das demais amostras serão apresentados no **APÊNDICE A** ao **APÊNDICE F**.

4.1.1 Densidade real

A **Tabela 11** apresenta os valores de densidade da HNT pura e funcionalizada com MAPTS e EPB. Os resultados das demais amostras funcionalizadas encontram-se no **APÊNDICE A, Tabela 32**.

Tabela 11. Densidade da haloisita pura e funcionalizada

Amostra	Densidade real (g/cm ³)
HNT	2,5 ± 0,6
50HM1:1 ^(a)	2,1 ± 0,5
90HE ^(b)	2,4 ± 0,2

(a) 50HM1:1 = HNT (50 %) funcionalizada com MAPTS (50 %)
 (b) 90HE = HNT (90 %) funcionalizada com EPB (10 %)

Fonte: autor da tese.

A densidade média da HNT pura foi de 2,5 g/cm³, estando de acordo com o reportado na literatura (DRITS; SAKHAROV; HILLIER, 2018). Após a funcionalização da HNT observou-se uma ligeira redução na densidade média.

Essa redução está relacionada ao contributo dos funcionalizantes, que apresentam uma densidade inferior ao da HNT. O MAPTS é um líquido com densidade de 1,05 g/cm³ e o EPB é um sólido com densidade de 1,39 g/cm³.

4.1.2 Tamanho de partícula e potencial zeta

Os resultados de DLS e de potencial zeta da HNT pura e funcionalizada são apresentados na **Tabela 12**. Os resultados das demais amostras funcionalizadas encontram-se no **APÊNDICE B (Tabela 33)** e as curvas de potencial zeta de todas as amostras podem ser observadas na **Figura 72**.

Tabela 12. Diâmetro hidrodinâmico médio, índice de polidispersividade e potencial zeta da haloisita pura e funcionalizada

Amostra	Diâmetro hidrodinâmico médio - DLS (nm)	Índice de polidispersividade - DLS	Potencial zeta (mV)
HNT	330 ± 10	0,20	- 15,8 ± 1,3
50HM1:1 ^(a)	340 ± 21	0,20	- 27,9 ± 4,2
90HE ^(b)	410 ± 47	0,24	- 24,8 ± 0,6

(a) 50HM1:1 = HNT (50 %) funcionalizada com MAPTS (50 %)
 (b) 90HE = HNT (90 %) funcionalizada com EPB (10 %)

Fonte: autor da tese

É importante destacar que o diâmetro hidrodinâmico médio por DLS é tipicamente interpretado em termos de partículas de morfologia esférica, mas a haloisita apresenta uma morfologia tubular, portanto, os resultados de tamanho de partícula nesse caso, não correspondem claramente a uma única dimensão (comprimento ou diâmetro), mas a um valor combinado (FRANCISCO et al., 2020). O índice de polidispersividade de todas as amostras é de cerca de 0,2 o que indica uma dispersão mais monodispersa.

A HNT pura apresentou um diâmetro hidrodinâmico médio de 330 nm no meio aquoso. O valor está dentro da faixa relatada na literatura (LIU et al., 2014; YUAN; TAN; ANNABI-BERGAYA, 2015). Com a funcionalização, ocorreu um ligeiro aumento no diâmetro hidrodinâmico médio da partícula.

A HNT apresentou um potencial zeta médio de - 15,8 mV, valor próximo ao observado por PAN et. al. (2017) para o mesmo pH (em torno de 7 para água deionizada). Este valor negativo aponta para um carregamento negativo na superfície da HNT. Tal se deve sobretudo à influência da sílica presente na sua superfície externa, com uma pequena contribuição da alumina

positiva na superfície interna (VEERABADRAN; PRICE; LVOV, 2007; LIU et al., 2007).

Após a modificação superficial, ocorreu um aumento no potencial zeta, o que sugere um aumento de repulsão entre os tubos de HNT modificados, que pode ocorrer devido às interações eletrostáticas e estéricas, melhorando a estabilização dos tubos (FRANCISCO et al., 2020). O mesmo efeito foi reportado por CAVALLARO et al. (2014) para a HNT funcionalizada com alcanatoatos de sódio.

4.1.3 Área superficial específica

A área superficial específica da HNT pura e funcionalizada, determinada pelo método de BET (Brunauer, Emmett and Teller) é apresentada na **Tabela 13**. O resultado das demais amostras funcionalizadas encontram-se na **Tabela 34** e as isotermas de adsorção de todas as amostras estudadas na **Figura 73**, ambas no **APÊNDICE C**.

Tabela 13. Resultados obtidos pelo método de BET da haloisita pura e funcionalizada

Amostra	BET		
	Área superficial específica (m ² /g)	Valor de C	Tamanho de partícula (nm)
HNT	54 ± 0,1	155	283
50HM1:1 ^(a)	31 ± 0,2	40	347
90HE ^(b)	38 ± 0,2	95	380

(a) 50HM1:1 = HNT (50 %) funcionalizada com MAPTS (50 %)
 (b) 90HE = HNT (90 %) funcionalizada com EPB (10 %)

Fonte: autor da tese

Os resultados apresentados mostram que a haloisita apresentou um valor de área superficial específica de 54 m²/g, valor próximo ao reportado na literatura (LIU et al., 2007; PASBAKSH; HOW; PIAO, 2012) e isoterma de adsorção do tipo II, ou seja, em regiões de baixa pressão relativa ($P/P_o < 0,8$) apresentou um comportamento relativamente plano e em regiões de elevada pressão relativa ($P/P_o > 0,8$) a isoterma tende a aumentar rapidamente, como mostrado no **APÊNDICE C (Figura 73)**.

A constante C está relacionada à interação das moléculas de nitrogênio (gás da análise) adsorvido com a superfície da haloisita, quanto maior o valor da

constante C, maior a energia de interação entre o gás da análise e os grupos livres de Al-OH /Si-OH na superfície da HNT. No caso da HNT pura, esse valor é de 155. Através do método BJH (Barret, Joyner and Halenda) é possível observar que a estrutura da haloisita apresenta mesoporos no valor de 93 Å, ou seja, diâmetro de poro entre 20 Å e 500 Å (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Os resultados obtidos pelo método BET (**Tabela 13**) mostram que a área superficial específica tende a diminuir com o aumento da quantidade de MAPTS e de EPB. O mesmo foi observado por outros autores com a funcionalização da HNT (LIU et al., 2008; PEIXOTO et al., 2016). A diminuição da área superficial pode estar relacionada à ocupação dos funcionalizantes no lúmen da HNT, reduzindo assim a área total do tubo (FRANCISCO et al., 2020).

A constante C também tende a diminuir com a modificação superficial da HNT, o que revela uma diminuição nos grupos livres de Al-OH/Si-OH presentes em sua superfície. No caso da funcionalização com o MAPTS, as hidroxilas presentes na superfície da HNT formam ligações covalentes com o silano MAPTS, tornando-se menos disponíveis para interagir com o gás nitrogênio da análise. No caso da funcionalização com o EPB, as hidroxilas presentes na HNT podem formar ligações de hidrogênio com o nitrogênio e o oxigênio do EPB, estando também menos disponíveis para interagir com o gás nitrogênio da análise, o que explicaria a redução na constante C das amostras modificadas (FRANCISCO et al., 2020).

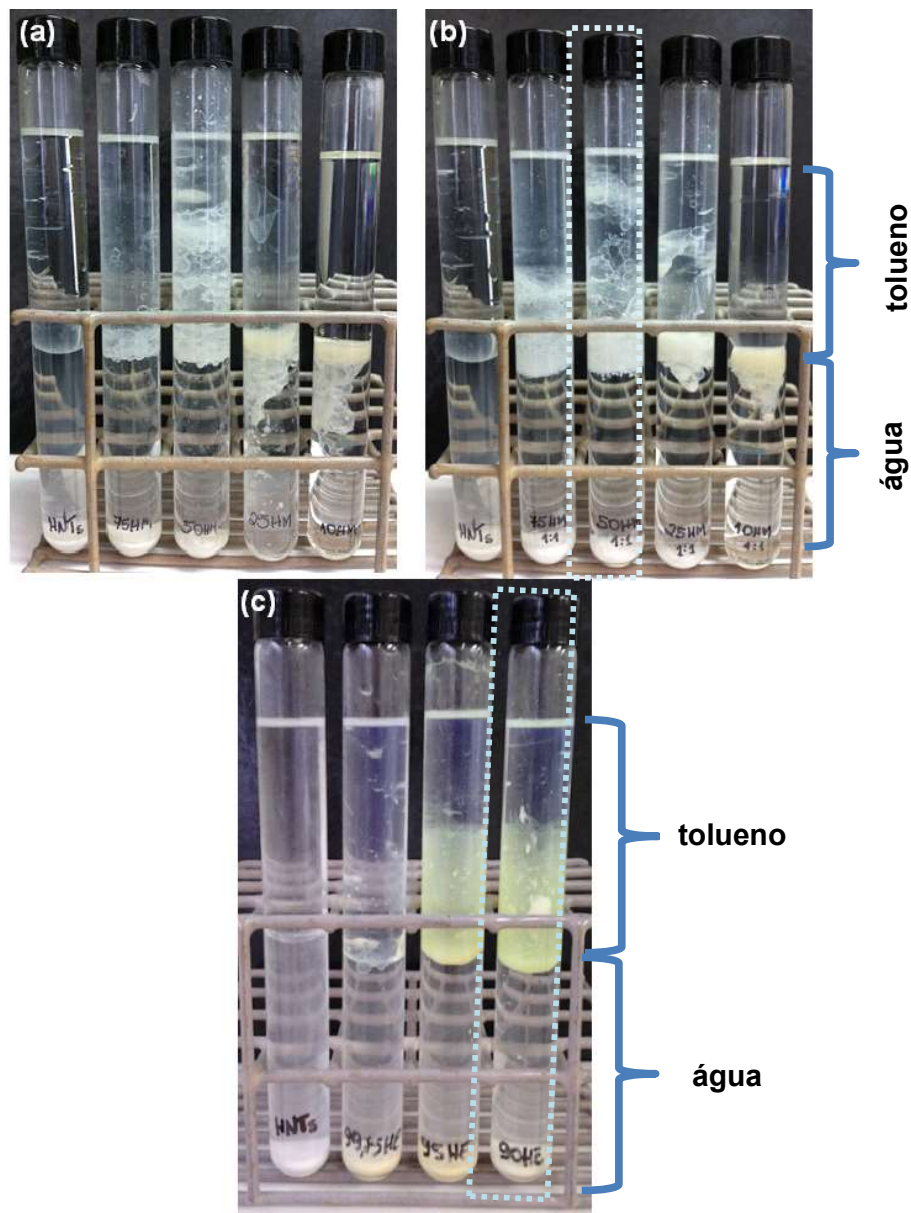
O tamanho de partícula das amostras também foi calculado a partir dos resultados de área superficial específica por BET (**Tabela 13**). O valor de tamanho de partícula da HNT por BET foi de 283 nm. Apesar desse valor estar na mesma ordem de grandeza do obtido por DLS (330 nm), este valor é menor, podendo estar relacionado à maior aglomeração dos tubos na análise DLS (FRANCISCO et al., 2020). Após a modificação da HNT, observou-se um aumento no tamanho das partículas, estando de acordo com os resultados do DLS.

4.1.4 Hidrofilicidade

O ensaio de hidrofilicidade água/tolueno é apresentado na **Figura 22**. A HNT pura não sofreu inchamento em água e permaneceu na fase aquosa por

conta de seu caráter mais hidrofílico, resultado da presença dos grupos silanol e aluminol no final das folhas e também expostos nos defeitos de superfície.

Figura 22. Teste de hidrofiliidade comparativa com a haloisita pura: (a) haloisita funcionalizada com MAPTS - razão mássica etanol/água de 1:0,01; (b) haloisita funcionalizada com MAPTS - razão mássica de etanol/água de 1:1; (c) haloisita funcionalizada com EPB .



Fonte: autor da tese.

A funcionalização, com ambos agentes de acoplamento, aumentou a afinidade da HNT com o tolueno, evidenciado pelo deslocamento dessa para o domínio do tolueno, o que pode ser atribuído a um caráter mais organofílico obtido com a modificação da HNT.

No caso da HNT modificada com EPB, observou-se uma migração parcial, mesmo para a maior concentração de funcionalizante (90HE), já no caso do MAPTS observa-se uma migração total das amostras para a maior concentração de MAPTS (10HM e 10HM1:1). A interação do EPB com a HNT é atribuída a múltiplos mecanismos, que são considerados interações mais fracas do que as ligações covalentes (exemplo do que acontece com o MAPTS) e o fato do EPB não ser um surfactante, ou uma macromolécula típica pode explicar o motivo pelo qual parte da HNT permaneceu na fase aquosa após 24 h (FRANCISCO et al., 2020).

4.1.5 Ângulo de contato e energia de superfície

A **Tabela 14** apresenta os resultados do ensaio de tensiometria da HNT pura e funcionalizada. As curvas obtidas durante o ensaio de tensiometria encontram-se desde a **Figura 74** a **Figura 76 (APÊNDICE D)**. Os resultados das demais amostras de HNT funcionalizada na **Tabela 35**, ambas no **APÊNDICE D**.

Tabela 14. Resultados do ensaio de tensiometria da haloisita pura e funcionalizada

Amostra	Ângulo de contato (°)			Energia de superfície (mN/m)	Componente dispersiva (mN/m)	Componente polar (mN/m)
	Água	Etanol	Etileno glicol			
HNT	85 ± 0,4	73 ± 0,4	60 ± 0,5	29 ± 0,5	1,7 ± 0,1	28 ± 0,5
50HM1:1 ^(a)	82 ± 0,7	41 ± 1,5	52 ± 0,6	29 ± 1,0	10 ± 0,5	18 ± 0,8
90HE ^(b)	89 ± 0,2	78 ± 0,7	84 ± 0,4	21 ± 0,4	1,6 ± 0,1	19 ± 0,3

(a) 90HE = HNT (90 %) funcionalizada com EPB (10 %)

(b) 50HM1:1 = HNT (50 %) funcionalizada com MAPTS (50 %)

Fonte: autor da tese.

O n-hexano foi o solvente utilizado para realizar a curva de calibração e determinar a constante C das amostras no ensaio de tensiometria. Após a determinação da constante C, a equação de Washburn modificada (**Equação 8**) foi utilizada para calcular o ângulo de contato de cada amostra em três solventes (água, etanol e etilenoglicol) diferentes. Os valores obtidos de ângulo de contato foram aplicados para determinar a energia de superfície do pó, de acordo com o método Owens – Wendt– Kaelble, onde as curvas de linearização foram aplicadas para calcular essas energias de superfície.

De acordo com os resultados de tensiometria (**Tabela 14**) é possível

observar que a HNT apresentou uma energia de superfície no valor de 29 mN/m, decomposta em componente polar e dispersiva, cujos valores foram de 28 mN/m e 1,7 mN/m, respectivamente. A componente polar (caráter mais hidrofílico) apresentou um valor superior ao da componente dispersiva (caráter mais hidrofóbico), corroborando o resultado observado no ensaio de hidrofiliidade água/tolueno, discutido anteriormente.

Apesar da funcionalização da HNT com o MAPTS (50HM1:1) apresentar uma energia de superfície igual ao da HNT pura, essa foi responsável por reduzir a componente polar para 18 mN/m e aumentar a componente dispersiva para 10 mN/m.

No caso da HNT funcionalizada com o EPB, observou-se uma redução da energia de superfície total para o valor de 21 mN/m, acompanhada de uma redução na componente polar.

Os resultados mostram que a funcionalização pode afetar as interações intermoleculares (coesão) das moléculas, resultando em uma diminuição no caráter hidrofílico com a modificação da HNT, corroborando também com o comportamento observado no ensaio de hidrofiliidade água/tolueno. É sabido que uma pequena diferença nos níveis de energia superficial entre o polímero e a carga pode ser responsável por melhorar a interação interfacial, permitindo que a carga seja embebida pela matriz polimérica, o que auxilia na transferência de tensões da matriz para a carga em suas interfaces (LI et al., 2016).

4.1.6 Termogravimetria

A estabilidade térmica dos agentes de acoplamento e da haloisita foi determinada por termogravimetria (TGA). As curvas termogravimétricas são apresentadas na **Figura 23** e as temperaturas onde ocorrem as perdas de massa de 5 %, 10 %, 50 % e 95 % estão indicadas na **Tabela 15**.

A curva termogravimétrica da HNT apresentada na **Figura 23** mostra que a haloisita apresenta três eventos térmicos representativos: o primeiro ocorre da temperatura ambiente até cerca de 100 °C e corresponde a saída de água livre adsorvida; o segundo ocorre acima de 100 °C até os 250 °C e corresponde a perda de água localizada na região interlamelar dos nanotubos; e o último entre

cerca de 250 °C e 650 °C, a desidroxilação (PEIXOTO et al., 2016). No término da análise a haloisita apresentou um resíduo mássico de 82,5 %. Esse residual elevado está relacionado a sua natureza inorgânica.

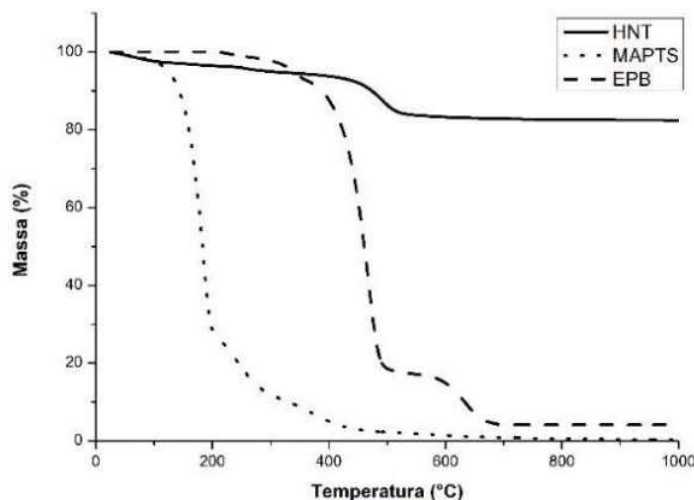
Tabela 15. Análise termogravimétrica da haloisita pura e dos agentes de acoplamento

Amostra	Massa (mg)	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{95%} (°C)	Residual mássico (%)
HNT	16,1	299	474	-	-	82,5
MAPTS ^(a)	13,3	125	143	183	400	0,2
EPB ^(b)	13,7	340	388	460	672	4,2

(a) MAPTS = 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato;
 (b) EPB = 4,4'-bis(2-benzoxazolil) estilbeno;

Fonte: autor da tese.

Figura 23. Curvas termogravimétrica da haloisita e dos funcionalizantes MAPTS e EPB.



Fonte: autor da tese.

O silano MAPTS apresentou uma estabilidade térmica inferior à do EPB, iniciando sua perda de massa a uma temperatura inferior. A perda de 5 % de massa do MAPTS ocorreu em 125 °C, e no caso do EPB essa mesma perda de massa ocorreu a uma temperatura superior (340 °C). O mesmo comportamento é observado para perdas de massa maiores, por exemplo, no caso de 95 % de perda de massa, para o MAPTS ocorreu em 400 °C, enquanto que para o EPB em 672 °C. O EPB também apresentou um residual mássico superior ao do MAPTS, nos valores de 4,2% e 0,2%, respectivamente. A natureza orgânica de ambos os funcionalizantes justificam o fato de seus residuais mássicos serem inferiores ao da haloisita (inorgânica).

A **Tabela 16** compara os resultados da análise termogravimétrica da

HNT pura e funcionalizada. As curvas termogravimétricas (**Figura 77** e **Figura 78**) e os resultados das demais amostras encontram-se no **APÊNDICE E (Tabela 36)**.

Tabela 16. Resultados da análise termogravimétrica da haloisita pura e funcionalizada

Amostra	Perda de massa (%) nas faixas de temperatura			W – % em massa do grupo enxertado/incorporado	N _R – grupo enxertado por nm ²
	25 – 100 (°C)	100 – 250 (°C)	250 – 650 (°C)		
HNT	2,1 ± 0,3	3,6 ± 0,6	16,3 ± 0,5	-	-
50HM1:1 ^(a)	1,2 ± 0,7	2,4 ± 0,8	18,7 ± 0,1	2,4	3,7
90HE ^(b)	1,8 ± 0,8	2,8 ± 1,2	24,1 ± 0,6	7,8	-

(a) 90HE = HNT (90 %) funcionalizada com EPB (10 %)

(b) 50HM1:1 = HNT (50 %) funcionalizada com MAPTS (50 %)

Fonte: autor da tese.

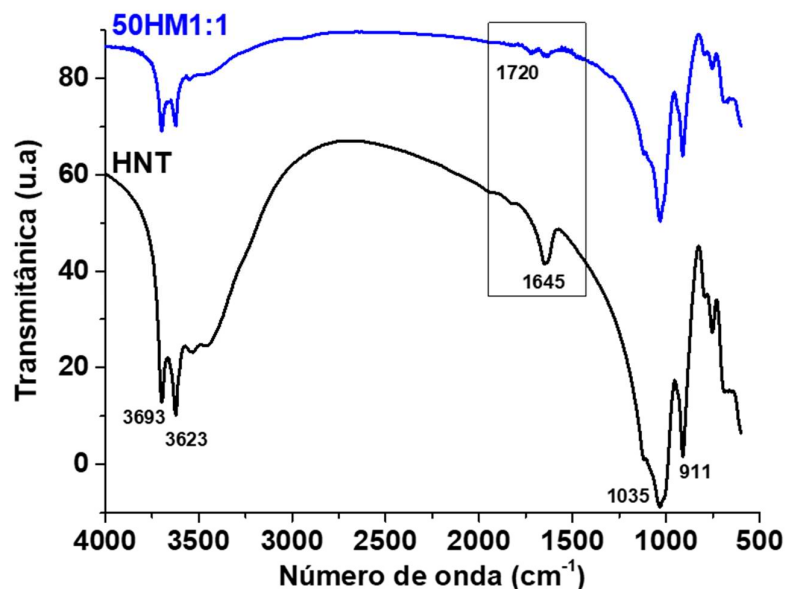
Comparando as amostras funcionalizadas com a HNT pura é possível observar que a HNT pura é a amostra que apresentou maior perda de massa na região entre 25 °C e 100 °C, o que revela, mais uma vez, que a funcionalização altera o caráter superficial da HNT, reduzindo sua afinidade com a água livre adsorvida. No segundo evento térmico (100 °C – 250 °C) as amostras funcionalizadas também tendem a apresentar uma perda de massa menor que a HNT pura, tal fator também é atribuído à interação dos agentes de acoplamento com a HNT. Já na faixa de temperatura entre 250 °C e 650 °C, as amostras funcionalizadas passam a apresentar uma perda de massa superior à da HNT, indicando a degradação dos funcionalizantes. Tendências similares foram observadas por PONTÓN et al. (2014) para nanotubos de titanato.

Utilizando a metodologia aplicada por PONTÓN et al. (2014), calculou-se a porcentagem em massa do grupo enxertado/incorporado (W) e a quantidade de grupo enxertado por nm² (N_R) no caso do silano, como mostra a **Tabela 16**. Na modificação da HNT com EPB a quantidade incorporada (7,8 %) é maior do que a enxertia do MAPTS (2,4 %) na superfície da HNT.

4.1.7 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

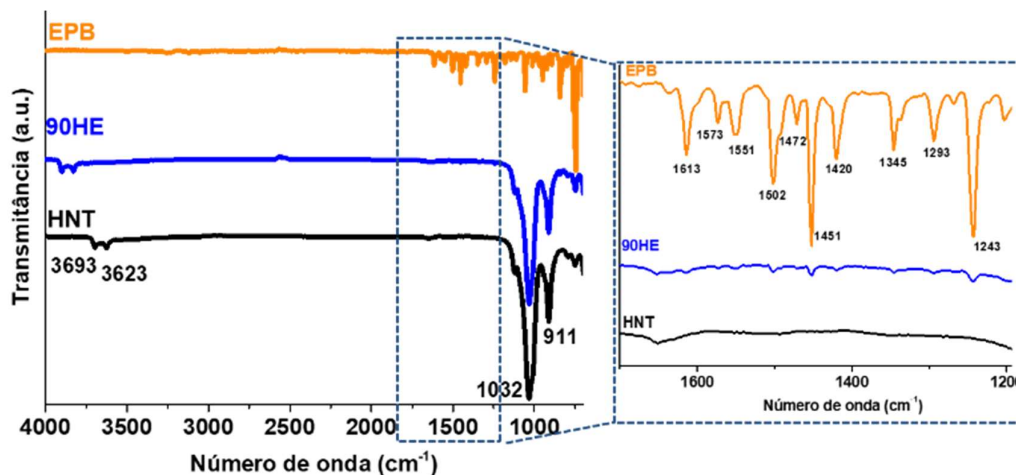
O espectro de FTIR da HNT pura é comparado ao da HNT funcionalizada com MAPTS como mostra a **Figura 24** e com EPB como mostra a **Figura 25**.

Figura 24. Espectros de FTIR da haloisita pura e funcionalizada com MAPTS na razão mássica etanol:água 1:1



Fonte: autor da tese.

Figura 25. Espectros de ATR-FTIR da haloisita pura e funcionalizada com EPB



Fonte: autor da tese.

A haloisita (**Figura 24** e **Figura 25**) apresenta bandas características de 3693 cm^{-1} e 3623 cm^{-1} relacionadas ao estiramento do grupo hidroxila, 1032 cm^{-1} relacionado ao estiramento Si-O, 1645 cm^{-1} relacionado à deformação do grupo hidroxila da água e 911 cm^{-1} à deformação do grupo hidroxila interno (SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010; KUMANAYAKA; PARTHASARATHY; JOLLANDS, 2010; PASBAKSH et al., 2010; SZPILSKA; CZAJA; KUDLA, 2015; KRISHNAIAH; RATNAM; MANICKAM, 2017).

Em um primeiro momento, utilizou-se o modo de refletância total atenuada (ATR) no FTIR, mas não foi possível observar nenhuma alteração nos espectros das amostras de HNT funcionalizada com o MAPTS em relação à amostra de HNT pura, como mostra o **APÊNDICE F**. Portanto, optou-se por utilizar o modo de transmissão, dando origem aos espectros representados na **Figura 24**. Observou-se o surgimento discreto de bandas em 1720 cm^{-1} , relacionada ao estiramento C=O (GUO et al., 2009; PASBAKHSI et al., 2010), indicando a presença do funcionalizante na estrutura da haloisita. A fraca intensidade da banda pode ser reflexo da baixa concentração de MAPTS exercido na superfície da HNT, que conforme observado no TGA, encontra-se no valor de 2,4 % em massa (**Tabela 16**).

Nos espectros em modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR) das amostras de HNT funcionalizada com o EPB (**Figura 25**), ocorreu o surgimento de bandas relacionadas às ligações C=C aromáticas entre 1600 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} e de bandas relacionadas às ligações C-N aromáticas entre 1340 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} características do agente de acoplamento EPB.

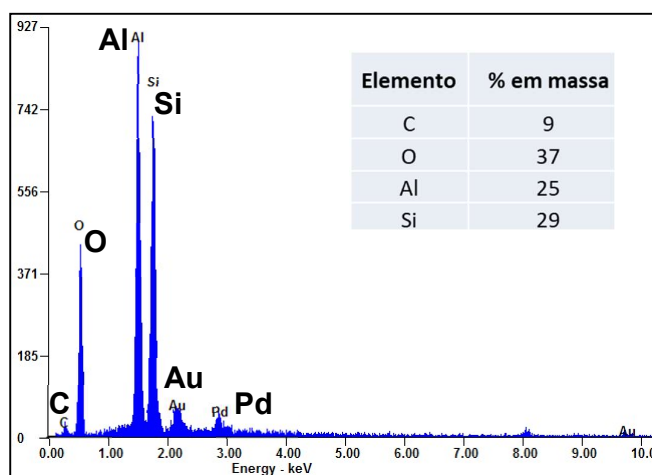
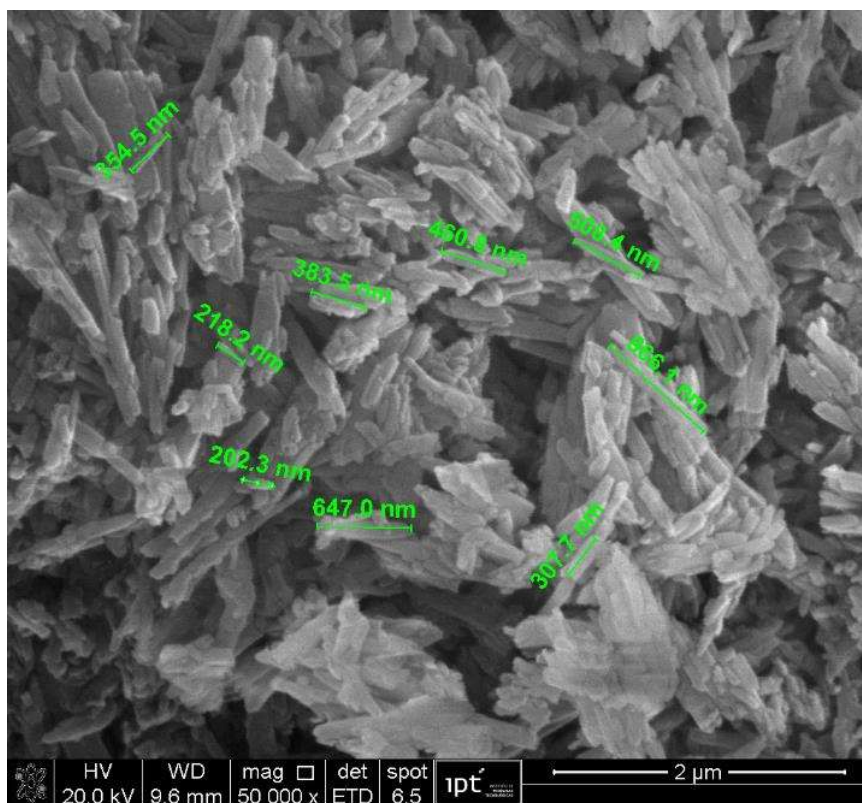
4.1.8 Microestrutura

A **Figura 26** apresenta a microestrutura obtida por MEV e o espectro de EDS da HNT pura. As imagens de MEV exibem partículas de morfologia acicular com alguns aglomerados, típico da HNT (CAVALLARO et al., 2014; MASSARO et al., 2014; FRANCISCO et al., 2020) Os espectros de EDS indicam a presença dos elementos Si, Al e O. Esses elementos são esperados para um aluminossilicato como a haloisita. A presença do Au e Pd deve-se à etapa de metalização de preparação da amostra e o C à fita carbono utilizada para fixar a amostra no *stub*.

A **Figura 27** e **Figura 28** apresentam a microestrutura obtida por MEV e o espectro de EDS da HNT modificada com EPB (90HE) e MAPTS (50HM1:1), respectivamente. Não se observa mudanças de morfologia nas amostras de HNT modificadas, mantendo-se o formato acicular e a presença de aglomerados. Os espectros de EDS também indicam a presença dos elementos Si, Al e O. A presença do Au e Pd, como já referido anteriormente, deve-se à etapa de metalização da amostra. Com relação a presença do elemento C, deve-se

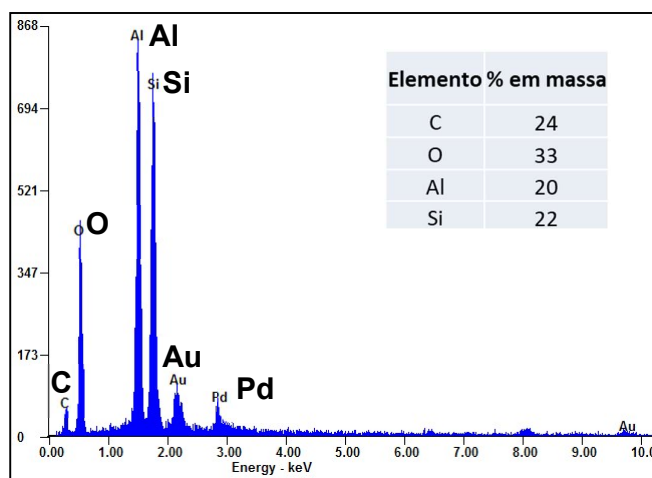
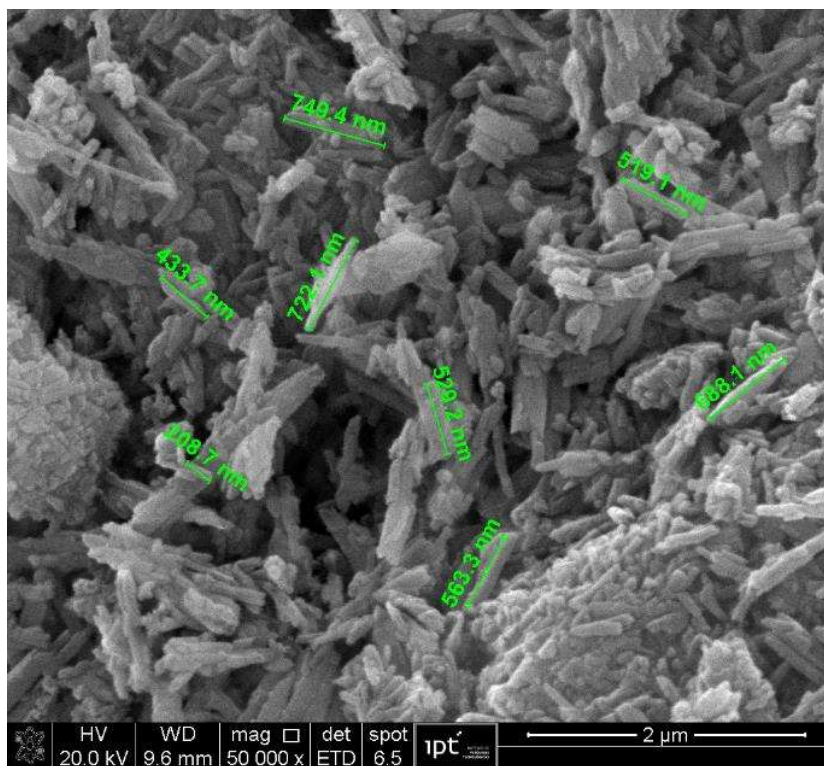
também à fita carbono utilizada para fixação das amostras no *stub*, porém observou-se que as amostras de HNT modificadas com EPB (24 %) e MAPTS (17 %) apresentaram quantidades de C superiores ao apresentado pela amostra de HNT pura (9%), podendo também estar associado à presença de carbono na estrutura desses funcionalizantes.

Figura 26. Micrografias obtidas por MEV e EDS da haloisita pura



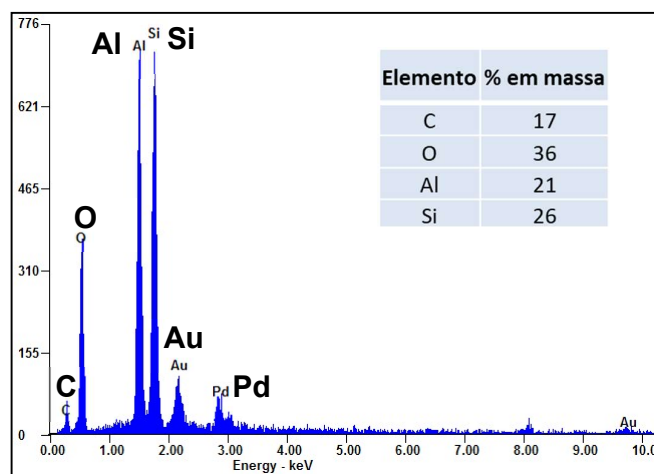
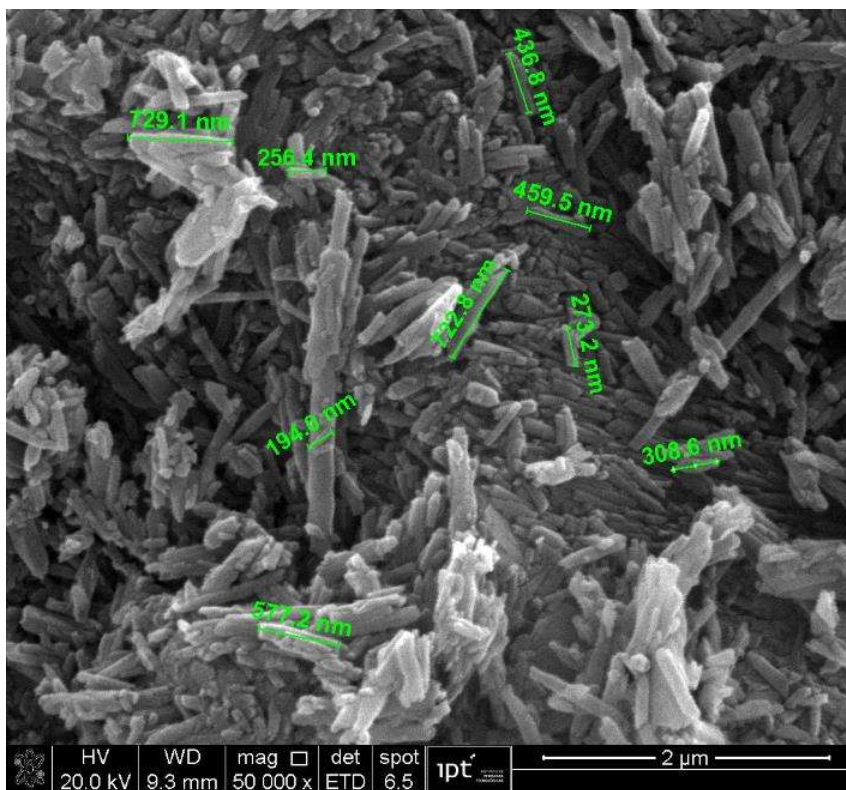
Fonte: autor da tese.

Figura 27. Micrografia obtida por MEV e EDS da haloisita modificada com EPB (90HE)



Fonte: autor da tese.

Figura 28. Micrografia obtida por MEV e EDS da haloisita modificada com MAPTS (50HM1:1)



Fonte: autor da tese.

4.2 Influência da adição de nanotubos de haloisita à matriz de PA 11

Nessa seção serão apresentados os resultados de caracterização da matriz e dos nanocompósitos preparados pela incorporação de HNT pura e funcionalizada e também a reciclagem desses. No caso da HNT funcionalizada, serão apresentados os compósitos com 50HM1:1 e 90HE, que foram, como discutido anteriormente, as amostras de HNT modificada escolhidas para incorporação na matriz.

4.2.1 Propriedades térmicas: termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

4.2.1.1 Matriz e nanocompósitos

A **Tabela 17** apresenta as temperaturas de degradação térmica a 5 % ($T_{5\%}$), 10 % ($T_{10\%}$), 50 % ($T_{50\%}$) e 90 % ($T_{90\%}$) de perda de massa da matriz de poliamida 11 tal e qual, e da matriz processada uma única vez, assim como dos nanocompósitos contendo HNT pura, funcionalizada com EPB (90HE) e com MAPTS (50HM1:1), na faixa de temperatura entre 25 °C e 1000 °C. As curvas termogravimétricas das amostras podem ser observadas no **APÊNDICE G**.

Tabela 17. Resultados da análise termogravimétrica: temperaturas de degradação térmica a 5 % ($T_{5\%}$), 10 % ($T_{10\%}$), 50 % ($T_{50\%}$) e 90 % ($T_{90\%}$) de perda de massa e residual da PA11 e dos nanocompósitos

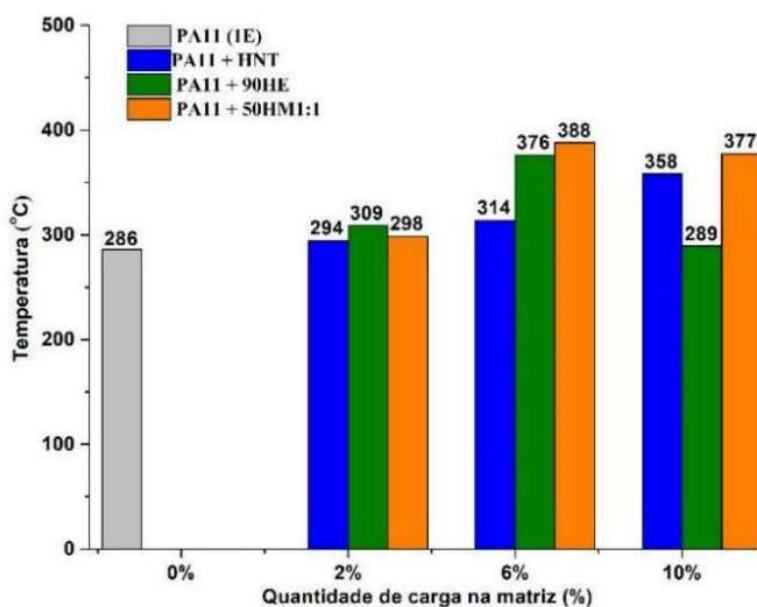
Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{90\%}$ (°C)	Residual %
PA11	286	340	459	482	0,7
PA11 (1E)	286	353	457	474	0,4
PA11/HNT 98/2	294	378	473	494	4,8
PA11/HNT 94/6	314	399	474	496	5,5
PA11/HNT 90/10	358	437	477	550	10,0
PA11/90HE 98/2	309	389	474	495	1,0
PA11/90HE 94/6	376	436	476	497	6,2
PA11/90HE 90/10	289	376	473	520	9,5
PA11/50HM1:1 98/2	298	386	463	480	0,7
PA11/50HM1:1 94/6	388	433	469	487	4,6
PA11/50HM1:1 90/10	377	439	470	-	13,6

Fonte: autor da tese

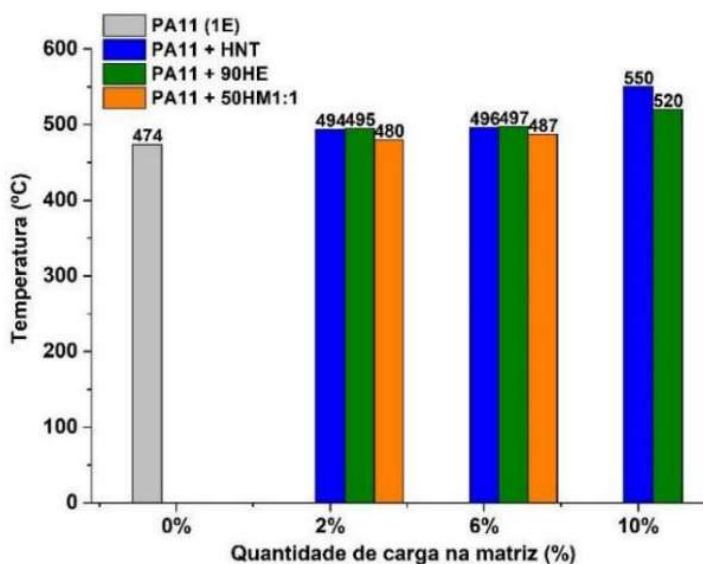
Para facilitar a visualização da tendência do comportamento térmico das amostras construiu-se os gráficos presentes na **Figura 29**. Nessa é apresentado um comparativo da $T_{5\%}$ e $T_{10\%}$, entre a matriz de poliamida 11 processada e seus nanocompósitos. A título de discussão dos resultados, os nanocompósitos serão comparados aos resultados da matriz de poliamida 11 processada uma vez, eliminado o efeito do processamento na comparação das propriedades.

Figura 29. Temperaturas de degradação térmica correspondentes à perda de massa de: (a) 5 % ($T_{5\%}$) e (b) 90 % ($T_{90\%}$) dos nanocompósitos produzidos com haloisita pura e funcionalizada

(a)



(b)



Fonte: autor da tese.

Ao comparar a amostra de poliamida 11 (PA11) com sua amostra processada (1E) (**Tabela 17**), observou-se que ambas apresentam a mesma temperatura no início da degradação (5 % de perda de massa) de 286 °C, porém à medida que as perdas de massa aumentam, a amostra processada uma única vez passa a apresentar uma estabilidade térmica ligeiramente inferior. O processamento da matriz será discutido mais detalhadamente no item seguinte (**4.2.1.2**).

Os resultados da **Figura 29** evidenciam que com o aumento da concentração de HNT pura (barra azul) na matriz de PA11, ocorreu uma tendência de aumento na $T_{5\%}$ em relação à matriz pura processada (**Figura 29 a**). Para esses nanocompósitos, atingiu-se um aumento máximo na $T_{5\%}$ de 25 % com a concentração de 10% de HNT pura.

A **Figura 29 b** mostra que as temperaturas em que ocorreu a perda de 90 % de massa também são superiores para todos os nanocompósitos contendo HNT pura quando comparado à PA11 (1E). O aumento máximo da $T_{90\%}$ ocorreu para a concentração de 10 % de HNT, o que representa um aumento de 16 % em relação à PA11(1E).

O residual, obtido por TGA, dos nanocompósitos com HNT pura, apresentado na **Tabela 17**, é crescente à medida que a concentração de carga na matriz aumenta, refletindo a presença crescente da carga inorgânica (HNT) e a degradação da matriz polimérica ao final do ensaio termogravimétrico em 1000 °C. A amostra com 2 % de HNT apresentou um residual (4,8 %) um pouco superior ao esperado, já as amostra com 6 % (residual de 5,5 %) e 10 % (residual de 10 %) apresentam um residual mais próximo do teórico.

O mesmo efeito na $T_{5\%}$ é observado (**Figura 29 a**) para as amostras contendo HNT funcionalizada com EPB e MAPTS, ou seja, um aumento na $T_{5\%}$ com o aumento na concentração de carga modificada. Para essas amostras o aumento máximo na $T_{5\%}$ ocorreu com uma concentração menor (6 % em massa), representando um aumento de 31 % para a amostra contendo 90HE (barra verde), e de 36 % para a amostra contendo 50HM1:1 (barra laranja). Também é observada a mesma tendência na $T_{90\%}$. Para a amostra contendo o funcionalizante EPB (90HE), o aumento máximo na $T_{90\%}$ ocorreu com a incorporação de 10 %, representando um aumento de 10 % em relação à

PA11(1E), já no caso da amostra contendo o MAPTS (50HM1:1) não se atingiu a perda de 90 % de massa até os 1000 °C.

O residual, obtido por TGA, dos nanocompósitos com HNT modificada (**Tabela 17**) também é crescente à medida que a concentração de carga modificada na matriz aumenta. No caso dos nanocompósitos com 90HE a concentração de 2 % apresentou valor abaixo do esperado (residual de 1%), já a amostra com 6 % (residual 6,2 %) e 10 % (residual 9,5 %) apresentaram valores mais próximos ao teórico. No caso dos nanocompósitos com 50HM1:1 se observa um desvio maior em relação ao valor teórico esperado para todas as concentrações.

O aumento na $T_{5\%}$ e $T_{90\%}$ dos nanocompósitos em relação à matriz, reflete um aumento de estabilidade térmica desses nanocompósitos. É sabido que a HNT é responsável por conferir maior estabilidade térmica à matriz polimérica, devido a sua estabilidade térmica intrinsecamente superior (argilomineral de natureza inorgânica apresenta maior estabilidade térmica que o polímero orgânico). Além disso, a HNT atua como uma barreira de proteção térmica, protegendo o polímero de um maior contato com fonte de calor e como barreira no transporte de massa, reduzindo a liberação de produtos voláteis durante o processo de degradação do polímero. A cavidade interna da HNT permite o aprisionamento dos produtos de degradação do polímero, desacelerando o transporte de massa, o que promove a maior estabilidade térmica dos nanocompósitos. (LECOUVET et al., 2011; PRASHANTHA; LACRAMPE; KRAWCZAK, 2013; HUANG et al., 2016).

A presença dos agentes de acoplamento, MAPTS e EPB, pode contribuir para melhorar a dispersão e as interações interfaciais entre a carga e o polímero, o que afeta diretamente os efeitos de barreira, e por consequência a estabilidade térmica dos nanocompósitos (HUANG et al., 2016).

A **Tabela 18** apresenta os resultados obtidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC) da matriz de poliamida 11 tal e qual e da matriz processada uma única vez, assim como dos nanocompósitos contendo HNT pura, funcionalizada com EPB (90HE) e com MAPTS (50HM1:1), na faixa de temperatura entre 25 °C e 250 °C. Na **Figura 30** é apresentado um gráfico comparativo entre a temperatura de fusão e cristalização da matriz processada e

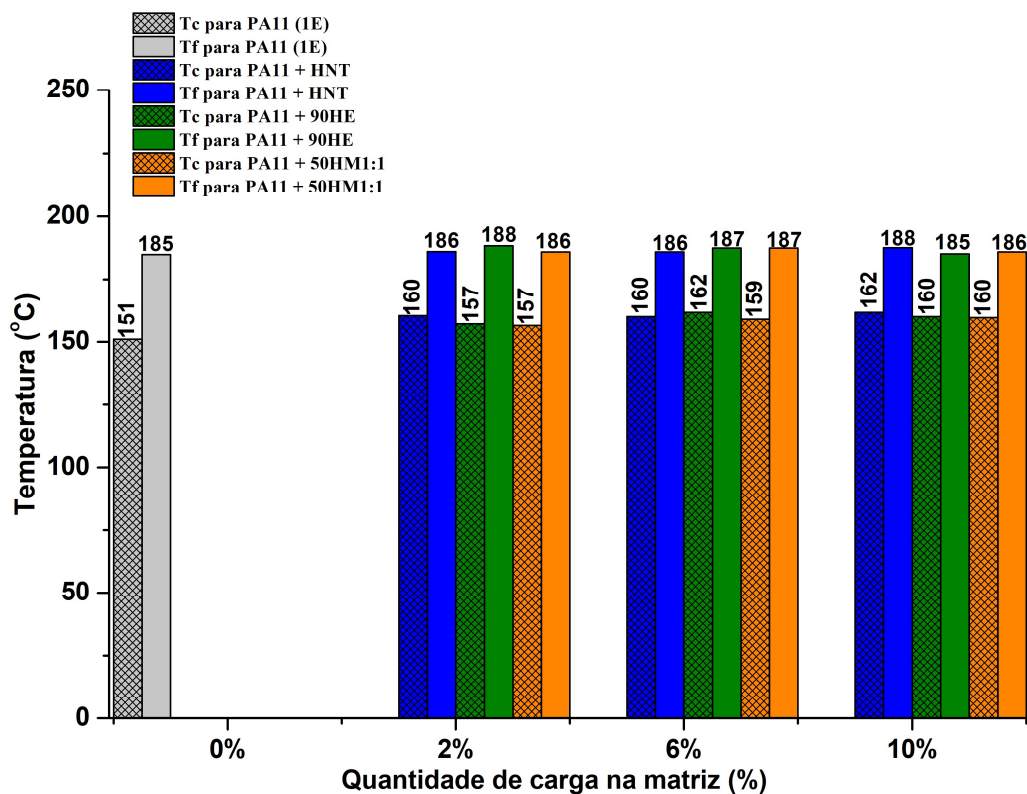
dos nanocompósitos e na **Figura 31** a cristalinidade. As curvas de DSC das amostras podem ser observadas no **APÊNDICE H**.

Tabela 18. Resultados obtidos por DSC: entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c) e cristalinidade da PA11 e dos nanocompósitos

Amostra	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	T_c (°C)	Cristalinidade (%)
PA11	21,4	183	151	8,9
PA11 (1E)	25,3	185	151	10,5
PA11/HNT 98/2	35,6	186	160	15,2
PA11/HNT 94/6	34,7	186	160	15,4
PA11/HNT 90/10	31,9	188	162	14,8
PA11/90HE 98/2	23,1	188	157	9,8
PA11/90HE 94/6	35,4	187	162	15,7
PA11/90HE 90/10	31,1	185	160	14,4
PA11/50HM1:1 98/2	30,0	186	157	12,8
PA11/50HM1:1 94/6	32,1	187	159	14,2
PA11/50HM1:1 90/10	31,1	186	160	14,4

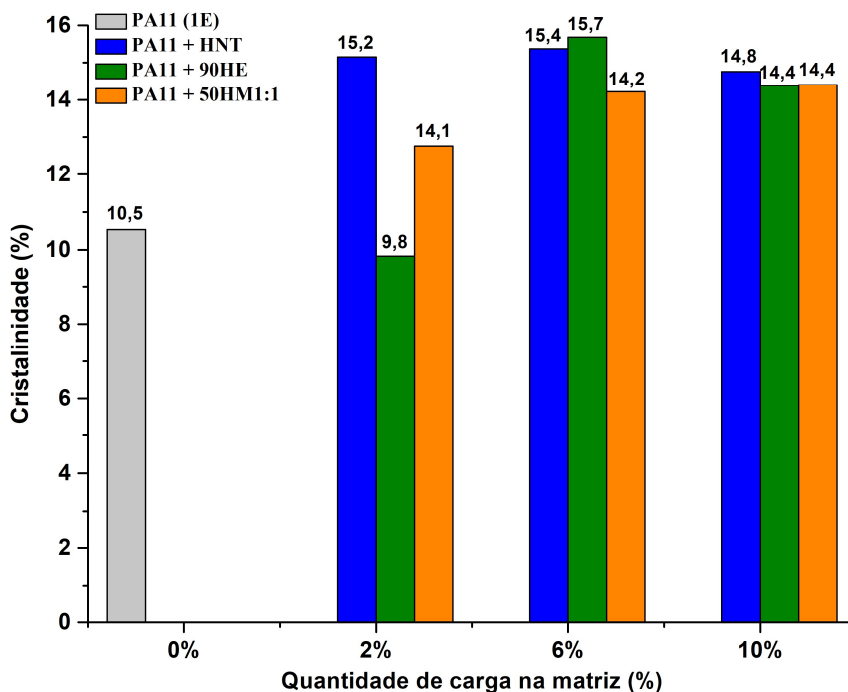
Fonte: autor da tese.

Figura 30. Temperatura de fusão (T_f) e de cristalização (T_c) obtidas por DSC da PA11 processada e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Figura 31. Cristalinidade (%) obtida por DSC da PA11 processada e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Ao comparar a amostra de poliamida 11 (PA11) com sua amostra processada (1E) (**Tabela 18**) não se observou aumentos significativos na temperatura de fusão e de cristalização com o processamento da matriz. Já a cristalinidade obtida por DSC passou de 8,9 % para 10,5 % com o processamento. O reprocessamento da matriz será discutido mais detalhadamente no item seguinte (4.2.1.2). A título de discussão dos resultados, os nanocompósitos serão comparados aos resultados da matriz de poliamida 11 processada uma vez, eliminado o efeito do processamento na comparação das propriedades.

O gráfico da **Figura 30** mostra que a incorporação de HNT pura afetou ligeiramente a temperatura de fusão da matriz PA11 (1E), com um aumento de até 2 % para a incorporação máxima de 10 % de HNT. Todos os nanocompósitos com HNT pura apresentaram uma temperatura de cristalização superior à da matriz processada, contribuindo para um aumento de até 7 % na temperatura de cristalização, no caso da concentração máxima de HNT. O aumento máximo na porcentagem de cristalinidade desses nanocompósito em relação à matriz

(Figura 31) chegou a 50 % para a concentração de 6 % de HNT.

Os nanocompósitos com HNT modificada (tanto com EPB, como com MAPTS) apresentaram também um ligeiro aumento na temperatura de fusão de até 2 %. Todas essas amostras apresentaram uma temperatura de cristalização superior à da matriz processada, atingindo-se um aumento de até 7 % na temperatura de cristalização (amostra com 6 % de 90HE). A porcentagem de cristalinidade dos nanocompósitos também se mostrou superior à da matriz pura processada (Figura 31).

O ligeiro aumento na temperatura de cristalização e de fusão e o aumento de cristalinidade apontam para o papel da HNT pura e funcionalizada como agente nucleante. Além disso, possíveis interações entre a HNT pura/funcionalizada com as cadeias da matriz de poliamida podem restringir a mobilidade das cadeias poliméricas (K; M.-F; P., 2013; PRASHANTHA; LACRAMPE; KRAWCZAK, 2013; HUANG et al., 2016).

4.2.1.2 Reprocessamento da matriz e dos nanocompósitos

Reprocessamento da matriz

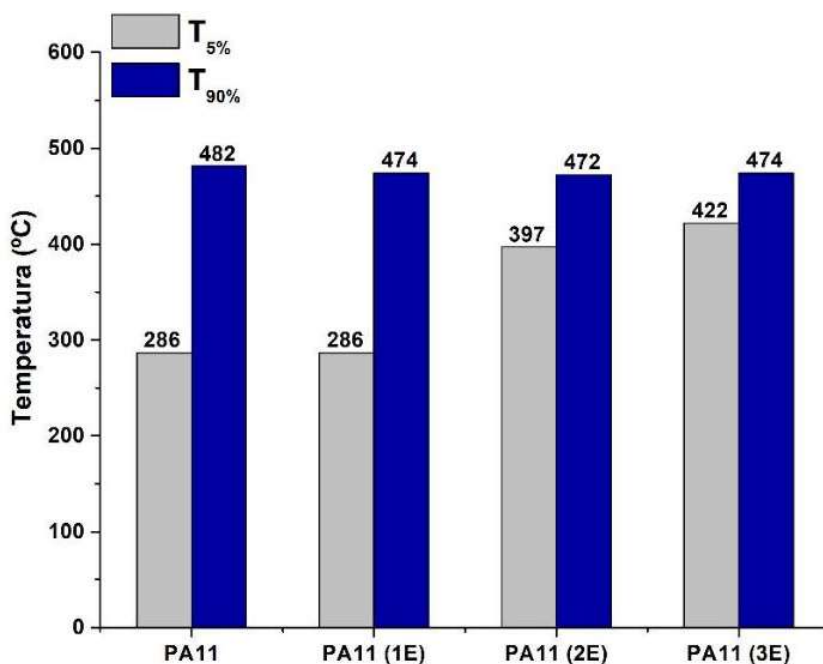
A Tabela 19 apresenta as temperaturas de degradação térmica a 5 % ($T_{5\%}$), 10 % ($T_{10\%}$), 50 % ($T_{50\%}$), 90 % ($T_{90\%}$) de perda de massa e o residual da matriz de poliamida 11 e de seus reprocessamentos (até três extrusões), na faixa de temperatura entre 25 °C e 1000 °C. A Figura 32 apresenta um comparativo da etapa inicial e final de degradação entre a PA11 e seus reprocessamentos. As curvas termogravimétricas da matriz reprocessada encontram-se no APÊNDICE G (Figura 81).

Tabela 19. Resultados da análise termogravimétrica: temperaturas de degradação térmica a 5 % ($T_{5\%}$), 10 % ($T_{10\%}$), 50 % ($T_{50\%}$) e 90 % ($T_{90\%}$) de perda de massa e residual da matriz de PA11 reprocessada

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{90\%}$ (°C)	Residual %
PA11	286	340	459	482	0,7
PA11 (1E)	286	353	457	474	0,4
PA11 (2E)	397	431	459	472	1,2
PA11 (3E)	422	436	461	474	1,0

Fonte: autor da tese.

Figura 32. Temperaturas de degradação térmica a 5 % e 90 % de perda de massa da matriz de PA11 reprocessada



Fonte: autor da tese.

Com o aumento no número de extrusões da matriz de PA11 (**Tabela 19**) se verifica que as mudanças mais expressivas na temperatura de degradação térmica ocorreram no início da perda de massa (entre a T_{5%} e a T_{10%}).

A **Figura 32** mostra que com o aumento no número de extrusões (reprocessamento) a T_{5%} da PA11 se eleva. Ao comparar a amostra PA11 com sua amostra processada uma vez PA11(1E), observou-se que ambas apresentaram a mesma temperatura de início de degradação (5 % de perda de massa) em 286 °C, porém com o aumento no número de extrusões a T_{5%} se eleva significativamente para 39 % com duas extrusões, e para 48 % com três extrusões. Com relação T_{90%} se observa uma ligeira redução de 2 % para todas as amostras processadas de PA11 em relação à matriz não processada. O residual da TGA é baixo; por se tratar de um material majoritariamente orgânico; e varia entre 0,4 e 1,2, não apresentando uma tendência conclusiva em relação ao processamento.

A **Tabela 20** apresenta os resultados obtidos por calorimetria exploratória diferencial da matriz de poliamida 11 e de seus reprocessamentos

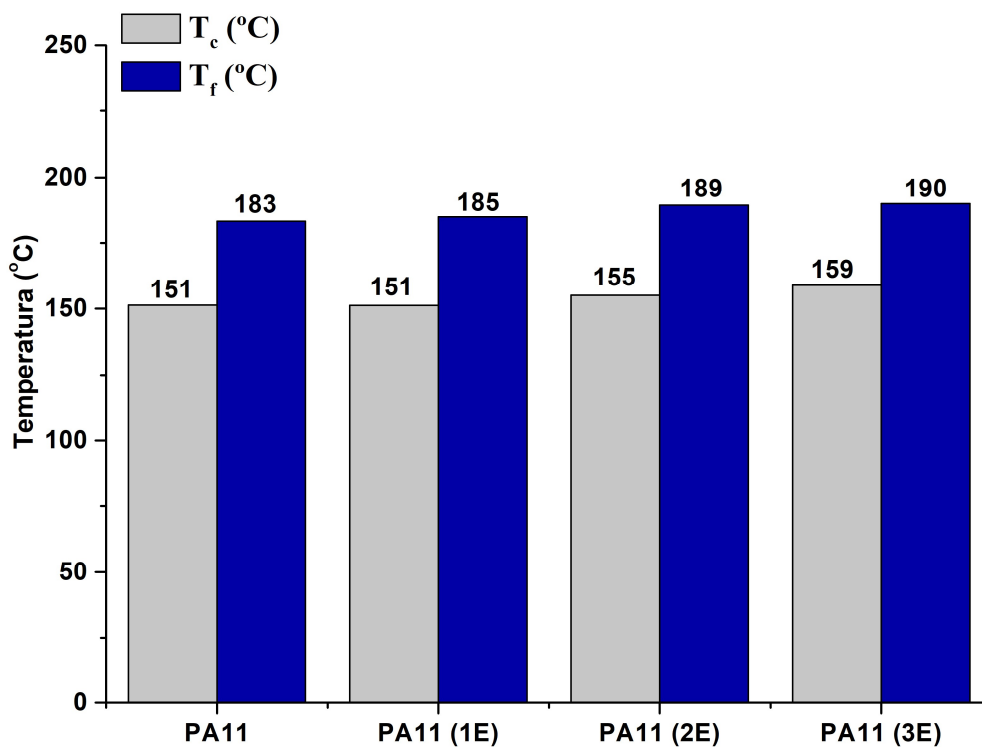
(até três extrusões) na faixa de temperatura entre 25 °C e 250 °C. Na **Figura 33** é apresentado um gráfico comparativo entre a temperatura de fusão e cristalização e na **Figura 34** a cristalinidade da matriz PA11 e seus reprocessamentos. As curvas de DSC dessas amostras podem ser observadas no **APÊNDICE H (Figura 84)**.

Tabela 20. Resultados obtidos por DSC: entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c) e cristalinidade da matriz de PA11 reprocessada

Amostra	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	T_c (°C)	Cristalinidade (%)
PA11	21,4	183	151	8,9
PA11 (1E)	25,3	185	151	10,5
PA11 (2E)	25,6	189	155	10,7
PA11 (3E)	33,9	190	159	14,1

Fonte: autor da tese.

Figura 33. Temperatura de fusão (T_f) e de cristalização (T_c) obtidas por DSC da matriz de PA11 reprocessada



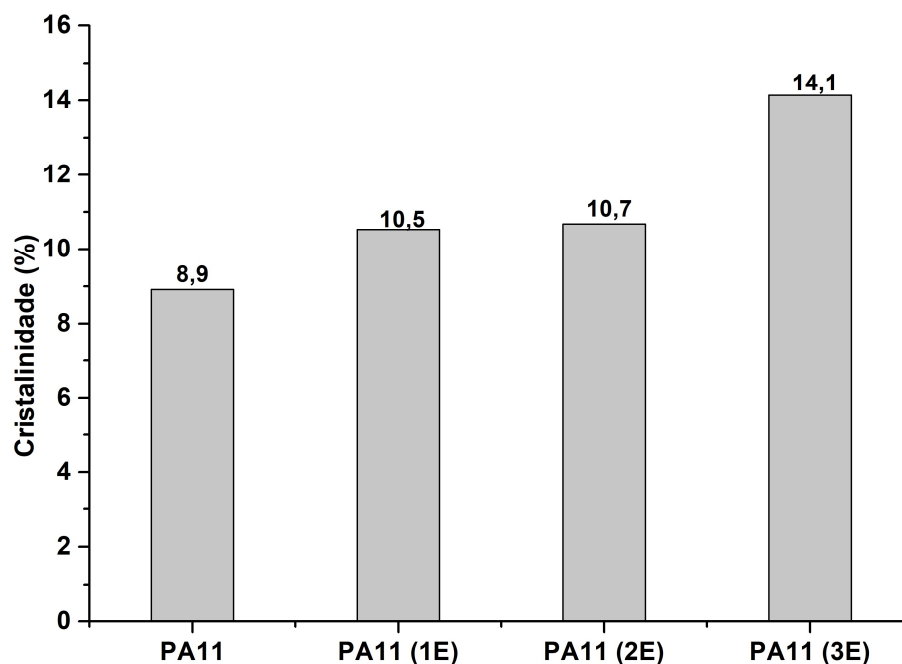
Fonte: autor da tese.

O aumento no número de extrusões levou a um aumento na temperatura de fusão (**Tabela 20** e **Figura 33**), representando um aumento de 1 % na primeira extrusão, de 3 % na segunda extrusão e de 4 % na terceira extrusão, em relação à matriz de PA11 não processada. Com relação a

temperatura de cristalização (T_c), essa se manteve a mesma com o primeiro processamento (151 °C), aumentou 3 % com o segundo e 5 % com o terceiro processamento, em relação à matriz de PA11 não processada.

O reprocessamento também teve um efeito na cristalinidade da matriz de PA11, como mostra a **Figura 34**. O aumento gradual da cristalinidade para as amostras reprocessadas está relacionado ao aumento nas temperaturas de fusão e cristalização. O aumento de cristalinidade nesse caso pode estar associada à cisão na cadeia principal, provocada pelo cisalhamento decorrente das múltiplas extrusões, uma vez que cadeias de menor tamanho (menor massa molecular) tendem a apresentar maior mobilidade, tornando-se mais fácil os ajustes no padrão cristalino (AMBRÓSIO et al., 2013).

Figura 34. Cristalinidade (%) obtida por DSC da matriz de PA11 reprocessada



Fonte: autor da tese.

Reprocessamento dos nanocompósitos

Com relação ao reprocessamento dos nanocompósitos, a **Tabela 21** apresenta um comparativo das temperaturas de degradação térmica a 5 % ($T_{5\%}$), 10 % ($T_{10\%}$), 50 % ($T_{50\%}$), 90 % ($T_{90\%}$) de perda de massa e o residual da matriz de poliamida 11 não processada e processada (até três extrusões) e dos nanocompósitos (com 2 % de HNT pura e modificada) reprocessados (também

até três extrusões), na faixa de temperatura entre 25 °C e 1000 °C. A **Figura 35** apresenta um comparativo da etapa inicial e final de degradação entre a matriz e os nanocompósitos reprocessados. E as curvas termogravimétricas desses encontram-se no **APÊNDICE G**.

Tabela 21. Resultados da análise termogravimétrica: temperaturas de degradação térmica a 5 % ($T_{5\%}$), 10 % ($T_{10\%}$), 50 % ($T_{50\%}$) e 90 % ($T_{90\%}$) de perda de massa e residual das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{90\%}$ (°C)	Residual %
PA11	286	340	459	482	0,7
PA11 (1E)	286	353	457	474	0,4
PA11/HNTS 98/2	294	378	473	494	4,8
PA11/90HE 98/2	309	389	474	495	1,0
PA11/50HM1:1 98/2	298	386	463	480	0,7
PA11 (2E)	397	431	459	472	1,2
PA11/HNTS 98/2 (2E)	315	399	467	485	1,3
PA11/90HE 98/2 (2E)	338	417	467	483	0,8
PA11/50HM1:1 98/2 (2E)	301	384	470	486	1,2
PA11 (3E)	422	436	461	474	1,0
PA11/HNTS 98/2 (3E)	342	410	466	484	0,8
PA11/90HE 98/2 (3E)	391	432	469	486	0,9
PA11/50HM1:1 98/2 (3E)	345	419	466	487	1,5

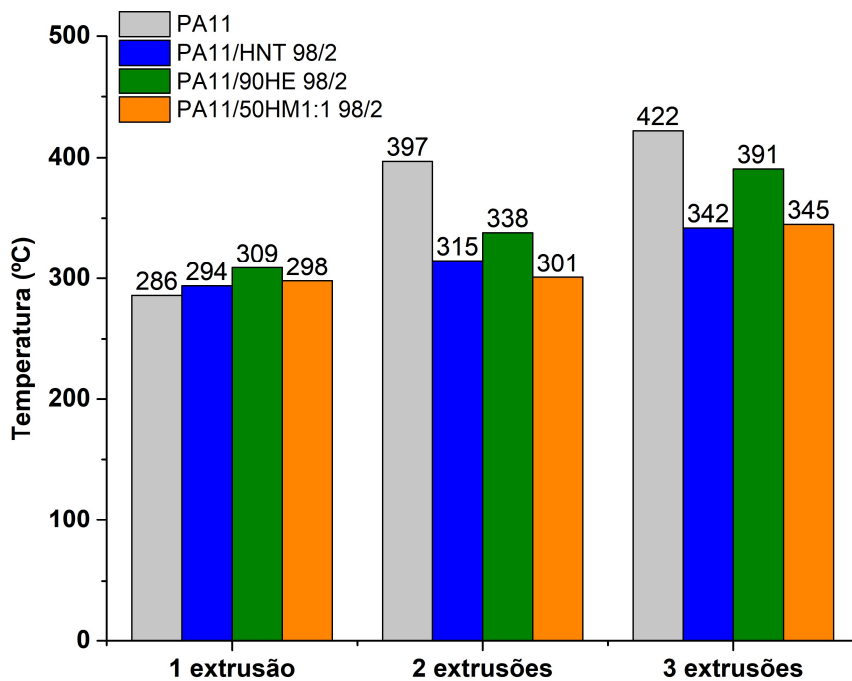
Fonte: autor da tese.

Anteriormente, foi discutido em mais detalhes o efeito da incorporação da HNT pura e modificada na matriz de PA11 com a primeira extrusão (**4.2.1.1**). Observou-se um aumento na $T_{5\%}$ e $T_{90\%}$ dos nanocompósitos em relação à matriz.

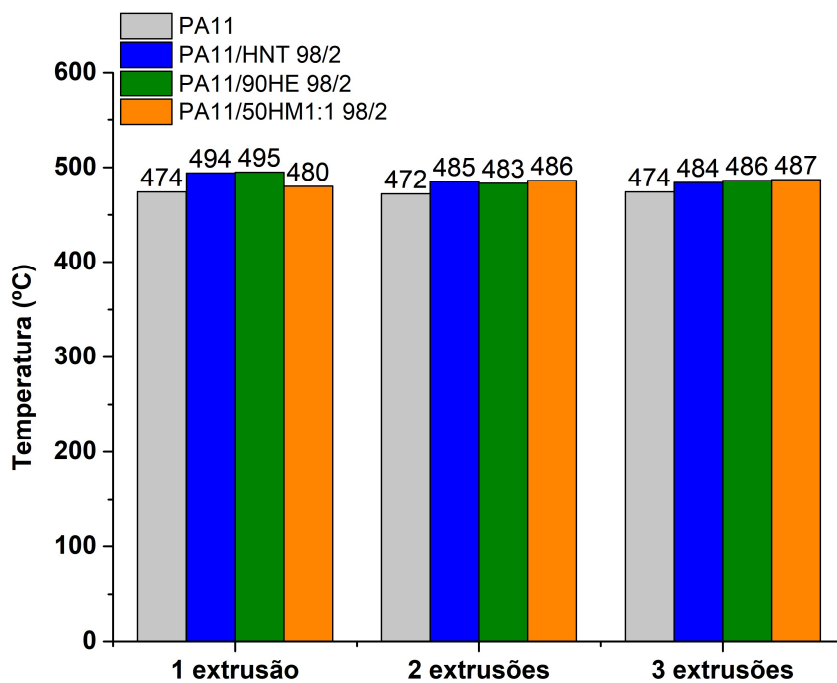
A partir do segundo reprocessamento a matriz passou a apresentar uma $T_{5\%}$ superior à dos nanocompósitos submetidos ao mesmo número de extrusões (**Tabela 21 e Figura 35 a**). Nesse caso, os nanocompósitos passaram a apresentar uma redução na $T_{5\%}$ em relação à matriz submetida também a duas extrusões, representando uma redução de 21 %, 15 % e 24 % para os nanocompósitos com HNT pura, 90HE e 50HM1:1, respectivamente. Com o terceiro processamento também se verifica a mesma tendência; redução de 19 %, 7 % e 18 % para os nanocompósitos com HNT pura, 90HE e 50HM1:1, respectivamente.

Figura 35. Temperaturas de degradação térmica correspondentes à perda de massa de: (a) 5 % ($T_{5\%}$) e (b) 90 % ($T_{90\%}$) das múltiplas extrusões da matriz e dos nanocompósitos

(a)



(b)



Fonte: autor da tese.

Com o aumento no número de extrusões, os nanocompósitos apresentaram um aumento na $T_{5\%}$ quando comparado ao seu primeiro processamento. Os nanocompósitos de HNT pura apresentaram um aumento na $T_{5\%}$ de 7 % com a segunda extrusão e de 16 % com a terceira extrusão, em relação à sua primeira extrusão. Os nanocompósitos de HNT modificada com EBP (90HE) apresentaram um aumento na $T_{5\%}$ de 9 % com a segunda extrusão e de 27 % com a terceira extrusão, em relação à sua primeira extrusão. E os nanocompósitos de HNT modificada com MAPTS (50HM1:1) não apresentaram alterações significativas na $T_{5\%}$ com a segunda extrusão, mas apresentaram um aumento de 16 % com a terceira extrusão, em relação ao seu primeiro processamento. Dentre os nanocompósitos, o que apresentou a $T_{5\%}$ mais elevada foi o nanocompósito contendo o funcionalizante EPB (90HE).

A **Tabela 21** mostra que as perdas de massa mais elevadas (ex. 50 % e 90 %) começaram a ocorrer em temperaturas mais baixas para a matriz, do que para os nanocompósitos. Na **Figura 35 b** observa-se que com o segundo processamento, os nanocompósitos passaram a apresentar um ligeiro aumento na $T_{90\%}$ em relação à matriz submetida ao mesmo processamento; representando um aumento de 3 %, 2 % e 3 % para os nanocompósitos com HNT pura, 90HE e 50HM1:1, respectivamente. Com o terceiro processamento também se observou a mesma tendência; aumento de 2 %, 3 % e 3 % para os nanocompósitos com HNT pura, 90HE e 50HM1:1, respectivamente.

O residual (**Tabela 21**) dos nanocompósitos de HNT no primeiro processamento, como discutido anteriormente, está acima do valor teórico esperado de 2 % e com o aumento do número de extrusões cai para em torno de 1 %. Os nanocompósitos de HNT modificada com EPB, na primeira extrusão já apresentam um residual em torno de 1 %, não variando significativamente com o número de extrusões. Os nanocompósitos de HNT modificada com EPB também não apresentaram uma tendência conclusiva em relação ao residual com reprocessamento.

A **Tabela 22** apresenta os resultados obtidos por calorimetria exploratória diferencial da matriz de poliamida 11 e dos seus nanocompósitos reprocessados (até três extrusões), na faixa de temperatura entre 25 °C e 250 °C. Na **Figura 36** é apresentado um gráfico comparativo entre a temperatura de fusão

e cristalização e na **Figura 37** a cristalinidade da matriz de poliamida 11 e de seus nanocompósitos reprocessados. As curvas de DSC dessas amostras podem ser observadas no **APÊNDICE H**.

Tabela 22. Resultados obtidos por DSC: entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c) e cristalinidade das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos

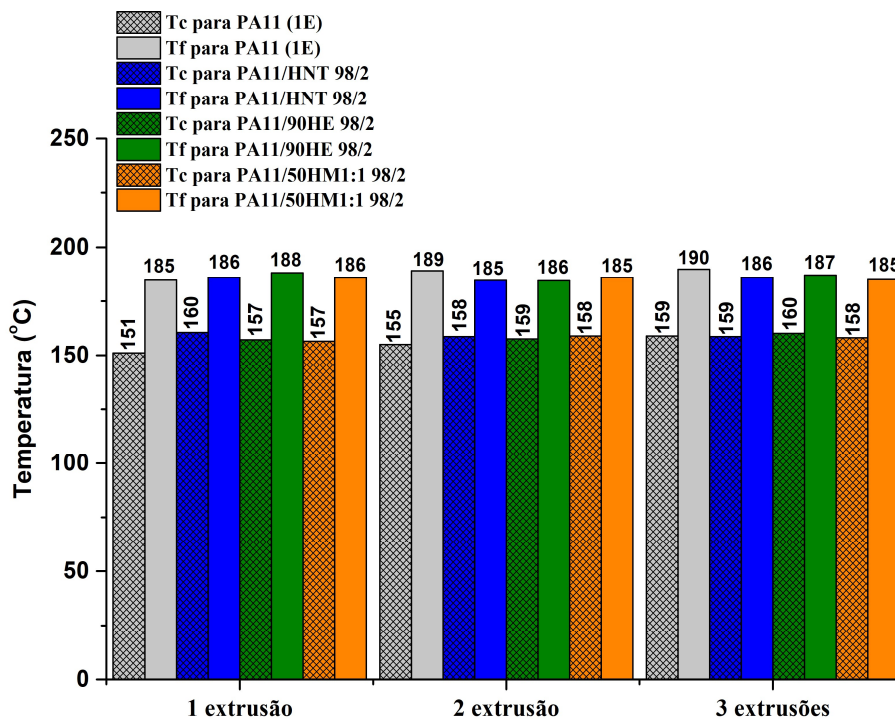
Amostra	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	T_c (°C)	Cristalinidade (%)
PA11	21,4	183	151	8,9
PA11 (1E)	25,3	185	151	10,5
PA11/HNTS 98/2	35,6	186	160	15,2
PA11/90HE 98/2	23,1	188	157	9,8
PA11/50HM1:1 98/2	30,0	186	157	12,8
PA11 (2E)	25,6	189	155	10,7
PA11/HNTS 98/2 (2E)	34,6	185	158	14,7
PA11/90HE 98/2 (2E)	33,1	186	159	14,1
PA11/50HM1:1 98/2 (2E)	32,9	185	158	14,0
PA11 (3E)	33,9	190	159	14,1
PA11/HNTS 98/2 (3E)	33,6	186	159	14,3
PA11/90HE 98/2 (3E)	34,7	187	160	14,7
PA11/50HM1:1 98/2 (3E)	33,0	185	158	14,0

Fonte: autor da tese.

Anteriormente (**seção 4.2.1.1**) foi discutido o efeito da carga de HNT pura e modificada na primeira extrusão dos nanocompósitos. Agora um comparativo entre a segunda e terceira extrusão em relação a esse primeiro processamento será discutido.

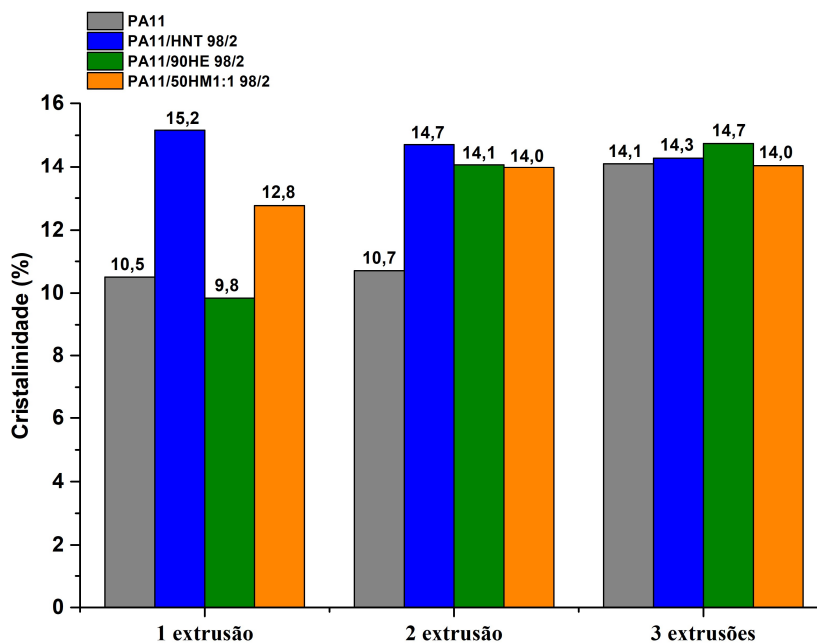
Comparando os nanocompósitos de HNT pura (2 %) processados duas e três vezes com a matriz submetida ao mesmo número de extrusões, não se observa variações superiores a 2 % em relação a temperatura de fusão e cristalização (**Figura 36**). A cristalinidade desses nanocompósitos (**Figura 37**) na segunda extrusão é 37 % superior à matriz PA11 (2E), já na terceira extrusão a cristalinidade é equiparável em torno de 14 %. Não se observou nenhuma variação significativa na temperatura de fusão e cristalização desses compósitos quando comparado a sua primeira extrusão, e uma redução na cristalinidade de até 6 % com a terceira extrusão.

Figura 36. Temperatura de fusão (Tf) e de cristalização (Tc) obtidas por DSC das múltiplas extrusões da matriz e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Figura 37. Cristalinidade (%) obtida por DSC das múltiplas extrusões da matriz e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Os nanocompósitos de HNT modificada com EPB (barra verde) processados duas e três vezes também não apresentam T_f e T_c com variação acima de 3 % em relação à matriz submetida ao mesmo número de extrusões, como mostra a **Figura 36**. A cristalinidade desses nanocompósitos (**Figura 37**) na segunda extrusão é 32 % superior à matriz PA11 (2E), já na terceira extrusão a cristalinidade é 4 % superior à PA11(3E). Se observa um aumento de cristalinidade de 44 % e 50 %, com a segunda e terceira extrusão, respectivamente, quando comparável à primeira extrusão do nanocompósito, mas nenhuma alteração significativa na temperatura de fusão e cristalização.

Os nanocompósitos de HNT modificada com MAPTS (barra laranja) processados duas e três vezes também não apresentam T_f e T_c com variação acima de 3 % em relação à matriz submetida ao mesmo número de extrusões, como mostra a **Figura 36**. A cristalinidade desses nanocompósitos (**Figura 37**) na segunda extrusão é 31 % superior à matriz PA11 (2E), já na terceira extrusão a cristalinidade é equiparável em torno de 14 % com a PA11(3E). Se observa um aumento de cristalinidade de 9% com a segunda e terceira extrusão, quando comparável à sua primeira extrusão, mas nenhuma alteração significativa na temperatura de fusão e cristalização.

De modo geral, não se observou variações significativas na temperatura de fusão e cristalização com o aumento no número de extrusões. Na segunda extrusão todos os nanocompósitos apresentaram uma cristalinidade superior à matriz submetida ao mesmo número de extrusões, PA11(2E). O nanocompósito que apresentou uma cristalinidade ligeiramente superior na segunda extrusão foi o com 2 % de HNT pura. Na terceira extrusão, o nanocompósito com uma cristalinidade ligeiramente superior foi o com 2% de HNT modificada com EPB, no valor de 14,7 %.

4.2.2 Propriedades mecânicas: tração, flexão e impacto Izod

Nessa seção serão apresentados os resultados referentes às propriedades mecânicas da matriz de PA11 e de seus nanocompósitos com HNT pura e funcionalizada (50HM1:1 e 90HE) e o efeito da reciclagem.

4.2.2.1 Matriz e nanocompósitos

A **Figura 38** apresenta os corpos de prova utilizados para os ensaios mecânicos da poliamida 11 (PA11) e da poliamida 11 submetida à uma extrusão (PA11(1E)). Com o processamento se observa uma ligeira alteração de cor, passando da cor branca para uma coloração ligeiramente bege.

Figura 38. Corpos de prova da matriz PA11 e PA11 (1E)



Fonte: autor da tese

A **Figura 39** mostra os corpos de prova dos nanocompósitos de poliamida 11 com HNT pura, a **Figura 40** dos nanocompósitos com HNT modificada com EPB (90HE) e a **Figura 41** dos nanocompósitos com HNT funcionalizada com MAPTS (50HM1:1), nas diferentes concentrações de carga estudadas.

Figura 39. Corpos de prova dos nanocompósitos de haloisita pura com as concentrações de 2 % (PA11/HNT 98/2), 6 % (PA11/HNT 94/6) e 10 % (PA11/HNT 90/10) de HNT, da esquerda para a direita, respectivamente.



Fonte: autor da tese.

Figura 40. Corpos de prova dos nanocompósitos de haloisita modificada com EPB (90HE) com as concentrações de 2 % (PA11/90HE 98/2), 6 % (PA11/90HE 94/6) e 10 % (PA11/90HE 90/10) de 90HE da esquerda para a direita, respectivamente



Fonte: autor da tese.

Figura 41. Corpos de prova dos nanocompósitos de haloisita modificada com MAPTS (50HM1:1) com as concentrações de 2 % (PA11/50HM1:1 98/2), 6 % (PA11/50HM1:1 94/6) e 10 % (PA11/50HM1:1 90/10) de 50HM1:1 da esquerda para a direita, respectivamente



Fonte: autor da tese.

Os nanocompósitos de HNT pura e modificada com MAPTS apresentam uma coloração marrom mais escura à medida que o teor de carga aumenta na matriz, já os nanocompósitos de HNT modificada com EPB tendem a adquirir uma coloração mais escura, porém num tom amarelado, reflexo do aumento da concentração do EBP que é um pó de cor amarelo neon.

Ensaio de flexão

O ensaio de flexão é necessário para avaliar a capacidade de um material dobrar antes de atingir o seu ponto de ruptura. A resistência à flexão revela a combinação da resistência à tração e compressão do material de interesse, ou seja, quando uma força axial é aplicada, a superfície que está em contato com a força está sob tensão compressiva e a superfície oposta em tensão de tração (CALLISTER, 2001; ASIM et al., 2018). No caso do módulo de flexão, esse aponta a resistência do compósito à deformação por flexão (ASIM et al., 2018).

A **Tabela 23** apresenta os resultados do ensaio de flexão da matriz de poliamida 11 (PA11) tal e qual e da matriz processada uma única vez (PA11(1E)),

assim como dos nanocompósitos contendo HNT pura, funcionalizada com EPB (90HE) e com MAPTS (50HM1:1).

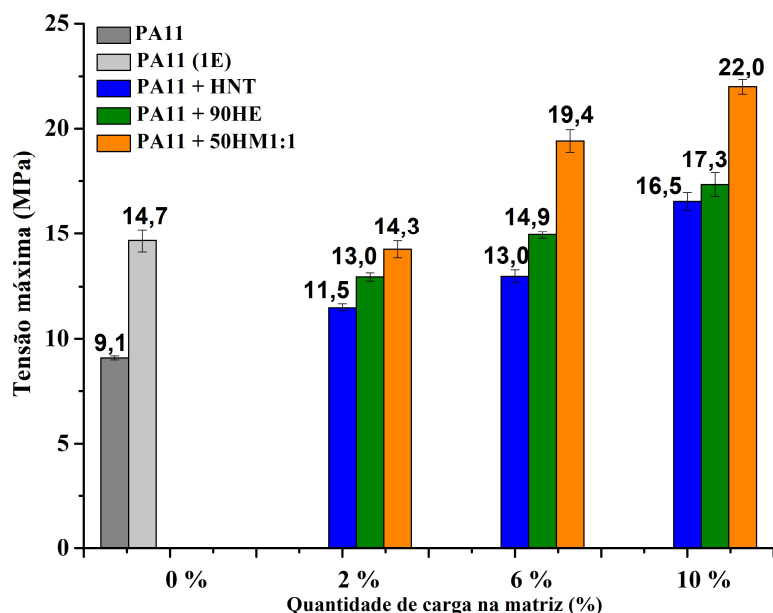
Tabela 23. Resultados do ensaio de flexão: tensão máxima ($\sigma_{\text{máxima}}$) e módulo de elasticidade (E) da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.

Amostra	$\sigma_{\text{máxima}}$ (MPa)	Desvio padrão	E (MPa)	Desvio padrão
PA11	9,1	0,10	231	3,83
PA11 (1E)	14,7	0,54	331	9,56
PA11/HNT 98/2	11,5	0,19	298	6,16
PA11/HNT 94/6	13,0	0,30	330	19,2
PA11/HNT 90/10	16,5	0,42	445	17,0
PA11/90HE 98/2	13,0	0,19	319	3,26
PA11/90HE 94/6	14,9	0,17	405	8,84
PA11/90HE 90/10	17,3	0,56	481	21,6
PA11/50HM1:1 98/2	14,3	0,41	385	10,4
PA11/50HM1:1 94/6	19,4	0,53	588	31,3
PA11/50HM1:1 90/10	22,0	0,35	656	27,4

Fonte: autor da tese.

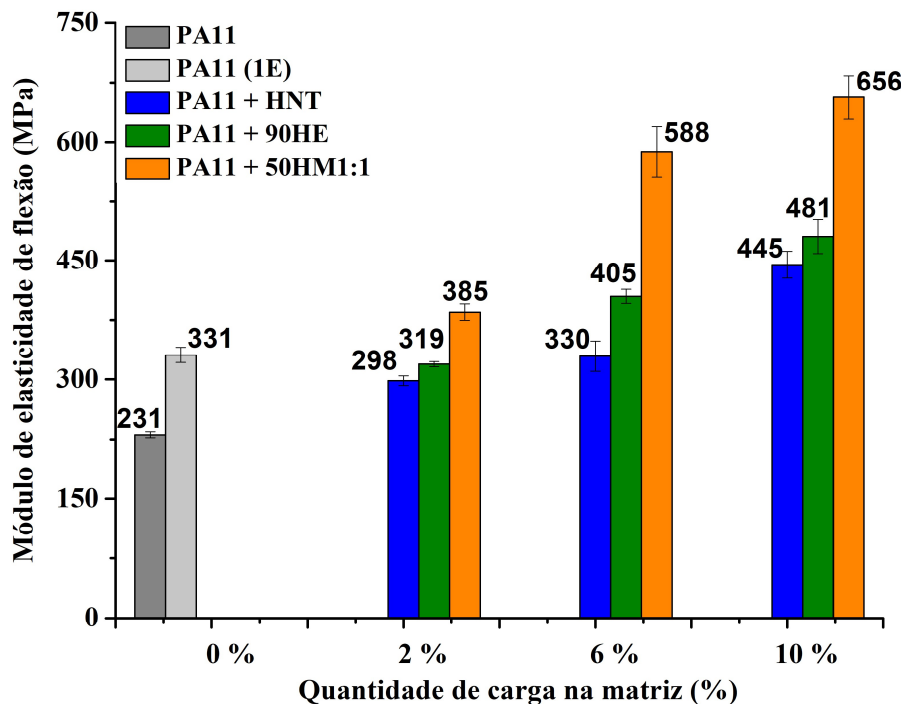
Na **Figura 42** são apresentados os resultados de tensão máxima de flexão e na **Figura 43** os de módulo de elasticidade de flexão da matriz e dos nanocompósitos. As curvas do ensaio de flexão podem ser observadas no **APÊNDICE I**.

Figura 42. Tensão máxima de flexão da matriz de PA 11 e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Figura 43. Módulo de elasticidade de flexão da matriz de PA 11 e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

No ensaio de flexão nenhuma amostra apresentou limite de escoamento, nem ruptura dentro do intervalo de ensaio estipulado pela norma (até a deformação de 5 %). Comparando a PA11 com a PA11 (1E), observa-se que a própria extrusão da matriz é responsável por aumentar a tensão máxima em 62 % (**Figura 42**) e o módulo de elasticidade de flexão em 43 % (**Figura 43**). Esses resultados, devem-se, provavelmente, ao aumento de cristalinidade (verificada **Tabela 20** por DSC,) do polímero decorrente do processamento, tornando-o mais rígido no sentido da força de flexão. Outro fator que pode explicar esse aumento de rigidez com o processamento, pode estar relacionado ao efeito da presença de plastificante nesse grade de PA 11, dando origem a chamada antiplastificação; fenômeno em que o plastificante em baixas concentrações promove criação de cristalitos, que podem atuar como reticuladores físicos (NASCIMENTO; TIMÓTEO; RABELLO, 2013).

Os valores de tensão máxima (**Figura 42**) e módulo de elasticidade de flexão (**Figura 43**) tendem a se elevar com o aumento da concentração da HNT pura. Os nanocompósitos contendo 2 %, 6 % e 10 % de HNT pura (barra azul) apresentam um aumento de 26 %, 43 % e 81 % na tensão máxima,

respectivamente, em relação à matriz de PA11 (barra cinza escuro). Já em relação à matriz processada (barra cinza claro), se observa um aumento (12 %) na tensão máxima apenas para o nanocompósito que contém 10 % de HNT. Com relação ao módulo de elasticidade de flexão, uma tendência semelhante é observada para essas amostras. Os nanocompósitos contendo 2 %, 6 % e 10 % de HNT (barra azul) apresentam um aumento de 29 %, 43 %, 93 %, respectivamente, em relação à matriz PA11 (barra cinza escuro). Já em relação à PA11(1E) (barra cinza claro), um aumento (34 %) só é observado para a concentração máxima de HNT. A presença da haloisita tende a aumentar a cristalinidade da matriz e aliado a sua natureza intrinsecamente mais rígida (140 GPa) torna os nanocompósito mais rígidos com o aumento de sua concentração (SAHNOUNE et al., 2018).

No caso dos nanocompósitos de HNT modificados com EPB (barra verde), observa-se para todas as concentrações um aumento da tensão máxima (**Figura 42**) de 43 %, 64 %, 90 %, e também no módulo de elasticidade de flexão (**Figura 43**) de 38 %, 75 %, 108 %, para as concentrações de 2 %, 6 % e 10 % de 90HE, respectivamente, quando comparados à matriz PA11 (barra cinza escura). Em relação à matriz processada (barra cinza clara), só ocorreu um aumento representativo na tensão máxima de flexão a partir da concentração máxima de 90HE (representando um aumento de 18 %) e no módulo de elasticidade de flexão se observa um aumento de 22 % e 45 % para esses nanocompósitos com 6 % e 10 % de 90HE, respectivamente.

No caso dos nanocompósitos de HNT modificados com MAPTS (barra laranja), observa-se um aumento na tensão máxima de 57 %, 113 %, 142 %, e no módulo de elasticidade de flexão de 67 %, 155 %, 184 % da menor para a maior concentração, respectivamente, quando comparado à matriz PA11 (barra cinza escura). Em relação à matriz processada (barra cinza clara), se observa um aumento na tensão máxima para os nanocompósitos com 6 % (aumento de 32%) e 10 % (aumento de 50 %) de 50HM1:1, já o módulo de elasticidade desses nanocompósitos, apresenta um aumento de 16 %, 78 %, 98 % para as concentrações de 2 %, 6 % e 10 % de 50HM1:1, respectivamente.

Comparando as diferentes incorporações de carga na matriz, verificou-se que a HNT pura é a que apresenta menores valores de tensão máxima e

módulo de elasticidade de flexão, em relação aos demais nanocompósitos. Esses resultados podem estar relacionados à presença dos agentes de acoplamento EPB e MAPTS que tendem a reduzir os grupos hidroxilas disponíveis na superfície da HNT, minimizando as ligações de hidrogênio entre os tubos, o que torna a HNT modificada melhor dispersa na matriz (GUO et al., 2009). No caso do MAPTS, esse pode ligar-se covalentemente com as terminações amina da PA11 via adição de Michael e no caso do EPB por ligações de hidrogênio, o que melhora a interface entre o nanotubo e a matriz, permitindo uma eficiente transferência de carga entre o nanotubo e as cadeias poliméricas circundantes, resultando nos aumentos de propriedades mecânicas no sentido da força de flexão (GUO et al., 2009; FRANCISCO et al., 2020). De acordo com ASIM et al., (2018), valores elevados de resistência à flexão e módulo de flexão sugerem uma boa compatibilidade interfacial entre a carga e a matriz.

Ensaio de tração

Os resultados dos ensaios de tração da PA11 tal e qual, e processada uma única vez (PA11(1E)), assim como dos nanocompósitos contendo HNT pura, funcionalizada com EPB (90HE) e com MAPTS (50HM1:1) são apresentados na **Tabela 24**.

Tabela 24. Resultados do ensaio de tração: resistência à tração na ruptura ($\sigma_{ruptura}$), alongamento na ruptura ($\epsilon_{ruptura}$) e módulo de elasticidade (E) da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.

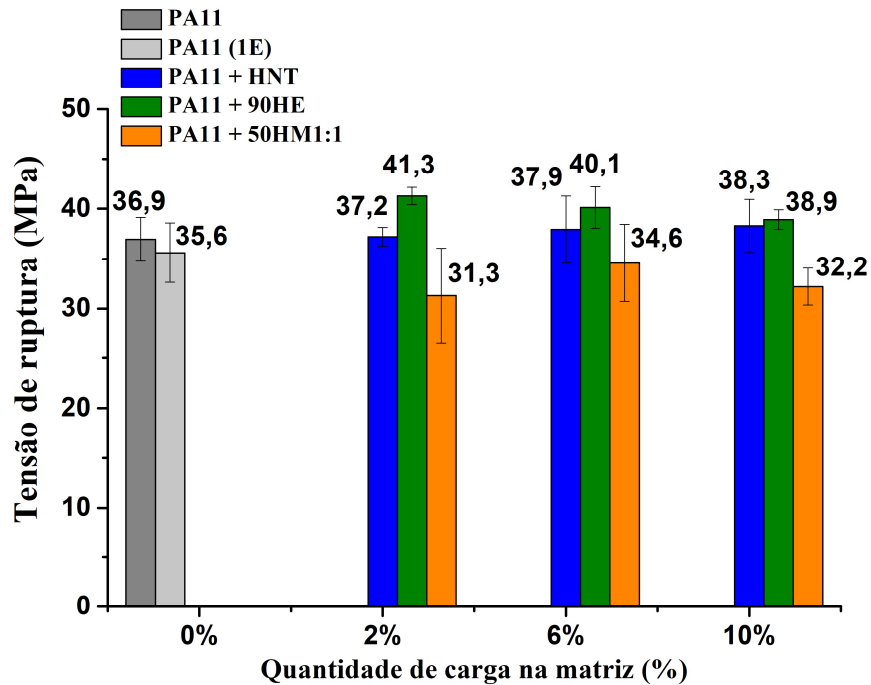
Amostra	$\sigma_{ruptura}$ (MPa)	Desvio padrão	$\epsilon_{ruptura}$ (%)	Desvio padrão	E (MPa)	Desvio padrão
PA11	36,9	2,18	201	3,48	260	18,8
PA11 (1E)	35,6	2,98	297	51,6	208	11,4
PA11/HNT 98/2	37,2	0,94	199	8,66	314	11,5
PA11/HNT 94/6	37,9	3,34	182	21,3	419	22,1
PA11/HNT 90/10	38,3	2,65	179	9,07	637	134,2
PA11/90HE 98/2	41,3	0,88	186	8,04	419	14,0
PA11/90HE 94/6	40,1	2,07	187	26,9	474	26,5
PA11/90HE 90/10	38,9	0,99	192	11,5	622	91,5
PA11/50HM1:1 98/2	31,3	4,76	327	57,9	200	23,6
PA11/50HM1:1 94/6	34,6	3,87	255	23,8	428	25,3
PA11/50HM1:1 90/10	32,2	1,87	227	35,9	519	28,8

Fonte: autor da tese.

A **Figura 44** apresenta os resultados de resistência à tração na ruptura, a **Figura 45** o alongamento na ruptura e a **Figura 46** o módulo de elasticidade do

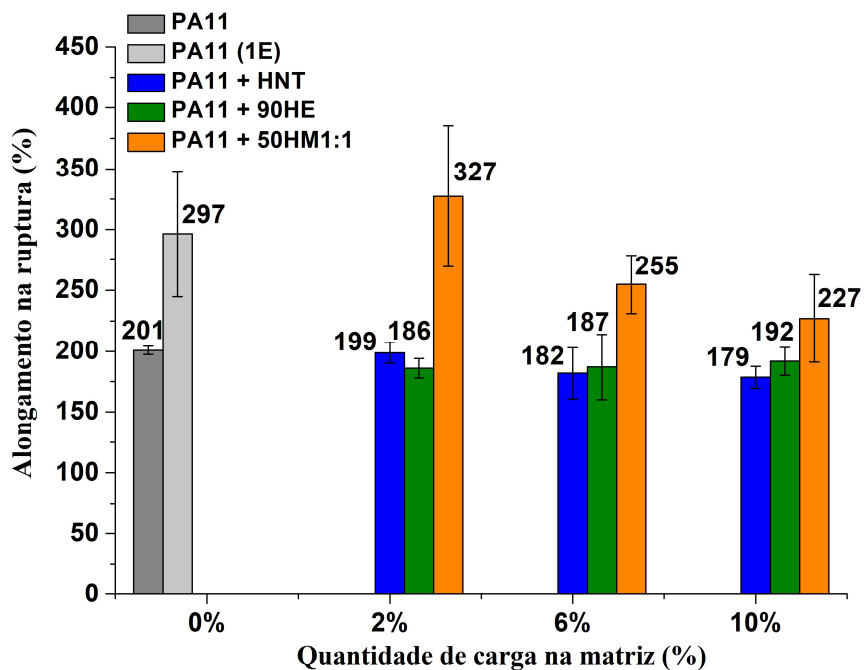
ensaio de tração dessas amostras. As curvas do ensaio de tração podem ser observadas no **APÊNDICE J**.

Figura 44. Resistência à tração na ruptura da PA11 e dos nanocompósitos



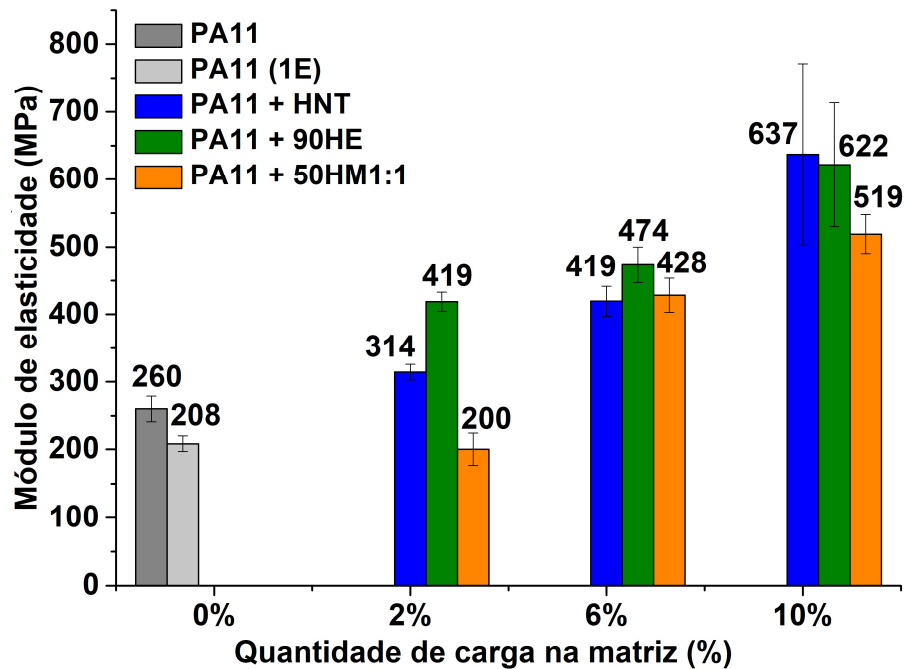
Fonte: autor da tese.

Figura 45. Alongamento na ruptura no ensaio de tração da PA11 e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Figura 46. Módulo de elasticidade de tração da PA11 e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Ao comparar as curvas do ensaio de tração, apresentadas no **APÊNDICE J**, da PA11(**Figura 110**) com a amostra de PA11 processada uma vez (**Figura 111**), observa-se que ambas não apresentaram um limite de escoamento definido, apresentando uma curvatura gradual na região de escoamento (região de transição entre o regime elástico e plástico do material).

A **Figura 44** mostra que um único processamento na matriz de PA11 não afetou significativamente a resistência à tração na ruptura, mas contribuiu para um aumento no alongamento na ruptura em 48 %, como mostra a **Figura 45**. A **Figura 46** mostra que o processamento afetou também o módulo de elasticidade, levando a uma redução de 20 % em relação à matriz virgem. Com o processamento da poliamida, o plastificante presente nesse *grade* de PA11 pode ter se incorporado mais na estrutura da poliamida, alinhando-se entre as cadeias poliméricas, diminuindo a interação entre elas através do aumento do volume livre entre as cadeias, ou através da atenuação das ligações de van der Waals, reduzindo o módulo de elasticidade no sentido da força de tração (SPERLING, 2006; GODWIN, 2011).

As curvas do ensaio de tração apresentadas no **APÊNDICE J** mostram

que todos os nanocompósitos contendo HNT pura (**Figura 114**, **Figura 115** e **Figura 116**), assim como a PA11 e PA11(1E), não apresentam um limite de escoamento definido, apresentando uma curvatura gradual na região de escoamento. A incorporação de HNT pura à matriz contribuiu para um aumento de até 8 % na resistência à tração na ruptura (**Figura 44**) e uma redução de até 40 % (**Figura 45**) no alongamento na ruptura, atingidos para a maior concentração de HNT, quando comparados à matriz processada sobre as mesmas condições. Verifica-se aumentos significativos no módulo de elasticidade de 51 %, 101 % e 206 % considerando do menor ao maior teor de HNT pura, respectivamente, em relação à matriz processada. Em geral, o aumento da concentração de partículas minerais inorgânicas (ex. talco, carbonato de cálcio, caulim, mica) tendem a aumentar o módulo de Young de matrizes poliméricas. Além disso, a morfologia das cargas incorporadas à matriz também exerce influência no módulo de Young, partículas com razão de aspecto mais elevada tendem a contribuir mais expressivamente com o aumento do módulo de Young (POST et al., 2021). Desta forma, a elevada razão de aspecto da HNT, seu módulo de Young intrinsecamente elevado (140 GPa) e seu auxílio no aumento da cristalinidade da matriz podem contribuir aumento de módulo dos nanocompósitos.

É possível observar através das curvas do ensaio de tração, **APÊNDICE J**, que todos os nanocompósitos contendo HNT modificada com EPB (**Figura 119**, **Figura 120** e **Figura 121**), assim como a matriz e os nanocompósitos contendo HNT pura, não apresentam um limite de escoamento definido (curvatura gradual na região de escoamento). A **Figura 44** mostra que em relação à matriz processada (barra cinza claro) a incorporação de HNT modificada com EPB na matriz contribui para o aumento da resistência à tração na ruptura em até 16 % e levou a uma redução no alongamento na ruptura de até 37 % (**Figura 45**), considerando a mostra com 2 % de 90HE. A **Figura 46** revela aumentos significativos no módulo de elasticidade, de 101 %, 128 % e 199 % em relação à matriz processada, considerando o nanocompósito com menor ao maior teor de 90HE, respectivamente.

Os nanocompósitos contendo HNT modificada com MAPTS (50HM1:1) começaram a apresentar um limite de escoamento definido a partir da concentração de 6 % de carga, como é possível observar nas curvas de ensaio

de tração **APÊNDICE J (Figura 124, Figura 125 e Figura 126)**.

Os nanocompósitos produzidos com HNT modificada com MAPTS (50HM1:1) apresentaram valores inferiores de resistência à tração na ruptura (**Figura 44**), tanto em relação à matriz, quanto em relação aos outros nanocompósitos, representando uma redução de até 12 %, considerando o nanocompósitos com 2 % de 50HM1:1. Por outro lado, apresentam os maiores valores de alongamento na ruptura em comparação aos outros nanocompósitos (**Figura 45**). Como mostra a **Figura 46**, o módulo de elasticidade desses nanocompósitos é inferior em relação aos outros, e só acima de 6 % de carga passa a superar o valor da matriz de PA 11.

Ensaio de impacto tipo Izod

O ensaio de impacto relaciona-se à absorção e distribuição total de energia nos compósitos antes de ocorrer a fratura. A resistência ao impacto, normalmente é aplicada para avaliar condições mais severas relacionadas às condições de ruptura, como por exemplo, elevada taxa de deformação e estado de tensão triaxial quando, por exemplo, existe um entalhe (ponto de concentração de tensão) (CALLISTER, 2001; ASIM et al., 2018).

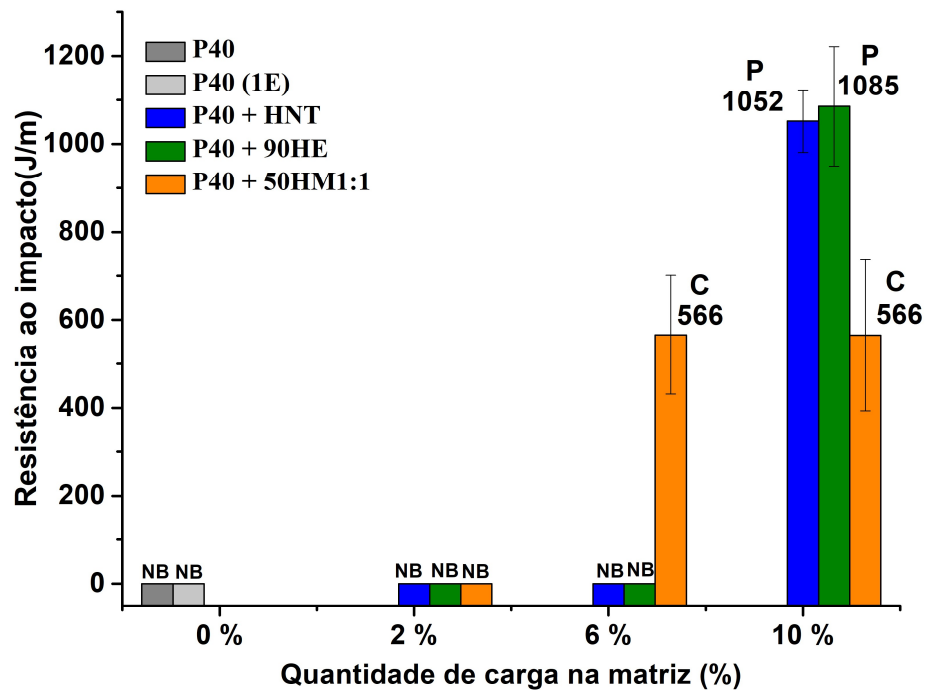
A **Tabela 25** e a **Figura 47** apresentam os resultados de resistência ao impacto da PA11, PA11(1E) e dos nanocompósitos contendo HNT pura, funcionalizada com EPB (90HE) e com MAPTS (50HM1:1).

Tabela 25. Resultados do ensaio de resistência ao impacto e tipo de fratura da matriz de PA11 e dos nanocompósitos

Amostras	Tipo de fratura	Resistência ao impacto (J/m)	Desvio padrão
PA11	NB	-	-
PA11 (1E)	NB	-	-
PA11/HNT 98/2	NB	-	-
PA11/HNT 94/6	NB	-	-
PA11/HNT 90/10	P	1052	71,39
PA11/90HE 98/2	NB	-	-
PA11/90HE 94/6	NB	-	-
PA11/90HE 90/10	P	1085	135,8
PA11/50HM1:1 98/2	NB	-	-
PA11/50HM1:1 94/6	C	566	134,6
PA11/50HM1:1 90/10	C	566	172,6

Fonte: autor da tese.

Figura 47. Resistência ao impacto da PA11 e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

A matriz PA11 não apresenta fratura (NB) com o martelo de 5,5 J. Submeter a matriz à uma extrusão não afetou a resistência ao impacto do polímero, que manteve-se sem fratura nas mesmas condições de ensaio.

Os nanocompósitos de HNT pura não apresentaram fratura no ensaio de resistência ao impacto nas concentrações de 2 % e 6 % de HNT, porém com uma concentração de 10 % de HNT passaram a apresentar uma fratura parcial (P) de 1052 J/m.

Os nanocompósitos de HNT modificada com EPB (90HE), assim como os de HNT pura, não apresentaram fratura no ensaio de resistência ao impacto para as concentrações de 2 % e 6 %, porém a partir da concentração de 10 % passaram a apresentar uma fratura parcial (P) de 1085 J/m, energia superior à dos nanocompósitos de HNT pura.

Os nanocompósitos de HNT modificada com MAPTS (50HM1:1) só não apresentam fratura para concentrações de 2% de 50HM1:1. A partir de 6 % de carga passam a apresentar fratura do tipo completa (C) de 566 J/m.

Como foi possível observar, em concentrações mais elevadas, tanto a

HNT pura quanto a funcionalizada, passam a atuar como centros de concentrações de tensão reduzindo a resistência ao impacto, no caso da HNT modificada com o MAPTS esse efeito já é observado em concentrações mais baixas (6 % em massa).

4.2.2.2 Reprocessamento da matriz e dos nanocompósitos

A **Figura 48** apresenta os corpos de prova utilizados para os ensaios de resistência mecânica da poliamida 11 (PA11) e seus reprocessamentos de até três extrusões. A **Figura 49** apresenta os corpos de prova utilizados para os ensaios de resistência mecânica dos nanocompósitos contendo HNT pura, a **Figura 50** os nanocompósitos contendo HNT modificada com EPB, e a **Figura 51** os nanocompósitos contendo HNT modificada com MAPTS, todos submetidos até três extrusões.

Figura 48. Corpos de prova da poliamida 11 (PA11) tal e qual, e submetida à uma (PA11(1E)), duas (PA11(2E)) e três extrusões (PA11(3E)), da esquerda para a direita, respectivamente.



Fonte: autor da tese.

Figura 49. Corpos de prova da amostra dos nanocompósitos de haloisita pura com a concentração de 2 % (PA11/HNT 98/2) e submetida à duas (PA11/HNT 98/2 (2E)) e três extrusões (PA11/HNT 98/2 (3E)), da esquerda para direita, respectivamente



Fonte: autor da tese.

Figura 50. Corpos de prova dos nanocompósitos de haloisita modificada com EPB (90HE) com a concentração de 2 % (PA11/90HE 98/2) e submetida à duas (PA11/90HE 98/2 (2E)) e três extrusões (PA11/90HE 98/2 (3E)), da esquerda para direita, respectivamente



Fonte: autor da tese.

Figura 51. Corpos de prova dos nanocompósitos de haloisita modificada com MAPTS (50HM1:1) com a concentração de 2 % (PA11/50HM1:1 98/2) e submetida à duas (PA11/50HM1:1 98/2 (2E)) e três extrusões (PA11/50HM1:1 98/2 (3E)), da esquerda para direita, respectivamente



Fonte: autor da tese.

O corpo de prova da poliamida 11 virgem apresentou uma coloração branca opaca, como mostra a **Figura 48**, com o primeiro processamento passou para uma coloração bege, com duas extrusões passou para uma coloração marrom e com três extrusões o tom marrom tornou-se mais escuro. Essa mudança de cor é um dos sinais de possível oxidação e até degradação de segmentos de cadeia polimérica com o aumento do número de extrusões na matriz (DORNA, 2016). Goitisoló et al. (2008) também observaram essa intensificação de cor marrom com o reprocessamento da matriz de PA6 pura e Dorna (2006) observou alteração de coloração da matriz de PA11 em um estudo de envelhecimento.

Os nanocompósitos contendo HNT (**Figura 49**), assim com a matriz, passaram a apresentar uma coloração mais escura com o aumento do número de extrusões, o que revela que a alteração de cor se deve sobretudo à degradação da matriz polimérica. Os nanocompósitos com HNT modificada com EPB (**Figura 50**) e MAPTS (**Figura 51**) apresentam a mesma tendência.

Ensaio de flexão

A **Tabela 26** apresenta um copilado dos resultados do ensaio de flexão, a **Figura 52** os resultados de tensão máxima de flexão e a **Figura 53** os de módulo de elasticidade de flexão da matriz PA11 e da matriz submetida à uma extrusão (PA11(1E)), duas extrusões PA11(2E)) e três extrusões (PA11(3E)). As curvas do ensaio de flexão podem ser observadas no **APÊNDICE I**.

Tabela 26. Resultados do ensaio de resistência à flexão: tensão máxima ($\sigma_{\text{máxima}}$) e módulo de elasticidade (E) dos reprocessamentos da PA11

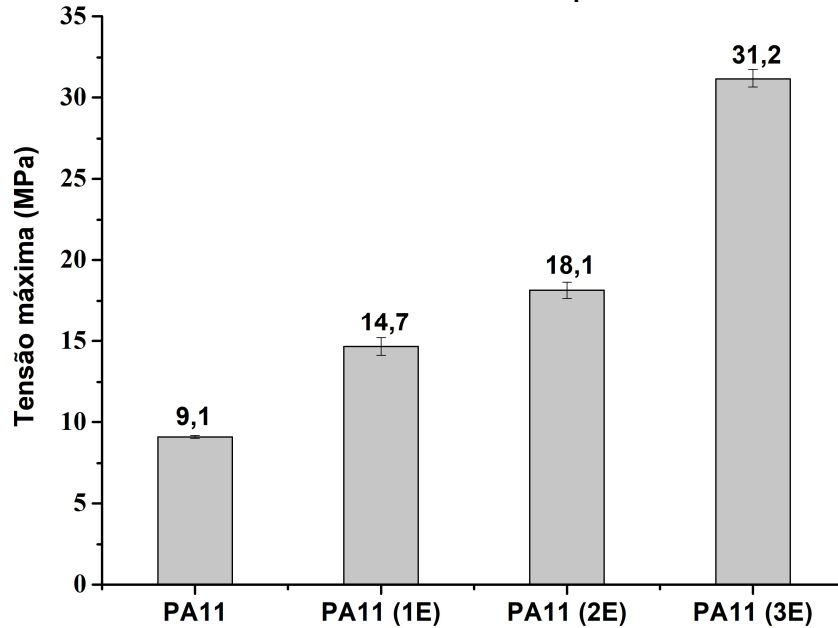
Amostra	$\sigma_{\text{máxima}}$ (MPa)	Desvio padrão	E (MPa)	Desvio padrão
PA11	9,1	0,10	231	3,83
PA11 (1E)	14,7	0,54	331	9,56
PA11 (2E)	18,2	0,49	490	15,1
PA11 (3E)	31,2	0,57	858	28,9

Fonte: autor da tese.

Nenhuma amostra da matriz de poliamida 11 apresentou ruptura no ensaio de flexão dentro do intervalo de ensaio estipulado pela norma. Como mostra a **Figura 52**, o reprocessamento aumentou a tensão máxima da PA11 em 62 % com uma extrusão, em 99 % com duas extrusões e em 243 % com três extrusões.

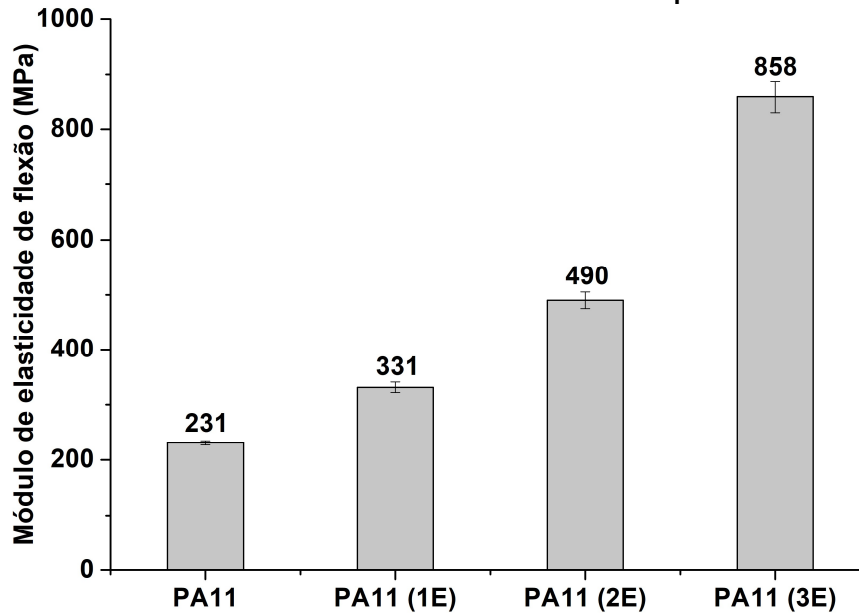
O módulo de elasticidade de flexão também aumentou gradualmente com o aumento do número de extrusões, como mostra a **Figura 53**. Com uma extrusão se observa um aumento de 43 %, com duas extrusões de 112 %, e com três extrusões de 271 %. Desta forma, verifica-se que o reprocessamento é responsável por tornar o polímero mais rígido. Este resultado relaciona-se com o aumento de cristalinidade verificado no ensaio de DSC (**Tabela 22**). O aumento de cristalinidade nesse caso, como já explicado anteriormente, pode estar associada à cisão na cadeia principal, provocada pelo cisalhamento decorrente das múltiplas extrusões. Além disso, a degradação do plastificante presente nesse *grade* de PA11 pode contribuir para esse aumento.

Figura 52. Tensão máxima de flexão da matriz de PA11 reprocessada



Fonte: autor da tese.

Figura 53. Módulo de elasticidade de flexão da matriz de PA11 reprocessada



Fonte: autor da tese.

A **Tabela 27** apresenta um copilado comparativo dos resultados de flexão da matriz PA11 e de seus nanocompósitos submetidos à múltiplas extrusões, a **Figura 54** os resultados de tensão máxima de flexão, e a **Figura 55** os de módulo de elasticidade de flexão. As curvas do ensaio de flexão podem ser observadas no **APÊNDICE I**.

Tabela 27. Resultados do ensaio de flexão: tensão máxima ($\sigma_{\text{máxima}}$) e módulo de elasticidade (E) das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos

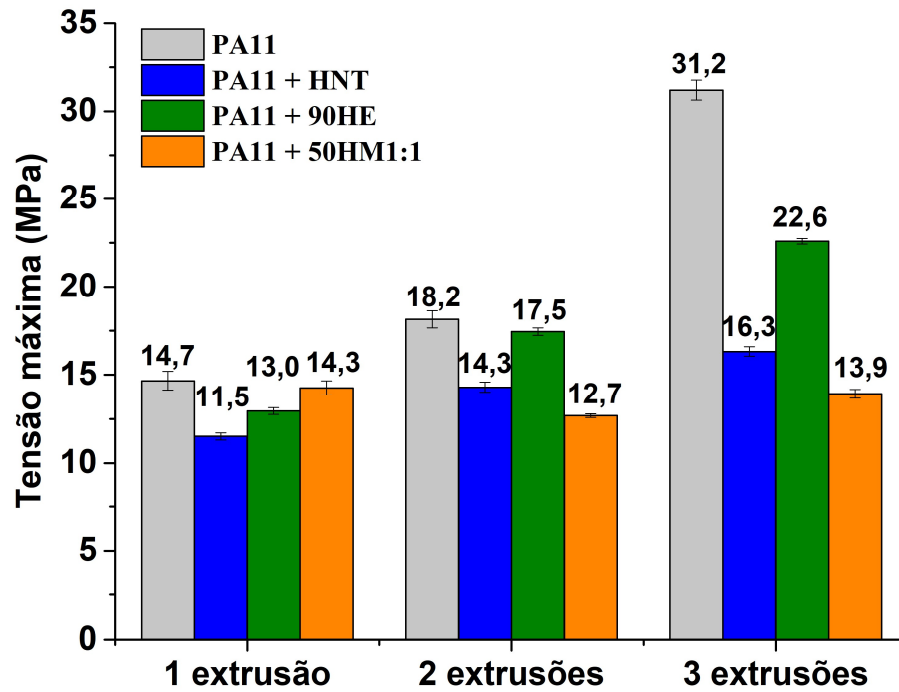
Amostra	$\sigma_{\text{máxima}}$ (MPa)	Desvio padrão	E (MPa)	Desvio padrão
PA11	9,1	0,10	231	3,83
PA11 (1E)	14,7	0,54	331	9,56
PA11/HNTS 98/2	11,5	0,19	298	6,16
PA11/90HE 98/2	13,0	0,19	319	3,26
PA11/50HM1:1 98/2	14,3	0,41	385	10,4
PA11 (2E)	18,2	0,49	490	15,1
PA11/HNTS 98/2 (2E)	14,3	0,29	390	3,76
PA11/90HE 98/2 (2E)	17,5	0,21	441	8,31
PA11/50HM1:1 98/2 (2E)	12,7	0,11	329	6,67
PA11 (3E)	31,2	0,57	858	28,9
PA11/HNTS 98/2 (3E)	16,3	0,27	433	9,19
PA11/90HE 98/2 (3E)	22,6	0,15	595	12,6
PA11/50HM1:1 98/2 (3E)	13,9	0,25	377	14,2

Fonte: autor da tese.

No ensaio de flexão, nenhuma amostra de nanocompósito reprocessado apresentou fratura dentro do intervalo de ensaio estipulado pela norma, assim como a matriz reprocessada.

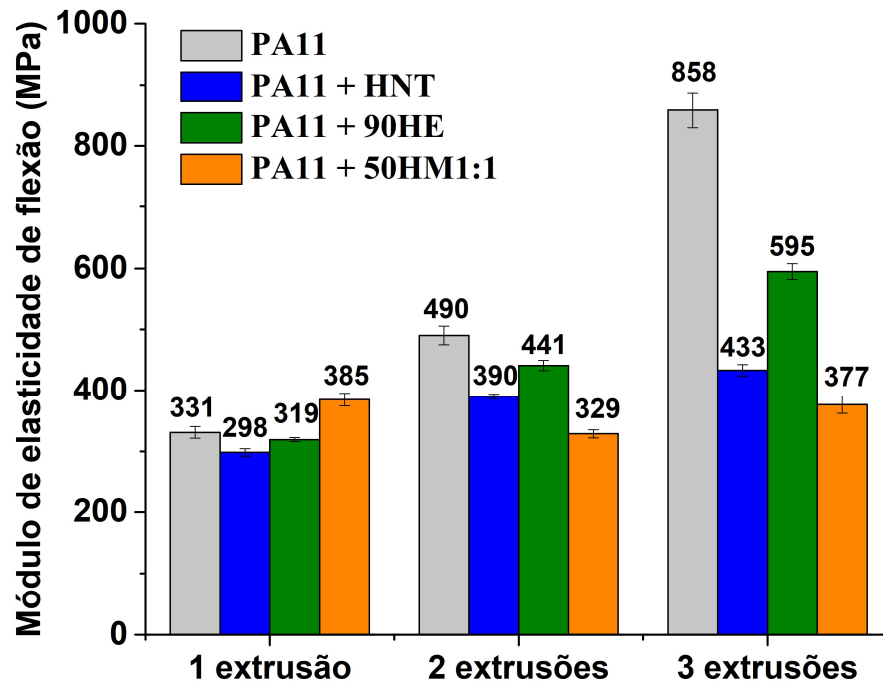
Os nanocompósitos contendo 2 % de HNT (barra azul) tendem a apresentar um aumento na tensão máxima de flexão (**Figura 54**) com o aumento do número de processamentos; aumento de 24 % com duas extrusões e de 42 % com três extrusões, em relação à sua primeira extrusão; o mesmo é observado para o módulo de elasticidade (**Figura 55**); aumento de 31 % com duas extrusões e de 45 % com três extrusões, em relação à sua primeira extrusão; Porém esses aumentos são inferiores aos apresentados pela matriz submetida às mesmas condições de processamento.

Figura 54. Tensão máxima de flexão das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Figura 55. Módulo de elasticidade de flexão das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Os nanocompósitos contendo 2 % de HNT modificada com EPB (barra verde) também apresentaram a mesma tendência de aumento na tensão máxima de flexão (**Figura 54**) com o aumento do número de processamentos; aumento de 35 % com duas extrusões e de 74 % com três extrusões em relação à sua primeira extrusão; e de aumento no módulo de elasticidade de flexão (**Figura 55**); aumento de 38 % com duas extrusões e de 87 % com três extrusões em relação à sua primeira extrusão. Esses nanocompósitos também apresentam valores inferiores aos apresentados pela matriz submetida às mesmas condições de processamento, porém são os que apresentam os valores mais elevados em relação aos outros nanocompósitos submetidos ao mesmo número de extrusões.

Os nanocompósitos contendo 2 % de HNT modificada com MAPTS (barra laranja) apresentaram uma redução na tensão máxima de flexão com o aumento do número de extrusões (**Figura 54**); redução de 11 % com duas extrusões e de 3 % com três extrusões em relação à sua primeira extrusão, e redução também no módulo de elasticidade; redução de 15 % com duas extrusões e de 2 % com três extrusões em relação à sua primeira extrusão. Esses nanocompósitos foram os que apresentaram os menores valores de tensão máxima e de módulo de elasticidade de flexão a partir do segundo processamento.

Fica claro que o processamento tem o efeito de aumentar a rigidez da matriz de PA11 e de seus nanocompósitos, porém a presença da carga pura e modificada amenizou o aumento de rigidez provocado pelo processamento.

Ensaio de tração

Os resultados dos ensaios de tração da matriz PA11 e da matriz submetida à uma extrusão (PA11(1E)), duas extrusões PA11(2E)) e três extrusões (PA11(3E)) são apresentados na **Tabela 28**.

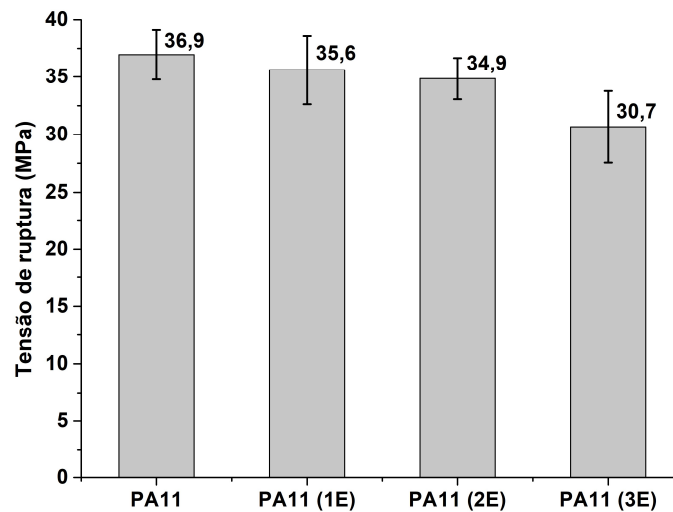
A **Figura 56** apresenta os resultados de resistência à tração na ruptura, a **Figura 57** o alongamento na ruptura e a **Figura 58** o módulo de elasticidade do ensaio de tração da matriz reprocessada. As curvas do ensaio de tração podem ser observadas no **APÊNCIDE J**.

Tabela 28. Resultados do ensaio de tração: resistência à tração na ruptura ($\sigma_{ruptura}$), alongamento na ruptura ($\epsilon_{ruptura}$) e módulo de elasticidade (E) da matriz de PA11 reprocessada

Amostra	$\sigma_{ruptura}$ (MPa)	Desvio Padrão	$\epsilon_{ruptura}$ (%)	Desvio padrão	E (MPa)	Desvio padrão
P40	36,9	2,18	201	3,48	260	18,8
P40 (1E)	35,6	2,98	297	51,6	208	11,4
P40 (2E)	34,9	1,79	285	31,4	423	16,6
P40 (3E)	30,7	3,12	312	49,3	650	40,5

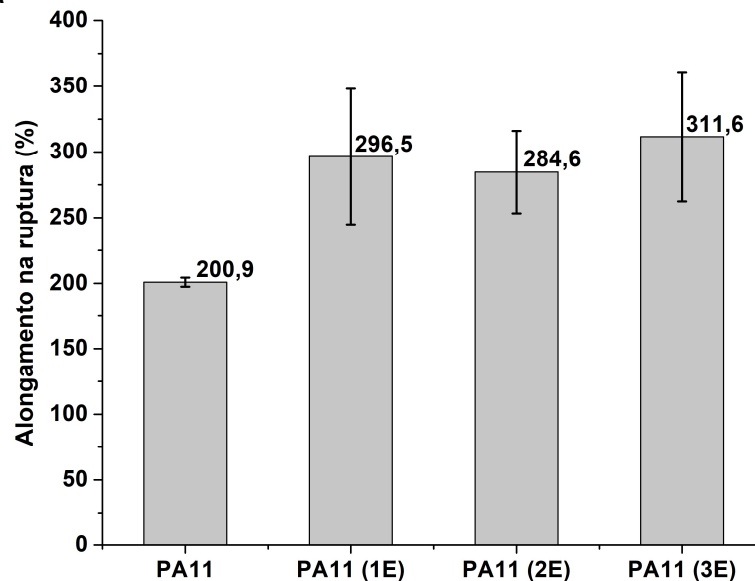
Fonte: autor da tese.

Figura 56. Resistência à tração na ruptura da matriz de PA11 reprocessada



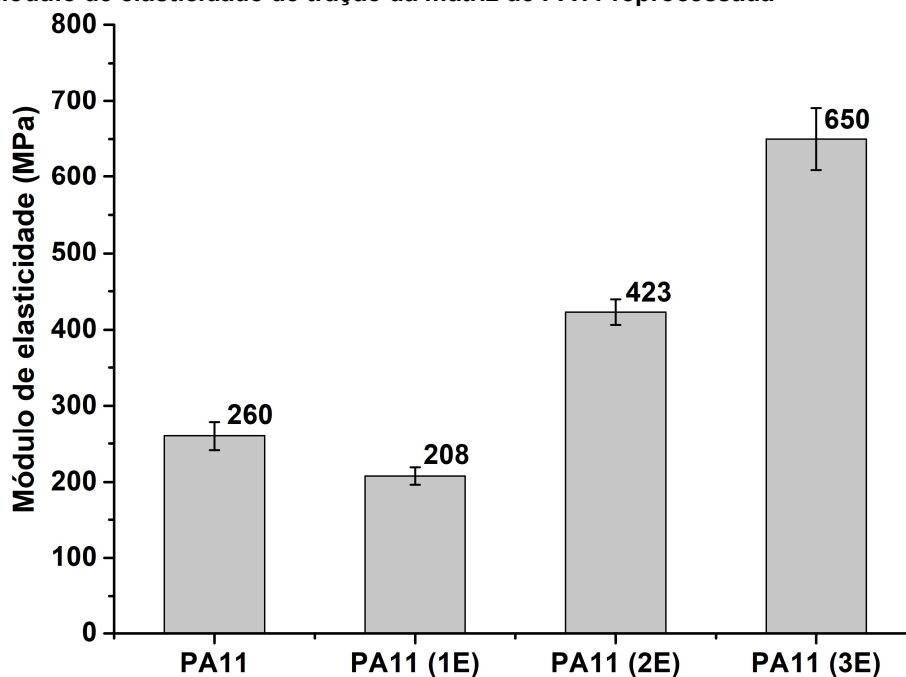
Fonte: autor da tese.

Figura 57. Alongamento na ruptura do ensaio de tração da matriz de PA11 reprocessada



Fonte: autor da tese.

Figura 58. Módulo de elasticidade de tração da matriz de PA11 reprocessada



Fonte: autor da tese.

A amostra virgem e processada uma única vez apresentaram uma curvatura gradual na região de limite de escoamento (**Figura 110 e Figura 111 – APÊNDICE J**), mostrando-se um material dúctil sem patamar de escoamento definido. O surgimento de um limite de escoamento mais definido começou a ser observado a partir do segundo reprocessamento, que pode estar relacionada à degradação completa do plastificante.

O reprocessamento da matriz levou a uma redução gradual da resistência à tração na ruptura (**Figura 56**) de 4 %, 5 % e 17 % com uma, duas e três extrusões respectivamente. O alongamento na ruptura (**Figura 57**) tem um comportamento contrário, aumentando com o número de extrusões, em 48 %, 42 %, 55 %, respectivamente.

O módulo de elasticidade (**Figura 58**) da matriz processada uma única vez apresentou uma redução de 20 % em relação à matriz não processada, que pode estar relacionada à uma mistura adicional do plastificante presente nesse grade de PA11, como discutido anteriormente na **seção 4.2.2.1**. Com duas e três extrusões a matriz passou a apresentar um aumento no módulo de elasticidade de 63 % e 150 %, respectivamente, revelando um aumento expressivo na rigidez da matriz, tal fator que pode estar associado, tanto à degradação do plastificante,

quanto ao aumento de cristalinidade da matriz (**Tabela 20**), nesse caso associada à cisão da cadeia polimérica.

A **Tabela 29** apresenta um copilado comparativo dos resultados de tração da matriz PA11 e de seus nanocompósitos submetidos à múltiplas extrusões, a **Figura 59** os resultados de resistência à tração na ruptura, a **Figura 60** o alongamento na ruptura e a **Figura 61** o módulo de elasticidade de tração dessas amostras. As curvas do ensaio de tração podem ser observadas no **APÊNDICE J**.

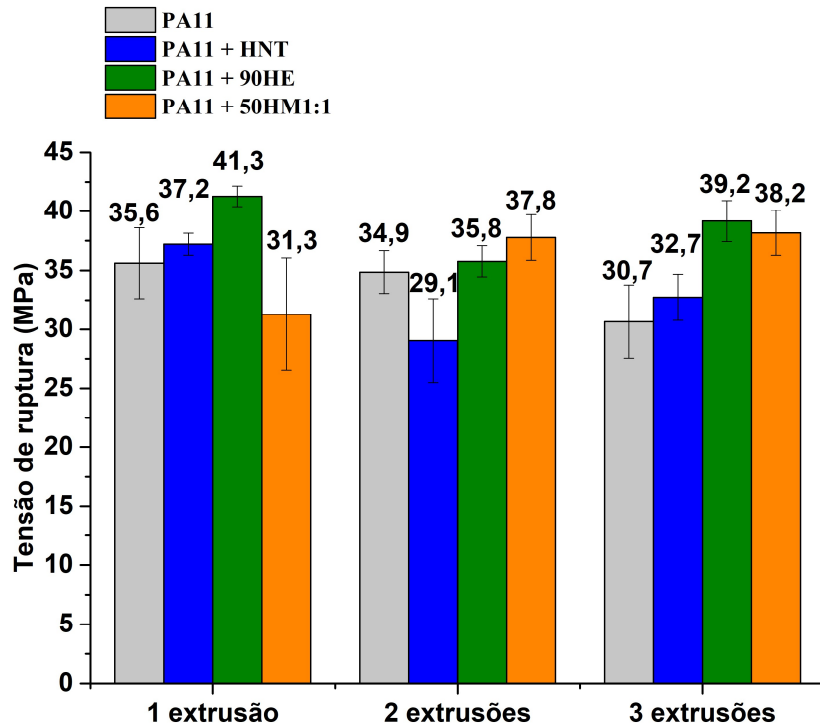
Tabela 29. Resultados do ensaio de tração: resistência à tração na ruptura ($\sigma_{ruptura}$), alongamento na ruptura ($\epsilon_{ruptura}$) e módulo de elasticidade (E) das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos

Amostra	$\sigma_{ruptura}$ (MPa)	Desvio padrão	$\epsilon_{ruptura}$ (%)	Desvio padrão	E (MPa)	Desvio padrão
PA11	36,9	2,18	201	3,48	260	18,8
PA11 (1E)	35,6	2,98	297	51,6	208	11,4
PA11/HNTS 98/2	37,2	0,94	199	8,66	314	11,5
PA11/90HE 98/2	41,3	0,88	186	8,04	419	14,0
PA11/50HM1:1 98/2	31,3	4,76	327	57,92	200	23,6
PA11 (2E)	34,9	1,79	285	31,4	423	16,6
PA11/HNTS 98/2 (2E)	29,1	3,56	257	42,81	227	31,9
PA11/90HE 98/2 (2E)	35,8	1,30	158	14,28	236	9,17
PA11/50HM1:1 98/2 (2E)	37,8	1,92	206	19,94	199	5,23
PA11 (3E)	30,7	3,12	312	49,3	650	40,5
PA11/HNTS 98/2 (3E)	32,7	1,95	354	28,60	282	21,6
PA11/90HE 98/2 (3E)	39,2	1,74	169	15,70	344	10,5
PA11/50HM1:1 98/2 (3E)	38,2	1,89	185	26,65	235	4,17

Fonte: autor da tese.

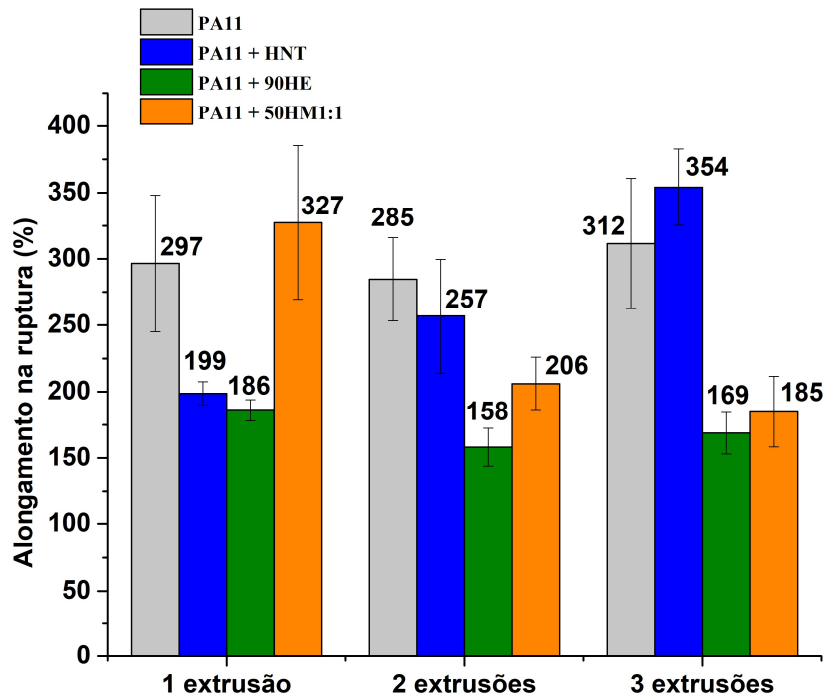
As curvas do ensaio de tração apresentadas no **APÊNDICE J** mostram que todos os nanocompósitos contendo HNT pura (**Figura 114**, **Figura 117**, **Figura 118**) não apresentaram um limite de escoamento definido (apresentando uma curvatura gradual na região de escoamento) até a segunda extrusão, porém a partir da terceira extrusão passaram a apresentar um limite de escoamento definido.

Figura 59. Resistência à tração na ruptura das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos



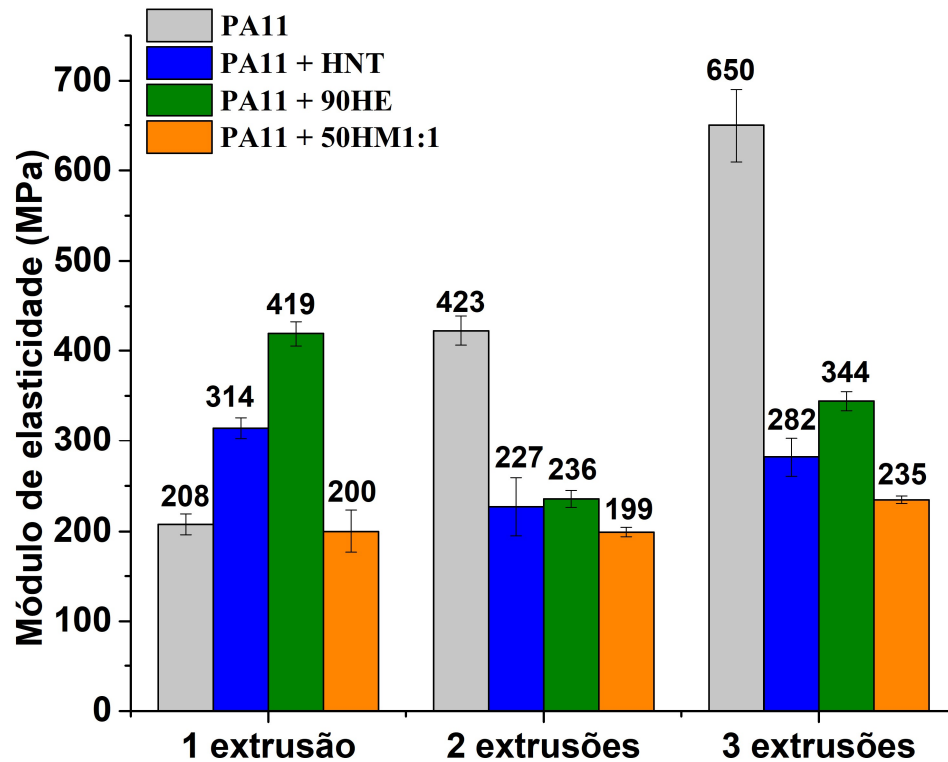
Fonte: autor da tese.

Figura 60. Alongamento na ruptura no ensaio de tração das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Figura 61. Módulo de elasticidade de tração das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

Os nanocompósitos de HNT pura sofreram uma redução na resistência à tração na ruptura com o aumento no número de extrusões; representando uma redução de 22 % com o segundo processamento e de 12 % com o terceiro reprocessamento, em relação à primeira extrusão do nanocompósito; já o alongamento na ruptura tendeu a aumentar com o processamento em 29 % com a segunda, e em 78 % com a terceira extrusão, em relação ao seu primeiro processamento. Comparando esses nanocompósitos com a matriz submetida ao mesmo número de extrusões, se observa uma redução na tensão de 17 % e no alongamento na ruptura de 10 % com segunda extrusão, e um aumento na tensão de 7 % e no alongamento na ruptura de 14 % com a terceira extrusão.

O módulo de elasticidade dos nanocompósitos de HNT pura tendeu a reduzir-se com o processamento, tanto em relação ao primeiro processamento do nanocompósito, quanto em relação à matriz. Comparando com o seu primeiro processamento, se observa uma redução de 28 % com a segunda, e de 10 % com a terceira extrusão. E comparando com a matriz submetida ao mesmo

processamento, a redução é ainda mais expressiva, de 46 % com a segunda extrusão e de 57 % com a terceira extrusão. Esses nanocompósitos foram os que mais sofreram redução na resistência à tração na ruptura e maior aumento no alongamento na ruptura com o processamento.

As curvas do ensaio de tração apresentadas no **APÊNDICE J** mostram que todos os nanocompósitos contendo HNT modificada com EPB (**Figura 119, Figura 122 e Figura 123**) não apresentam um limite de escoamento definido também até a segunda extrusão e a partir da terceira extrusão passaram a apresentar um limite de escoamento definido.

A resistência à tração e o alongamento na ruptura dos nanocompósitos de HNT modificada com EPB sofreu redução em relação ao seu primeiro processamento; redução de 13 % e 15 % com a segunda extrusão, e redução de 5 % e 9 % com a terceira extrusão, respectivamente. Em relação à matriz processada esses nanocompósitos apresentam uma resistência à tração na ruptura superior, principalmente com terceira extrusão, representando um aumento de 28 %, porém um alongamento inferior em 46 %. Esses nanocompósitos foram os que apresentaram os valores mais elevados de módulo de elasticidade, porém não superando os valores apresentados pela matriz processada.

As curvas do ensaio de tração apresentadas no **APÊNDICE J** mostram que todos os nanocompósitos contendo HNT modificada com MAPTS (**Figura 124, Figura 127 e Figura 128**) não apresentam um limite de escoamento definido até terceira extrusão, diferente dos outros nanocompósitos.

Com o reprocessamento, os nanocompósitos de HNT modificada com EPB apresentaram um aumento na resistência à tração na ruptura em relação ao seu primeiro processamento; aumento de 21 % e 22 % com duas e três extrusões, respectivamente; e uma redução no alongamento na ruptura em relação ao seu primeiro processamento; redução de 37 % e 43 % com duas e três extrusões, respectivamente. Esses nanocompósitos apresentam uma resistência à tração na ruptura superior à da matriz reprocessada; representando um aumento de 8 % e 24 %, com duas e três extrusões, respectivamente; e uma redução no alongamento na ruptura em comparação a matriz reprocessada; representando uma diminuição de 28 % e 41 % com duas e três extrusões,

respectivamente. Esses nanocompósitos reprocessados foram os que apresentaram os menores valores de módulo de elasticidade, tanto em relação à matriz, quanto em relação aos outros nanocompósitos.

Ensaio de impacto tipo Izod

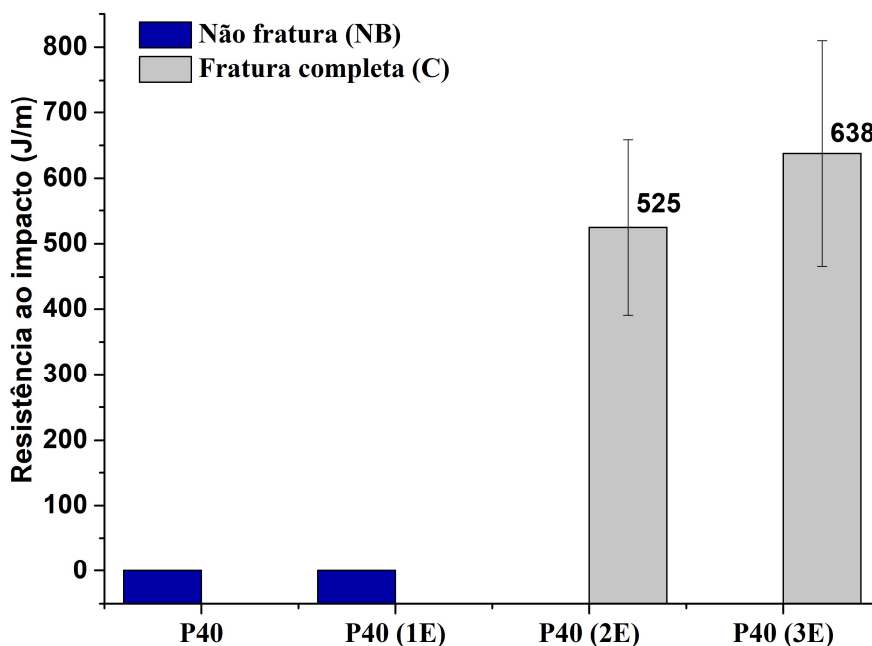
A **Tabela 30** e a **Figura 62** apresentam os resultados de resistência ao impacto da matriz PA11 e da matriz submetida à uma extrusão (PA11(1E)), duas extrusões PA11(2E) e três extrusões (PA11(3E)).

Tabela 30. Resultados do ensaio de impacto e tipo de fratura da matriz de PA11 reprocessada

Amostras	Tipo de fratura	Resistência ao impacto (J/m)	Desvio padrão
PA11	NB	-	-
PA11 (1E)	NB	-	-
PA11 (2E)	C	525	134,0
PA11 (3E)	C	638	171,8

Fonte: autor da tese.

Figura 62. Resistência ao impacto da matriz de PA11 reprocessada



Fonte: autor da tese.

Na **Figura 62**, observa-se que a poliamida 11 não sofreu fratura (NB) no ensaio de impacto com o martelo de 5,5 J, mostrando-se um polímero com elevada tenacidade. Submeter a matriz à uma extrusão não afetou a resistência ao impacto do polímero, não apresentando fratura nas mesmas condições de

ensaio. A partir da segunda extrusão, o polímero passou a apresentar uma fratura do tipo completa (C) de 525 J/m. Na terceira extrusão, também ocorreu fratura completa, mas com uma energia maior de 638 J/m. Desta forma, entende-se que o reprocessamento da PA11 reduziu sua tenacidade significativamente a partir da segunda extrusão. O aumento da cristalinidade com a degradação da matriz e a eliminação do plastificante podem justificar esses resultados.

A **Tabela 31** e a **Figura 63** apresentam um copilado comparativo dos resultados de resistência ao impacto da matriz PA11 e de seus nanocompósitos submetidos à múltiplas extrusões.

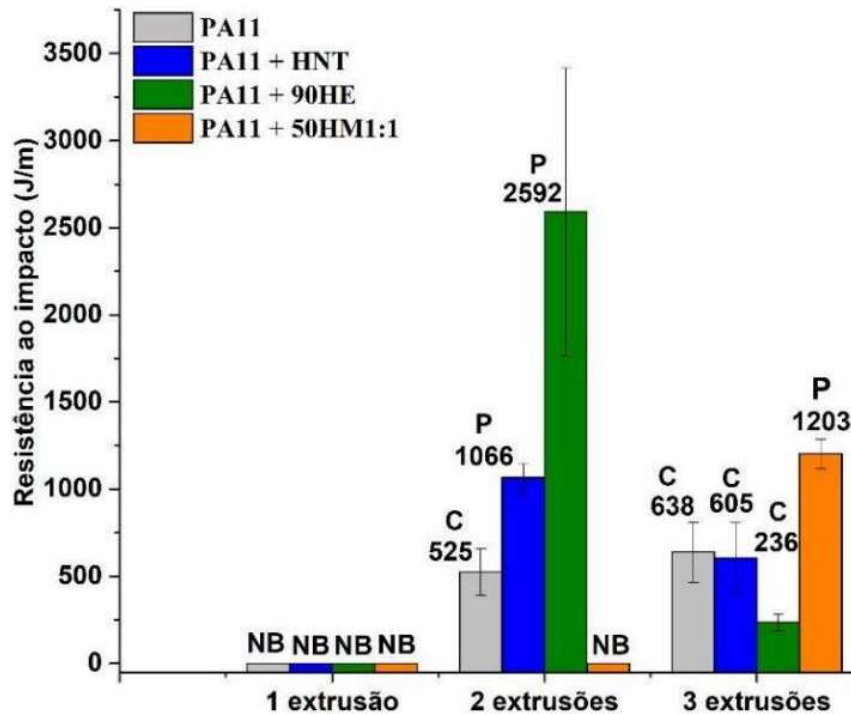
Tabela 31. Resultados do ensaio de impacto e tipo de fratura das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos

Amostras	Tipo de fratura	Resistência ao impacto (J/m)	Desvio padrão
PA11	NB	-	-
PA11 (1E)	NB	-	-
PA11/HNTS 98/2	NB	-	-
PA11/90HE 98/2	NB	-	-
PA11/50HM1:1 98/2	NB	-	-
PA11 (2E)	C	525	134,0
PA11/HNTS 98/2 (2E)	P	1066	79,78
PA11/90HE 98/2 (2E)	P	2592	826,8
PA11/50HM1:1 98/2 (2E)	NB	-	-
PA11 (3E)	C	638	171,8
PA11/HNTS 98/2 (3E)	C	605	207,3
PA11/90HE 98/2 (3E)	C	236	49,45
PA11/50HM1:1 98/2 (3E)	P	1203	85,04

Fonte: autor da tese.

Como mostra a **Figura 63**, o nanocompósito com 2% de HNT pura (barra azul) não apresentou fratura (NB) na primeira extrusão (como discutido anteriormente, **seção 4.2.2.1**), apresentando um comportamento parecido com a matriz e com os demais nanocompósitos estudados, mas após a segunda extrusão passou a apresentar uma fratura parcial (P) de 1066 J/m e com a terceira extrusão uma fratura completa (C) de 605 J/m. Essa mudança do tipo de fratura no ensaio de resistência ao impacto revela uma redução de tenacidade do nanocompósito com o aumento do número de extrusões. Enquanto a matriz pura apresentou uma fratura completa na segunda extrusão, o nanocompósito apresentou uma fratura parcial, mostrando-se mais tenaz que a matriz sem carga, apenas na terceira extrusão ambos apresentam fratura completa, sem variação significativa no valor de resistência ao impacto (J/m).

Figura 63. Resistência ao impacto das múltiplas extrusões da matriz de PA11 e dos nanocompósitos.



Fonte: autor da tese.

O nanocompósito com 2 % de HNT modificada com EPB (barra verde) também não apresentou fratura (NB) na primeira extrusão. Esse nanocompósito começou a apresentar uma fratura parcial de 2592 J/m após a segunda extrusão, enquanto que a matriz já apresentava fratura completa. Aqui é importante ressaltar, que nesse conjunto de amostras (PA11+90HE, 2 extrusões) foi necessário utilizar um martelo de 22 J, pois extraiu-se uma energia superior a 85 % a energia do pêndulo de 5,5 J, sendo necessário mudança de pêndulo, respeitando-se o que é exigido pela norma. Com a terceira extrusão esses nanocompósitos passaram a apresentar uma fratura completa de resistência ao impacto inferior (236 J/m).

O nanocompósito de HNT modificada com MAPTS (barra laranja) foi o que apresentou melhor resistência ao impacto ao longo dos reprocessamentos. Assim como a matriz e os demais nanocompósitos não apresentou fratura (NB) no primeiro processamento. Na segunda extrusão, foi o único que não apresentou fratura (NB), enquanto que os outros nanocompósitos apresentaram fratura parcial e a matriz fratura completa. E na terceira extrusão foi o único que

apresentou fratura parcial, enquanto que os demais apresentaram fratura completa.

4.2.3 Microestrutura

A **Figura 64** apresenta as micrografias obtidas por MEV da matriz de PA11. Observa-se estruturas cristalinas embebidas na matriz polimérica, tais cristais devem ser referentes ao aditivo (plastificante) presente nessa *grade* da RILSAN BESNO P40TL. O espectro de EDS destes cristais revela que se trata de alguma substância orgânica devido à elevada presença do elemento carbono. Os elementos ouro (Au) e paládio (Pd) no EDS devem-se à etapa de metalização de preparação da amostra.

Na **Figura 65** é apresentada a microestrutura obtidas por MEV das amostras de PA11 submetidas à múltiplas extrusões (até três extrusões). Os cristais tornam-se menos evidentes na estrutura da matriz com o aumento do número de extrusões, especialmente a partir da segunda extrusão, uma vez que o plastificante tende a sofrer degradação com o reprocessamento do polímero.

Na **Figura 66**, **Figura 68** e **Figura 70** são apresentadas as imagens de MEV dos nanocompósitos de PA11 produzidos com 2 %, 6 % e 10 % de HNT pura, HNT modificada com EPB (90HE) e HNT modificada com MAPTS (50HM1:1), respectivamente.

Assim como notado na matriz de PA11, os cristais (provavelmente relacionados ao plastificante) ficam menos evidentes na estrutura da matriz com a preparação dos nanocompósitos. A presença de haloisita pura/funcionalizada em todos os nanocompósitos (**Figura 66**, **Figura 68** e **Figura 70**) tornou-se mais evidente com aumento de sua concentração de 2 % a 10 % em massa. Existem zonas com menor e maior concentração de HNT pura/funcionalizada embebida no polímero, mas de maneira geral observa-se uma boa dispersão dos nanotubos em todos os nanocompósitos.

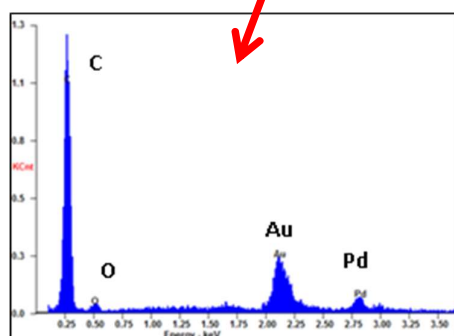
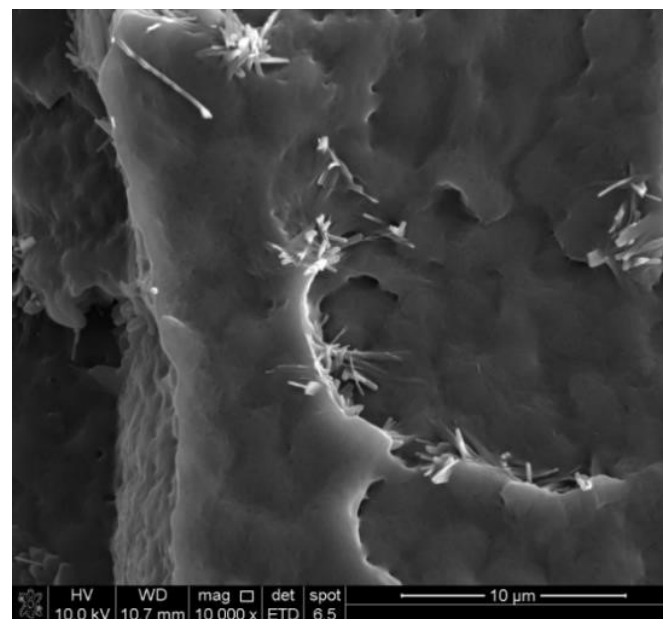
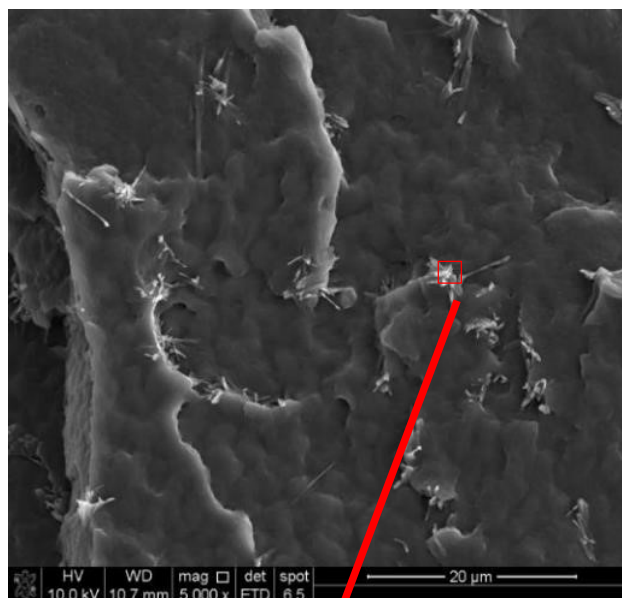
Os nanocompósitos produzidos com HNT modificada com EPB, como discutido anteriormente, são os que apresentaram os valores mais elevados de resistência à tração na ruptura, tanto em relação à matriz, quanto em relação aos outros nanocompósitos. A presença de estruturas mais alongadas nas

micrografias de MEV (**Figura 68**) desses nanocompósitos; diferente do que é observado para os com HNT pura (**Figura 66**) e funcionalizada com MAPTS (**Figura 70**); pode justificar os aumentos na resistência à tração na ruptura e no módulo de elasticidade, permitindo uma melhor transferência de carga entre o nanotubo modificado e as cadeias poliméricas circundantes, no sentido da força de tração.

A microestrutura dos nanocompósitos de HNT com MAPTS também apresentam uma boa dispersão dos nanotubos, porém observa-se um maior arrancamento de partículas de HNT funcionalizada, o que pode justificar o seu desempenho menos favorável no ensaio de resistência ao impacto. A natureza menos hidrofóbica do MAPTS em relação ao EPB pode gerar uma compatibilidade inferior com a matriz.

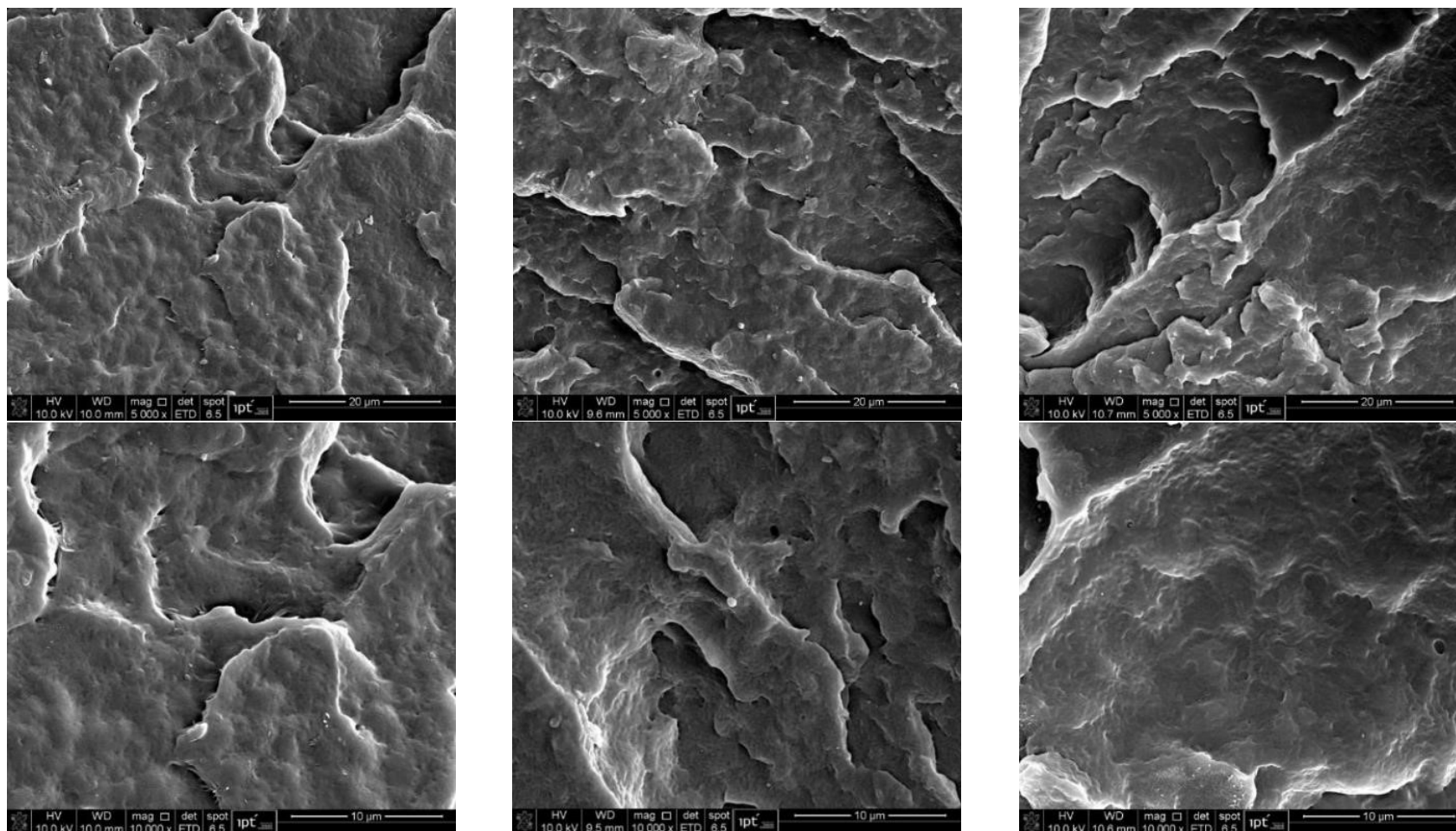
Em sequência, na **Figura 67**, **Figura 69** e **Figura 71** são apresentadas as imagens de MEV dos nanocompósitos com 2 % de HNT pura, HNT funcionalizada com EPB e HNT funcionalizada com MAPTS, submetidas até três extrusões, respectivamente. Com o reprocessamento dos nanocompósitos, a partir da segunda extrusão, de maneira geral, se observa um maior arracamento de partículas de HNT pura/funcionalizada na microestrutura dos nanocompósitos. No caso específico dos nanocompósitos de HNT modificada com EPB, não se observa mais a presença das estruturas alongadas (**Figura 68**) que havia inicialmente na microestrutura desses.

Figura 64. Micrografias obtidas por MEV-FEG da matriz de PA11



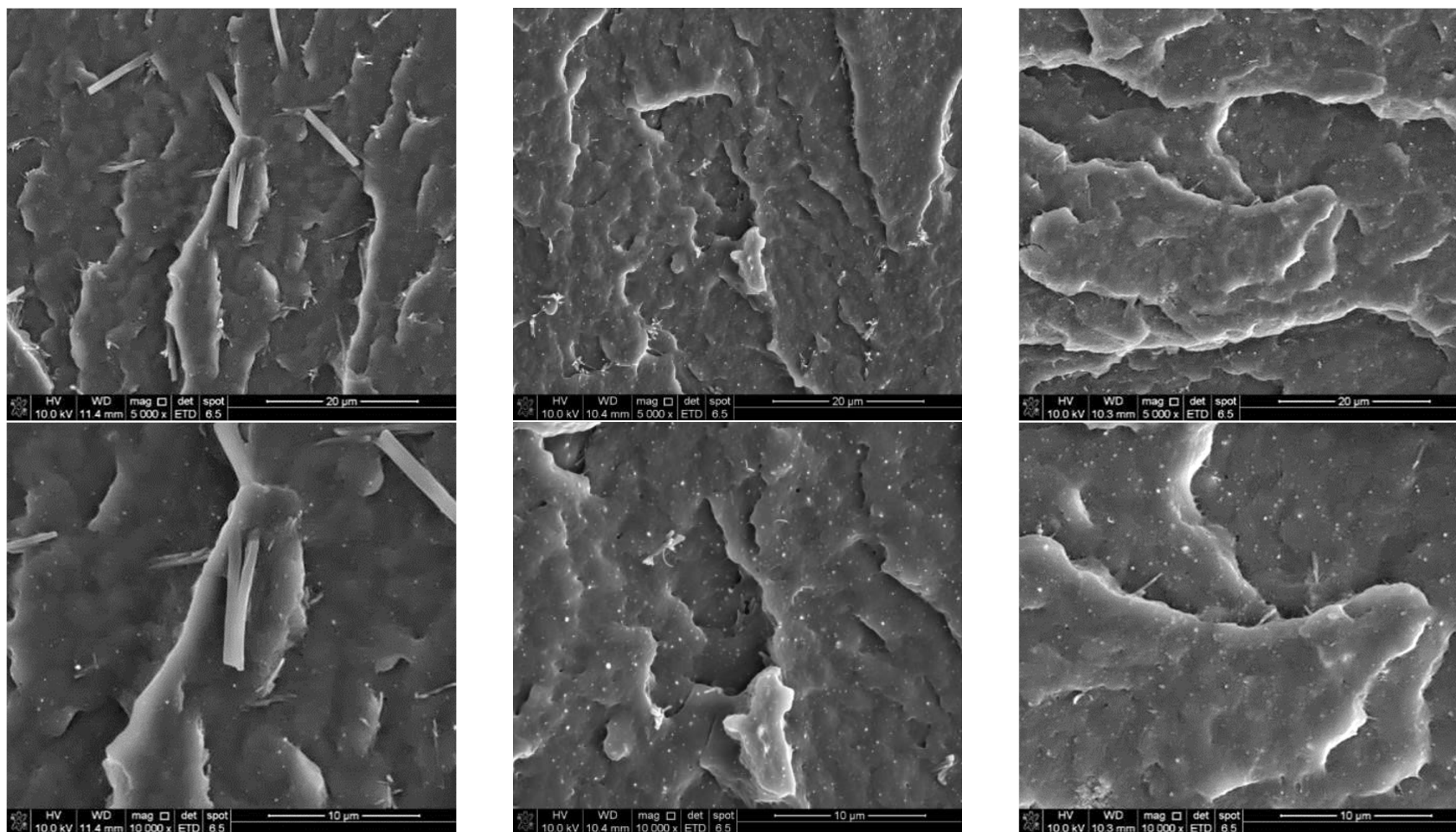
Fonte: autor da tese.

Figura 65. Micrografias obtidas por MEV-FEG da PA11 reprocessada: 1 extrusão, 2 extrusões e 3 extrusões da esquerda para direita, respectivamente.



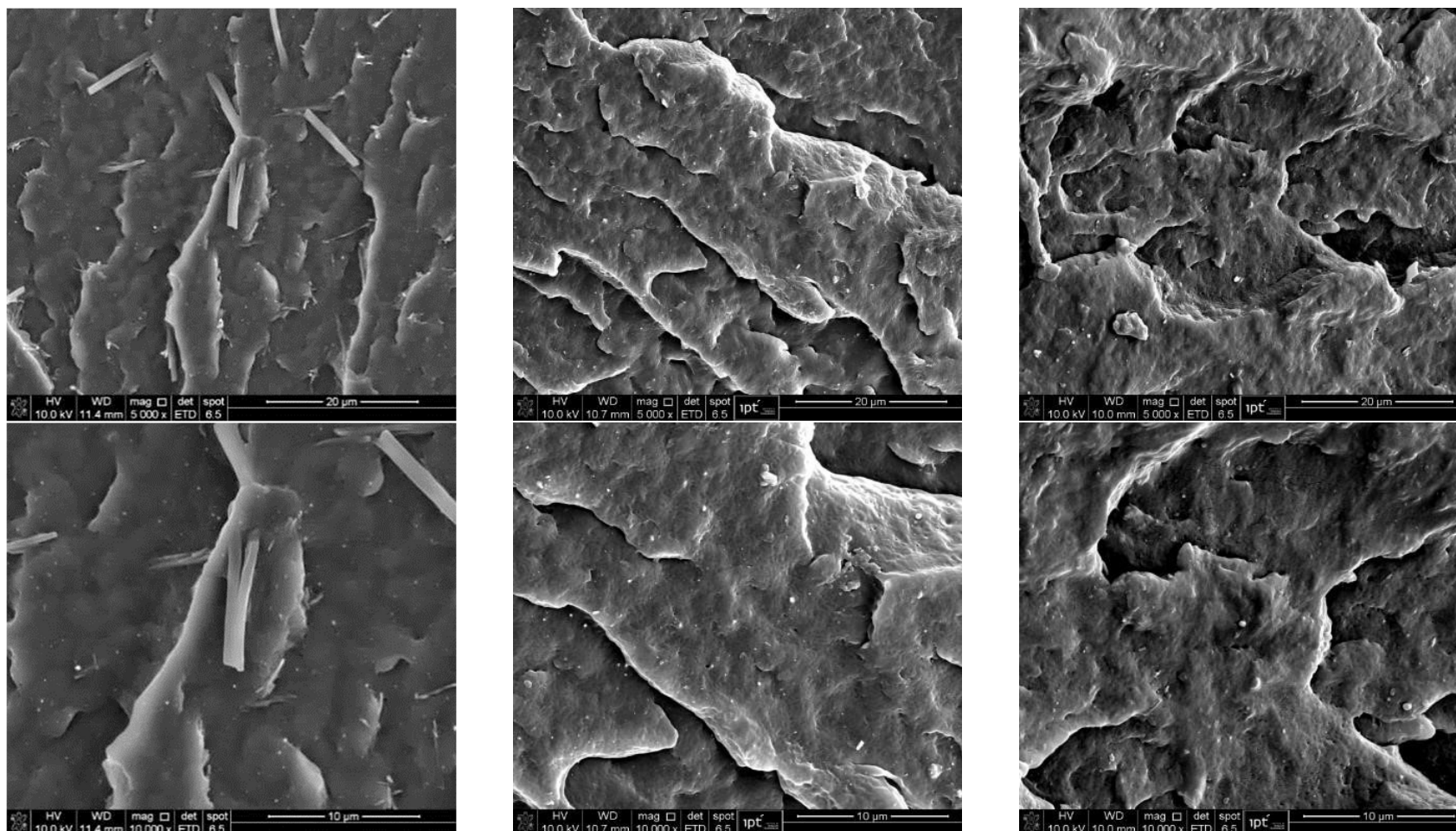
Fonte: autor da tese

Figura 66. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita pura: 2%, 6% e 10% de HNT da esquerda para a direita, respectivamente.



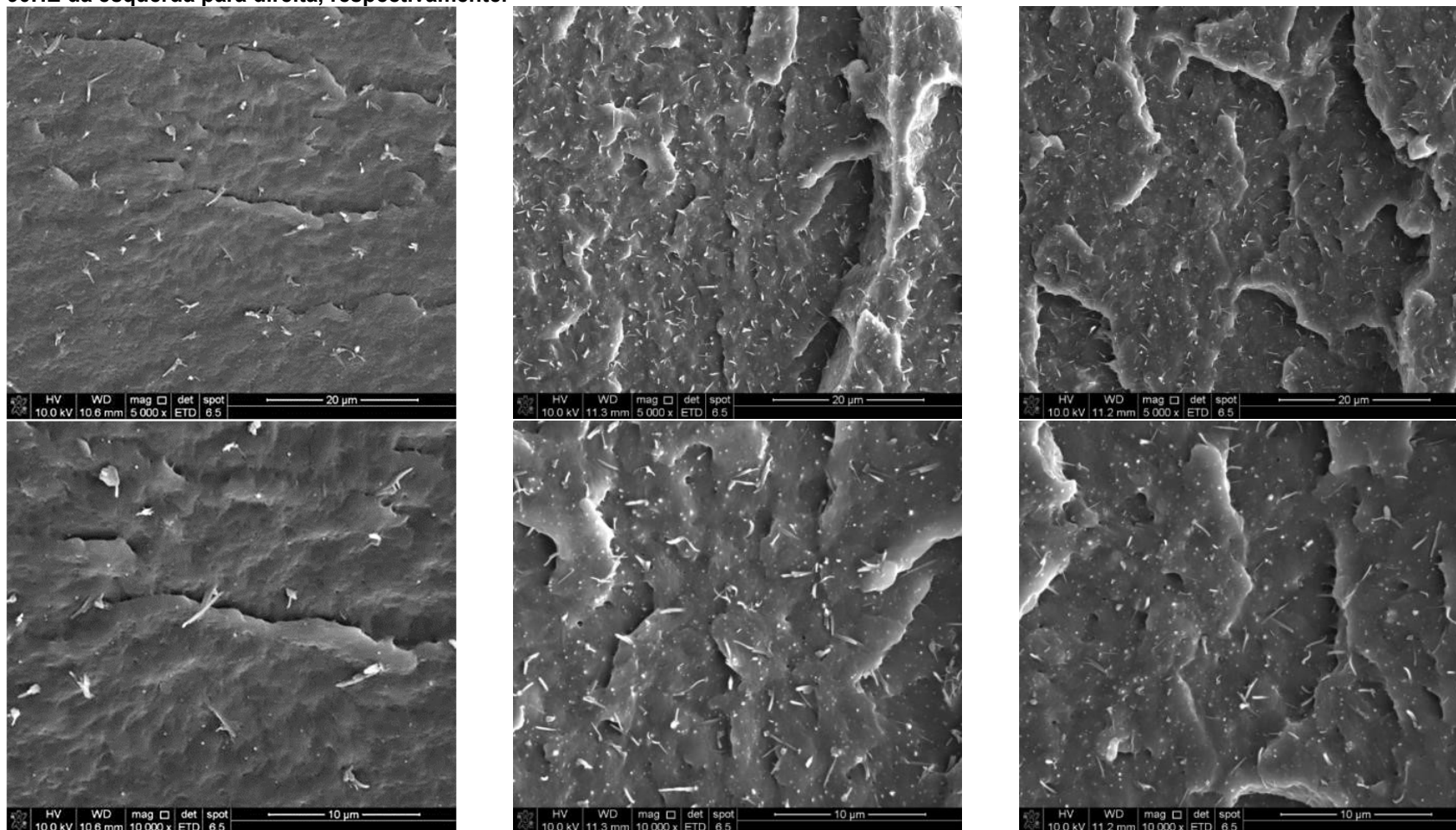
Fonte: autor da tese

Figura 67. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita pura (2% de HNT) reprocessados: 1 extrusão, 2 extrusões e 3 extrusões da esquerda para direita, respectivamente.



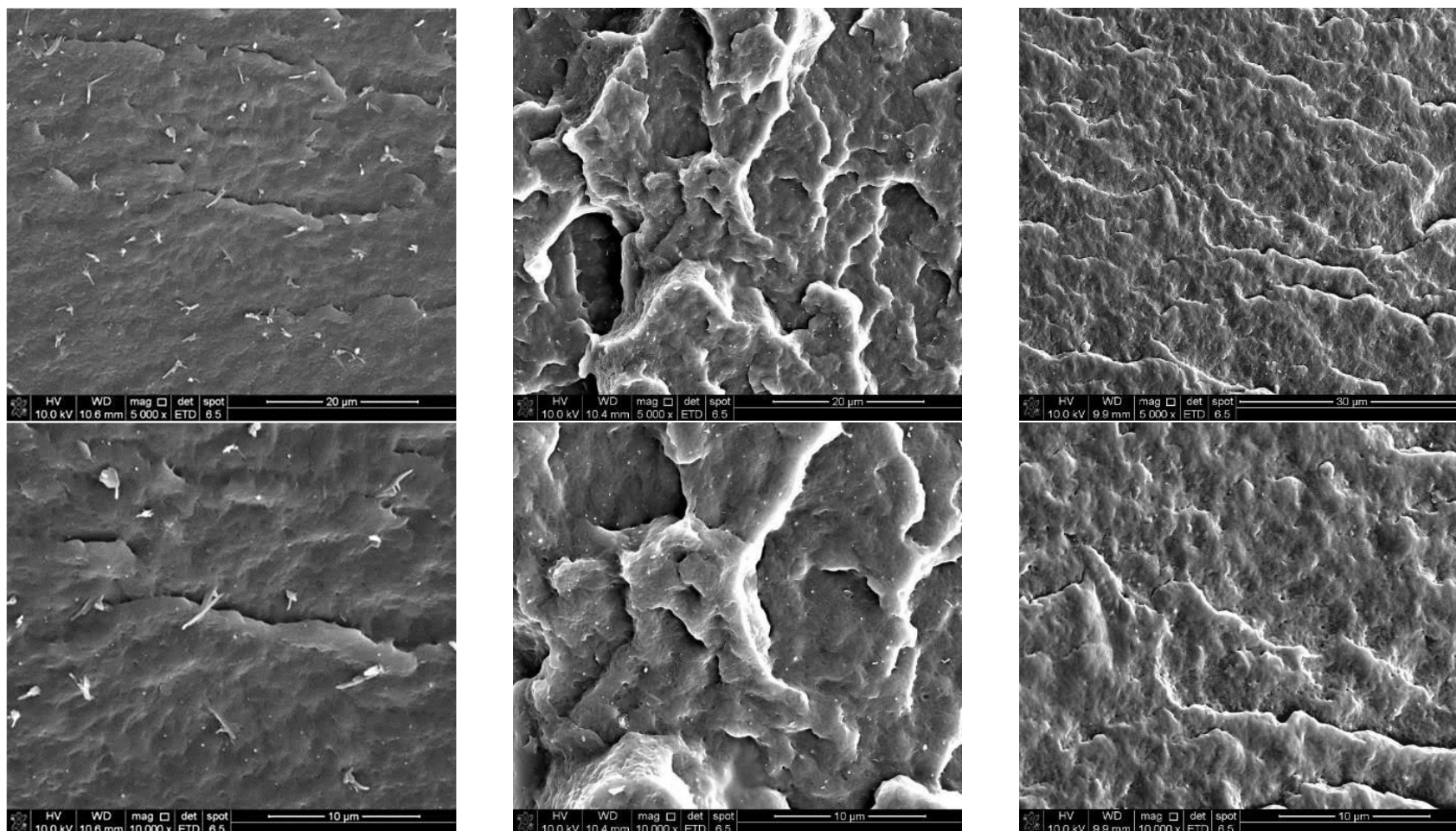
Fonte: autor da tese

Figura 68. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita funcionalizada com EPB: 2 %, 6 % e 10 % de 90HE da esquerda para direita, respectivamente.



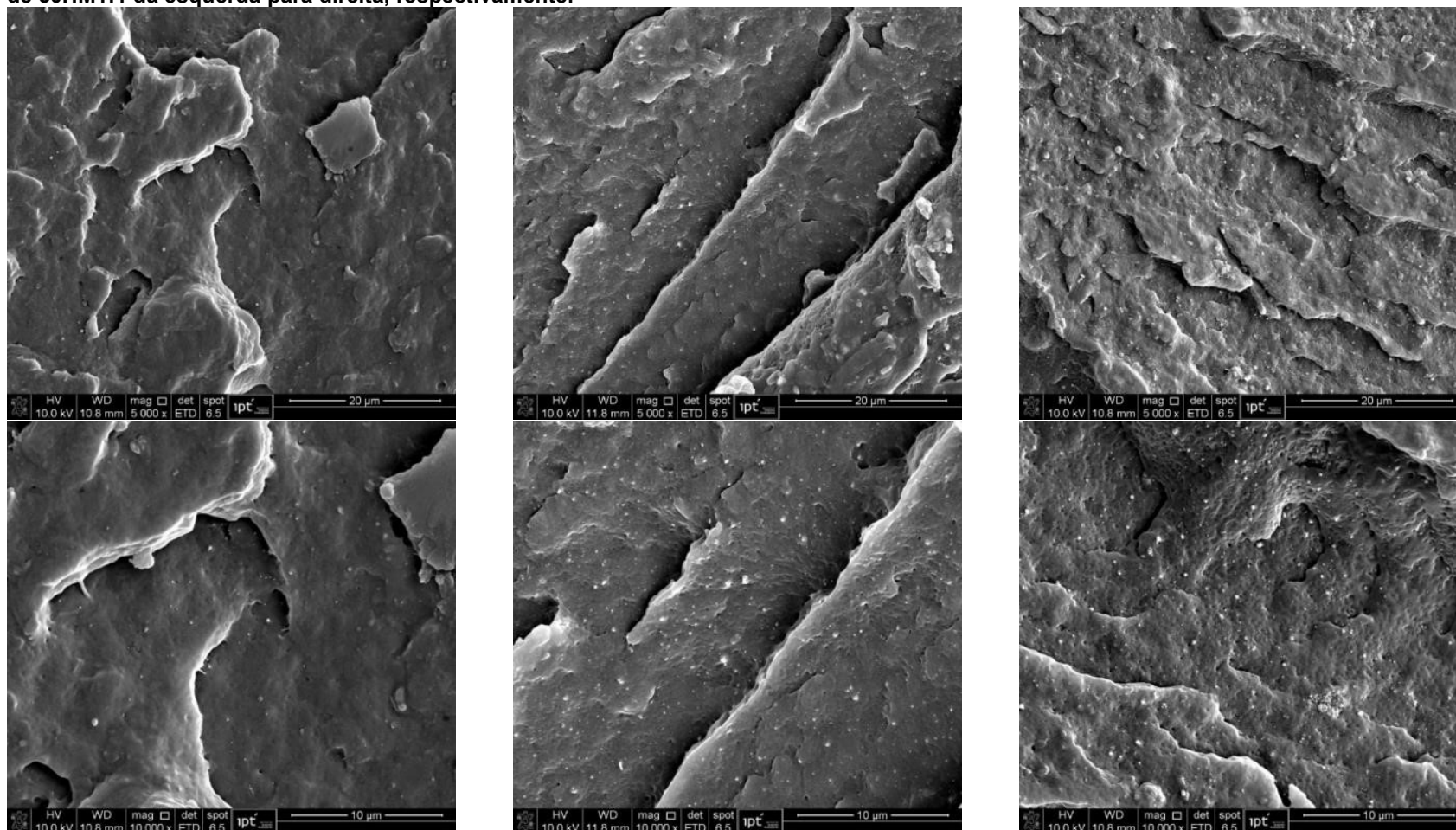
Fonte: autor da tese

Figura 69. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita funcionalizada com EPB (2 % de 90HE) reprocessados: 1 extrusão, 2 extrusões e 3 extrusões da esquerda para direita, respectivamente.



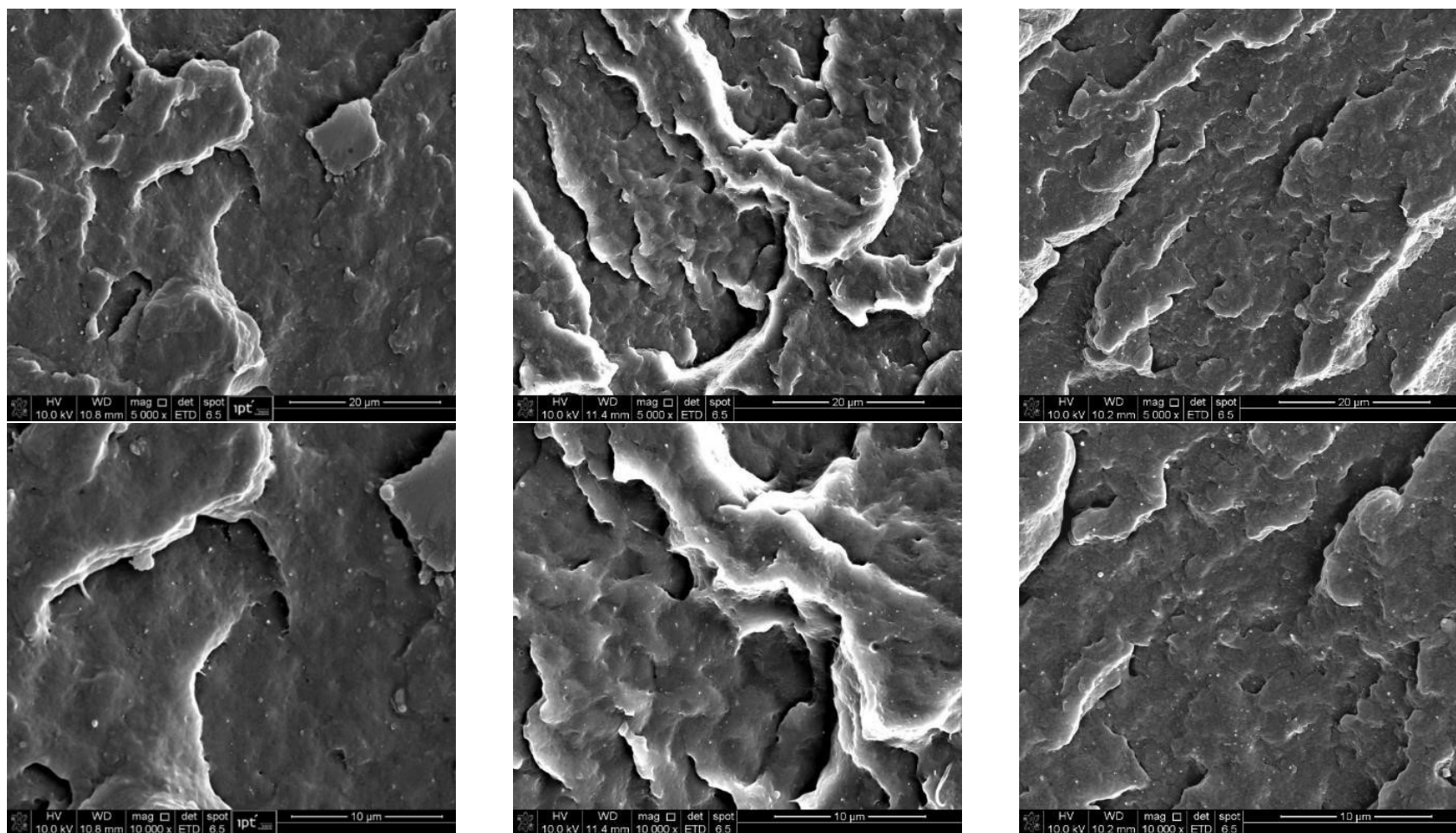
Fonte: autor da tese

Figura 70. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita funcionalizada com MAPTS: 2 %, 6 % e 10 % de 50HM1:1 da esquerda para direita, respectivamente.



Fonte: autor da tese

Figura 71. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos obtidos com haloisita funcionalizada com MAPTS (2 % de 50HM1:1) reprocessados: 1 extrusão, 2 extrusões e 3 extrusões da esquerda para direita, respectivamente.



Fonte: autor da tese

5 CONCLUSÃO

Caracterização e funcionalização da HNT

Um conjunto de técnicas de caracterização foi realizado para avaliar as propriedades físico-químicas e evidenciar a funcionalização da HNT. Os resultados revelaram uma modificação da superfície da HNT com os agentes de acoplamento MAPTS e EPB. As interações entre a HNT e o MAPTS envolve o acoplamento de silanos via condensação, onde o silano hidrolisado liga-se ao grupo hidroxila da haloisita. Já a HNT e o EPB podem envolver vários mecanismos, como ácido-base de Lewis, forças de Van der Waals e transferência de elétrons (a deficiência de elétrons da HNT permite que ela aceite elétrons em seu orbital vazio). As superfícies interna e de borda da HNT, às vezes até seus defeitos de superfície, tendem a ser eletrofílicas devido à presença de átomos de metal, como o Al, considerado um ácido de Lewis (um aceptor de par de elétrons), portanto, a superfície da HNT é favorável à interação com o EPB, que possui estrutura conjugada e grupos doadores de elétrons, como N e O.

Nanocompósitos de PA11 com HNT pura e funcionalizada

Os nanocompósitos de poliamida 11 produzidos com HNT pura e funcionalizada, por meio do processo de mistura no estado fundido, apresentaram estabilidade térmica superior à da matriz polimérica. Os nanocompósitos contendo HNT funcionalizada apresentam uma estabilidade térmica superior a dos nanocompósitos contendo HNT pura. O aumento da temperatura de cristalização e fusão e o aumento na cristalinidade dos nanocompósitos é reflexo do papel da HNT pura e funcionalizada como agente nucleante. A HNT é responsável por conferir maior estabilidade térmica à matriz polimérica, devido a sua estabilidade térmica intrinsecamente superior, atuando também como barreira de proteção térmica e de transporte de massa. A sua morfologia tubular permite o aprisionamento de produtos voláteis durante o processo de degradação do polímero, desacelerando o transporte de massa. Todos esses fatores permitem que a HNT promova maior estabilidade térmica dos nanocompósitos. Acredita-se que a presença dos agentes de acoplamento, MAPTS e EPB, contribui para melhorar a dispersão e as interações interfaciais entre a carga e o polímero,

afetando diretamente os efeitos de barreira, o que pode explicar a maior estabilidade desses nanocompósitos.

A presença dos agentes de acoplamento EPB e MAPTS tendem a reduzir os grupos hidroxila disponíveis na superfície da HNT, minimizando as ligações de hidrogênio entre os tubos, o que torna a HNT modificada melhor dispersa na matriz. No caso do MAPTS, este pode ligar-se covalentemente com as terminações amina da poliamida via adição de Michael, e no caso do EPB por ligações de hidrogênio, melhorando a interface entre o nanotubo e a matriz, permitindo uma eficiente transferência de carga entre o nanotubo e as cadeias poliméricas circundantes.

Os nanocompósitos contendo HNT modificada com MAPTS apresentaram tensão máxima (aumento de até 50 %) e módulo de elasticidade de flexão (aumento de até 98 %) superiores em relação à matriz e aos demais nanocompósitos. Porém, nos ensaios de tração apresentaram baixos valores de resistência à tração na ruptura e módulo de elasticidade, e também um baixo desempenho no ensaio de impacto. A presença de um maior arrancamento de partículas de HNT funcionalizada na superfície de fratura desses nanocompósitos, pode justificar o seu desempenho menos favorável no ensaio de resistência à tração e ao impacto. A natureza menos hidrofóbica do MAPTS em relação ao EPB pode gerar uma compatibilidade inferior com a matriz.

Os nanocompósitos contendo HNT modificada com EPB foram os que apresentaram os valores mais elevados de resistência à tração na ruptura; aumento na resistência à tração na ruptura máxima de até 16 % (com 2 % de carga) e no módulo de elasticidade de até 200 % (com 10 % de carga). Esses nanocompósitos também apresentaram o melhor desempenho na resistência ao impacto, não sofrendo fratura para concentrações de até 6 % de carga. A presença de pequenas estruturas aciculares na superfície de fratura dos nanocompósitos de HNT funcionalizada com EPB, podem também justificar o ganho de propriedades de tração apresentadas por esses nanocompósitos.

Reprocessamento da PA11 e de seus nanocompósitos

O reprocessamento da matriz de PA11 levou ao aumento da temperatura de início de degradação, ao aumento das temperaturas de fusão e

cristalização e ao aumento da cristalinidade, nesse caso relacionado à cisão na cadeia principal, provocado pelo cisalhamento decorrente das múltiplas extrusões. O reprocessamento da matriz levou a um gradual aumento na tensão máxima e no módulo de elasticidade de flexão. Após a terceira extrusão, a matriz apresentou um aumento no módulo de elasticidade de tração de 150 % em relação à matriz virgem, porém impactou na redução da resistência à ruptura na tração em 17 %. Verificou-se também que a partir da segunda extrusão, a poliamida 11 que não fraturou, passou a apresentar uma fratura completa no ensaio de impacto.

Com o reprocessamento dos nanocompósitos, observou-se que esses apresentaram um aumento na temperatura de início de degradação em relação ao seu primeiro processamento, porém uma redução em relação à matriz submetida ao mesmo número de extrusões. Não se observou variações significativas na temperatura de fusão e cristalização, mas a cristalinidade tende a aumentar. Os nanocompósitos apresentaram aumentos no módulo de elasticidade de flexão com o reprocessamento, porém não superaram os aumentos sofridos pela matriz submetida às mesmas condições de processamento. Após três extrusão, a matriz apresentou valores de resistência à tração na ruptura inferiores a dos nanocompósitos de HNT modificada. O módulo de elasticidade de tração dos nanocompósitos diminuiu com o aumento do número de processamentos, tanto em relação à primeira extrusão desses, quanto em relação à matriz submetida ao mesmo processamento. Todos os nanocompósitos apresentaram melhores desempenho de resistência ao impacto em relação à matriz com a segunda extrusão. Com a terceira extrusão, só o nanocompósito com HNT modificada com MAPTS apresentou uma fratura parcial, enquanto todos os outros apresentaram uma fratura completa, assim como a matriz. De um modo geral, a presença da HNT pura/funcionalizada na poliamida 11 mostrou-se responsável por diminuir o aumento expressivo de rigidez da matriz gerado pelo reprocessamento.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECYCLING. **Reduce, Reuse, Recycle**. 2017.

ABDEL GAWAD, A.; ESAWI, A. M. K.; RAMADAN, A. R. Structure and properties of nylon 6–clay nanocomposites: effect of temperature and reprocessing. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 24, p. 6677–6684, dez. de 2010.

ALBDIRY, M. T.; YOUSIF, B. F. Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites. **Materials & Design**, v. 57, p. 279–288, mai. de 2014.

AMBRÓSIO, J. D. et al. The effect of extrusion conditions and the use of a compatibilizer in the crystallization of PBT/ABS blends. **Materials Research**, v. 16, n. 6, p. 1220–1228, jul. de 2013.

ANNAMALAI, M. et al. Surface energy and wettability of van der Waals structures. **Nanoscale**, v. 8, n. 10, p. 5764–5770, 2016.

APGAR, G. **Polymer Data Handbook**. Oxford University Press, 1999. 542–552p.

ASIM, M. et al. Effect of Hybridization on the Mechanical Properties of Pineapple Leaf Fiber/Kenaf Phenolic Hybrid Composites. **Journal of Renewable Materials**, v. 6, n. 1, p. 38–46, jan. de 2018.

BORSCHIVER, S. et al. Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 245–248, nov. de 2005.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**, v. 407, n. 1, 1936.

CALLISTER, W. D. J. **Fundamentals of Materials Science and Engineering An Interactive**. John Wiley & Sons, 2001. 1–30p.

CAVALLARO, G. et al. Modified halloysite nanotubes: Nanoarchitectures for enhancing the capture of oils from vapor and liquid phases. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 1, p. 606–612, 2014.

CHRISAFIS, K.; BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance

thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. **Thermochemica Acta**, v. 523, n. 1–2, p. 1–24, 2011.

DOMININGHAUS, H. **Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications**. Hanser Pub Inc, 1993.

DORNA, M. Z. **Estudo da degradação da poliamida 11 pela técnica de índice de fluidez (MFI)**. 2016. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

DRITS, V. A.; SAKHAROV, B. A.; HILLIER, S. Phase and structural features of tubular halloysite (7 Å). **Clay Minerals**, v. 53, n. 4, p. 691–720, dez. de 2018.

DU, M. et al. Reinforcing thermoplastics with hydrogen bonding bridged inorganics. **Physica B**, v. 405, n. 2, p. 655–662, 2010.

DU, M.; GUO, B.; JIA, D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. **Polymer International**, v. 59, n. 5, p. n/a-n/a, 2010.

ERDOGAN, A. R.; KAYGUSUZ, I.; KAYANAK, C. Influences of aminosilanization of halloysite nanotubes on the mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 35, n. 7, p. 1350–1361, jul. de 2014.

ESTEVEES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, out. de 2004.

FRANCISCO, D. L. et al. Noncovalently Functionalized Halloysite Nanotubes for Use in Reinforced Polymer Composites. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 11, p. 11510–11516, nov. de 2020.

FRANCISCO, D. L.; PAIVA, L. B.; ALDEIA, W. Advances in polyamide nanocomposites: A review. **Polymer Composites**, v. 40, n. 3, p. 851–870, mar. de 2019.

GODWIN, A. D. Plasticizers. **Applied Plastics Engineering Handbook**, p. 487–501, 2011.

GOITISOLO, I.; EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J. Effects of reprocessing on the structure and properties of polyamide 6 nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1747–1752, out. de 2008.

GUO, B. et al. Structure and Performance of Polyamide 6/Halloysite Nanotubes Nanocomposites. **Polymer Journal**, v. 41, n. 10, p. 835–842, 2009.

HAO, A. et al. Mechanical, thermal, and flame-retardant performance of

polyamide 11–halloysite nanotube nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 1, p. 157–167, 2015.

HÁRI, J.; PUKÁNSZKY, B. Nanocomposites. **Applied Plastics Engineering Handbook**. Elsevier, 2011. p. 109–142.

HEDICKE-HÖCHSTÖTTER, K.; LIM, G. T.; ALTSTÄDT, V. Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 3–4, p. 330–334, mar. de 2009.

HOLDREN, J. P. **The National Nanotechnology Initiative NATIONAL Supplement to the President ' s 2015 Budget**. 2015.

HOORNWEG, D.; PERINAZ, B.-T. **What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management**. World Bank, 2012.

HUANG, J. et al. Halloysite Polymer Nanocomposites. **Developments in Clay Science**. 1.ed. Elsevier Ltd., 2016. p. 509–553.

HUANG, S. et al. Morphology, thermal, and rheological behavior of nylon 11/multi-walled carbon nanotube nanocomposites prepared by melt compounding. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 6, p. 1063–1068, jun. de 2009.

JOSÉ, N. M. Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

K, P.; M.-F, L.; P., K. Halloysite Nanotubes-Polymer Nano composites:A New Class of Multifaceted Materials. **Nano/Micro Fluidic Systems for Circulating Tumor Cells (CTCs) Rapid Detection and Diagnosis**, v. 3, n. 1, p. 11–14, mar. de 2013.

KRISHNAIAH, P.; RATNAM, C. T.; MANICKAM, S. Development of silane grafted halloysite nanotube reinforced polylactide nanocomposites for the enhancement of mechanical, thermal and dynamic-mechanical properties. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 583–595, jan. de 2017.

KUMANAYAKA, T. O.; PARTHASARATHY, R.; JOLLANDS, M. Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 4, p. 672–676, abr. de 2010.

KUMUDINIE, C. Polymer–Ceramic Nanocomposites: Interfacial Bonding Agents. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Elsevier, 2001. p. 7574–7577.

LA MANTIA, F. P.; MISTRETTA, M. C.; MORREALE, M. Recycling and Thermomechanical Degradation of LDPE/Modified Clay Nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 1, p. 96–103, jan. de 2014.

LECOUVET, B. et al. Structure–property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 2, p. 226–235, fev. de 2011.

LECOUVET, B. et al. Towards scalable production of polyamide 12/halloysite nanocomposites via water-assisted extrusion: mechanical modeling, thermal and fire properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 25, n. 2, p. 137–151, fev. de 2014.

LI, C. et al. A general synthesis approach toward halloysite-based composite nanotube. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 5, p. 2647–2655, jun. de 2009.

LI, Y. et al. **Interface/Interphase in Polymer Nanocomposites**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016.

LINSINGER, T.; ROEBBEN, G.; GILLILAND, D. **Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term “nanomaterial”**. 2012.

LIU, M. et al. Properties of halloysite nanotube–epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems. **Nanotechnology**, v. 18, n. 45, p. 455703, nov. de 2007.

LIU, M. et al. Interactions between halloysite nanotubes and 2,5-bis(2-benzoxazolyl) thiophene and their effects on reinforcement of polypropylene/halloysite nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 19, n. 20, p. 205709, mai. de 2008.

LIU, M. et al. Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, v. 15, n. 3, p. 205–212, jun. de 2008.

LIU, M. et al. The Role of Interactions between Halloysite Nanotubes and 2,2'-(1,2-Ethenediyldi-4,1-phenylene) Bisbenzoxazole in Halloysite Reinforced Polypropylene Composites. **Polymer Journal**, v. 40, n. 11, p. 1087–1093, nov. de 2008.

LIU, M. et al. Recent advance in research on halloysite nanotubes-

polymer nanocomposite. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 8, p. 1498–1525, ago. de 2014.

LONJON, A. et al. High electrically conductive composites of Polyamide 11 filled with silver nanowires: Nanocomposites processing, mechanical and electrical analysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 376, p. 199–204, set. de 2013.

LUO, P. et al. Preparation and Characterization of Silane Coupling Agent Modified Halloysite for Cr(VI) Removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10246–10252, set. de 2011.

MACIEL, G. D. O. et al. Avaliação comparativa das propriedades mecânicas de tração da poliamida 11 e poliamida 6 em diferentes estágios de envelhecimento. **3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, n. 3, p. 2–7, 2005.

MARK, H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Wiley, 2002.

MARNEY, D. C. O. et al. Phosphorus intercalation of halloysite nanotubes for enhanced fire properties of polyamide 6. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 23, n. 12, p. 1564–1571, dez. de 2012.

MARNEY, D. C. O. et al. The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1971–1978, out. de 2008.

MASSARO, M. et al. Functionalized halloysite multivalent glycocluster as a new drug delivery system. **J. Mater. Chem. B**, v. 2, n. 44, p. 7732–7738, set. de 2014.

MILES, D. C.; BRESTON, J. H. **Polymer Technology**. London: Temple Press Books, 1965.

MOURA, M.; FIGUEIREDO, M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, v. 10, n. 2, p. 207–216, 2002.

NASCIMENTO, U. A. do; TIMÓTEO, G. A. V; RABELLO, M. S. Efeito de Plastificantes à base de Poliisobutenos nas Propriedades Físicas e Mecânicas do Polipropileno. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 257–261, 2013.

PAN, Q. et al. Halloysite clay nanotubes as effective nanocarriers for the adsorption and loading of vancomycin for sustained release. **RSC Advances**,

v. 7, n. 34, p. 21352–21359, 2017.

PARAN, S. M. R.; NADERI, G.; GHOREISHY, M. H. R. XNBR-grafted halloysite nanotube core-shell as a potential compatibilizer for immiscible polymer systems. **Applied Surface Science**, v. 382, p. 63–72, set. de 2016.

PASBAKHS, P. et al. EPDM/modified halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 405–413, abr. de 2010.

PASBAKHS, P.; HOW, H. K.; PIAO, C. S. Modification of halloysite nanotubes with glycidyl methacrylate. **Australian Regolith and Clays Conference Mildura**, n. February, p. 1–4, 2012.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, jul. de 2008.

PEIXOTO, A. F. et al. Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 145–154, jan. de 2016.

PFAENDNER, R. Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge? **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 3, p. 369–373, mar. de 2010.

PHANTOM PLASTICS®. **Halloysite Clay Nanotubes**. Disponível em: <<https://phantomplastics.com/functional-fillers/halloysite/>>. Acesso em: 5 fev. 2020.

PONTÓN, P. I. et al. The effects of the chemical composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 315–322, mai. de 2014.

PRASHANTHA, K. et al. Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 16, p. 1859–1866, nov. de 2011.

PRASHANTHA, K.; LACRAMPE, M.-F.; KRAWCZAK, P. Highly dispersed polyamide-11/halloysite nanocomposites: Thermal, rheological, optical, dielectric, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 1, p. 313–321, out. de 2013.

ROGALSKY, S. et al. Structural, thermal and antibacterial properties of polyamide 11/polymeric biocide polyhexamethylene guanidine dodecylbenzenesulfonate composites. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 16, p. 7716–7730, ago. de 2016.

ROY, K. et al. Up-to-date review on the development of high

performance rubber composites based on halloysite nanotube. **Applied Clay Science**, v. 183, n. February, p. 105300, dez. de 2019.

RUSSO, G. M. et al. Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 10, p. 1925–1933, out. de 2007.

SAHNOUNE, M. et al. Effects of functionalized halloysite on morphology and properties of polyamide-11/SEBS-g-MA blends. **European Polymer Journal**, v. 90, n. October 2016, p. 418–430, mai. de 2017.

SAHNOUNE, M. et al. Tribological and mechanical properties of polyamide-11/halloysite nanotube nanocomposites. **Journal of Polymer Engineering**, v. 39, n. 1, p. 25–34, dez. de 2018.

SAIF, M. J. et al. Halloysite reinforced epoxy composites with improved mechanical properties. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 18, n. 1, p. 133–135, 2016.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. **Journal of Modern Physics**, v. 01, n. 04, p. 206–210, 2010.

SANTANA, M. de F. S. de et al. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Adroindustriais**, p. 261–273, 2012.

SANTOS, P. S. et al. Caulins Haloisfíticos das Regiões Sudeste e Sul do Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 1, p. 14–20, 2009.

SHAW, D. J. **Electrophoresis**. Academic Press Inc, 1969.

SHIN-ETSU CHEMICAL LTD. **Silane Coupling Agents**. 2015. 1–24p.

SILVESTRE, J.; SILVESTRE, N.; DE BRITO, J. Polymer nanocomposites for structural applications: Recent trends and new perspectives. **Mechanics of Advanced Materials and Structures**, v. 23, n. 11, p. 1263–1277, nov. de 2016.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. John Wiley & Sons, Inc., 2006. 866p.

STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. **Biophysical Reviews**, v. 8, n. 4, p. 409–427, dez. de 2016.

SZPILSKA, K.; CZAJA, K.; KUDLA, S. Halloysite nanotubes as

polyolefin fillers. **Polimery**, v. 60, n. 06, p. 359–371, jun. de 2015.

TAN, D. et al. Surface Modifications of Halloysite. **Developments in Clay Science**. 2016. p. 167–201.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808, dez. de 2001.

VEERABADRAN, N. G.; PRICE, R. R.; LVOV, Y. M. Clay nanotubes for encapsulation and sustained release of drugs. **Nano**, v. 02, n. 02, p. 115–120, abr. de 2007.

VINOKUROV, V. A. et al. Formation of metal clusters in halloysite clay nanotubes. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 18, n. 1, p. 147–151, dez. de 2017.

WANG, B. et al. Preparation and characterization of nylon 6 11 copolymer. **Materials Letters**, v. 60, n. 21–22, p. 2715–2717, set. de 2006.

WANG, B.; HUANG, H. Effects of halloysite nanotube orientation on crystallization and thermal stability of polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1601–1608, set. de 2013.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: Tecnologia e Aplicações**. Artliber, 2005.

YAH, W. O.; TAKAHARA, A.; LVOV, Y. M. Selective Modification of Halloysite Lumen with Octadecylphosphonic Acid: New Inorganic Tubular Micelle. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 3, p. 1853–1859, jan. de 2012.

YANG, H.; ZHANG, Y.; OUYANG, J. **Physicochemical Properties of Halloysite**. 1.ed. Elsevier Ltd., 2016. 67–91p. (Developments in Clay Science).

YANG, Y. et al. Recycling of composite materials. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 51, p. 53–68, 2012.

YUAN, P.; BERGAYA, F.; THILL, A. General Introduction. **Developments in Clay Science**. 1.ed. Elsevier Ltd., 2016. p. 1–10.

YUAN, P. et al. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 40, p. 15742–15751, 2008.

YUAN, P.; TAN, D.; ANNABI-BERGAYA, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. **Applied**

Clay Science, v. 112–113, p. 75–93, ago. de 2015.

ZENG, G. et al. Preparation of a Novel Poly(vinylidene fluoride) Ultrafiltration Membrane by Incorporation of 3-Aminopropyltriethoxysilane-Grafted Halloysite Nanotubes for Oil/Water Separation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 6, p. 1760–1767, fev. de 2016.

ZHANG, Y. et al. Potent antibacterial activity of a novel silver nanoparticle-halloysite nanotube nanocomposite powder. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 118, p. 59–64, jan. de 2013.

ZHANG, Y. et al. Applications and interfaces of halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 8–17, 2016.

APÊNDICE A - DENSIDADE REAL

Tabela 32. Densidade da pura e funcionalizada

Amostra	Densidade real (g/cm ³)
HNT	2,5 ± 0,6
75HM ^(a,b)	2,1 ± 1,1
50HM ^(a,b)	2,4 ± 0,7
25HM ^(a,b)	2,0 ± 1,0
10HM ^(a,b)	1,9 ± 0,01
75HM1:1 ^(a,c)	2,2 ± 0,6
50HM1:1 ^(a,c)	2,1 ± 0,5
25HM1:1 ^(a,c)	2,4 ± 0,6
10HM1:1 ^(a,c)	2,3 ± 0,6
99,75HE ^(a,d)	2,7 ± 0,3
95HE ^(a,d)	2,5 ± 0,2
90HE ^(a,d)	2,4 ± 0,2

(a) primeiros números e sigla H = % em massa de haloisita,

(b) sigla M = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:0,01;

(c) sigla M1:1 = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:1.

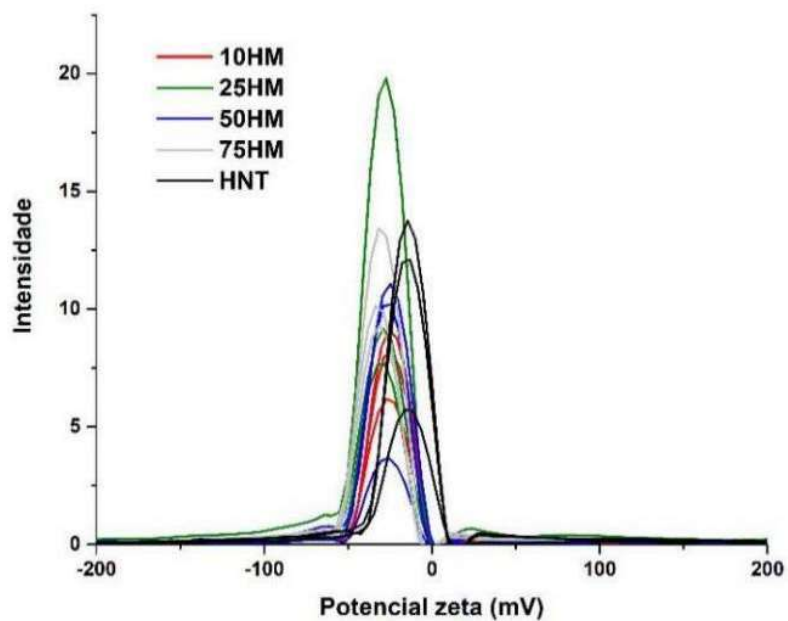
(d) sigla E = haloisita funcionalizada com EPB

Fonte: autor da tese.

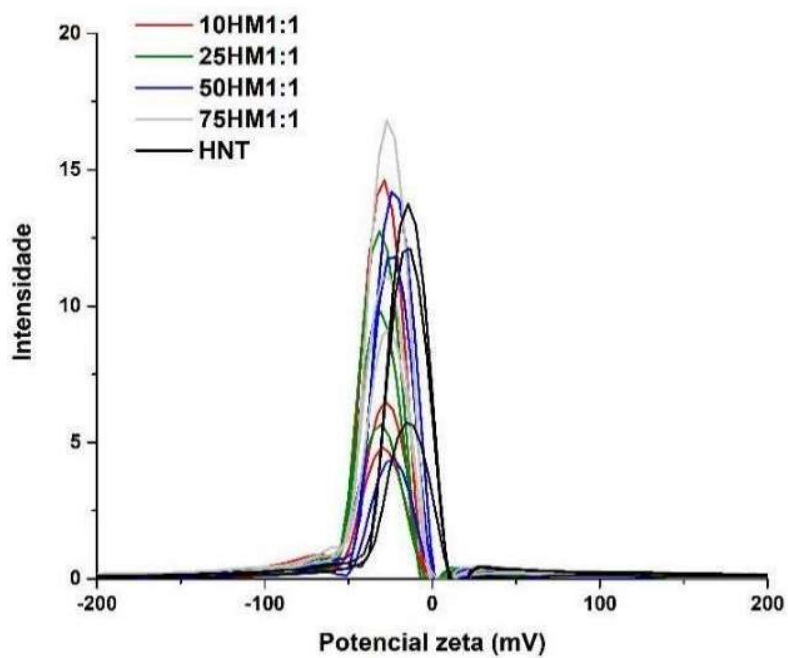
APÊNDICE B – DLS E POTENCIAL ZETA

Figura 72. Curva de potencial zeta (triplicata) da haloisita e das amostras funcionalizadas com MAPTS (a) razão mássica etanol/água de 1:0,01; (b) razão mássica de etanol/água de 1:1 e (c) com EPB.

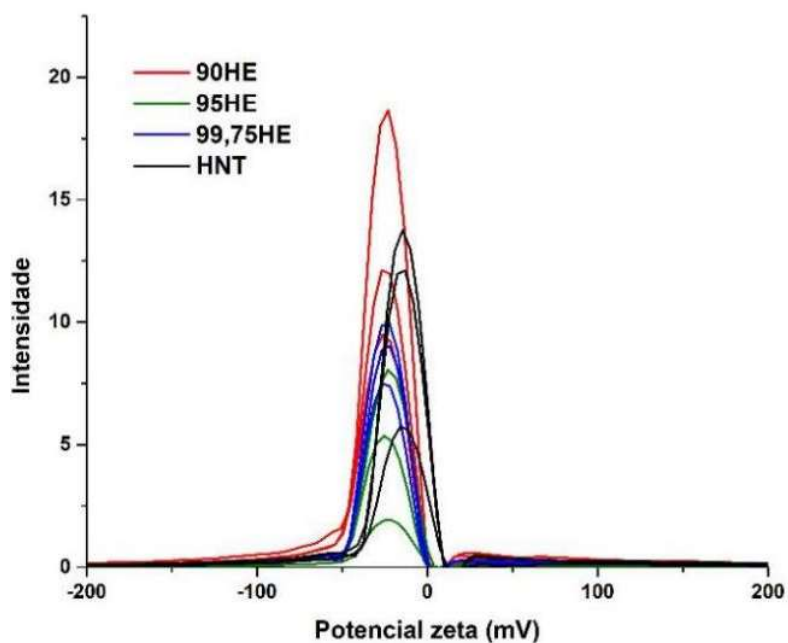
(a)



(b)



(c)



Fonte: autor da tese.

Tabela 33. Diâmetro hidrodinâmico médio, índice de polidispersividade e potencial zeta da haloisita pura e funcionalizada

Amostra	Diâmetro hidrodinâmico médio - DLS (nm)	Índice de polidispersividade -DLS	Potencial zeta (mV)
HNT	330 ± 10	0,20	- 15,8 ± 1,3
75HM ^(a,b)	451 ± 55	0,26	-28,5 ± 2,7
50HM ^(a,b)	406 ± 21	0,24	-27,8 ± 1,6
25HM ^(a,b)	325 ± 18	0,22	-27,8 ± 1,2
10HM ^(a,b)	430 ± 19	0,26	-26,0 ± 0,9
75HM1:1 ^(a,c)	278 ± 32	0,22	-29,8 ± 2,9
50HM1:1 ^(a,c)	340 ± 21	0,20	-27,9 ± 4,2
25HM1:1 ^(a,c)	404 ± 31	0,24	-29,0 ± 2,3
10HM1:1 ^(a,c)	379 ± 33	0,23	-26,9 ± 1,9
99,75HE ^(a,d)	308 ± 2	0,21	-24,0 ± 0,4
95HE ^(a,d)	409 ± 7	0,22	-24,2 ± 0,9
90HE ^(a,d)	410 ± 47	0,24	- 24,8 ± 0,6

(a) primeiros números e sigla H = % em massa de haloisita,
 (b) sigla M = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:0,01;
 (c) sigla M1:1 = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:1.
 (d) sigla E = haloisita funcionalizada com EPB

Fonte: autor da tese.

APÊNDICE C - BET

Tabela 34. Resultados obtidos pelo método de BET da haloisita pura e funcionalizada

Amostra	BET	
	Área superficial específica (m ² /g)	Valor de C
HNT	54 ± 0,1	155
75HM ^(a,b)	46 ± 0,4	68
50HM ^(a,b)	50 ± 0,5	56
25HM ^(a,b)	48 ± 0,3	39
10HM ^(a,b)	20 ± 0,1	39
75HM1:1 ^(a,c)	40 ± 0,4	61
50HM1:1 ^(a,c)	31 ± 0,2	40
25HM1:1 ^(a,c)	38 ± 0,4	41
10HM1:1 ^(a,c)	27 ± 0,1	37
99,75HE ^(a,d)	44 ± 0,2	107
95HE ^(a,d)	41 ± 0,2	101
90HE ^(a,d)	38 ± 0,2	95

(a) primeiros números e sigla H = % em massa de haloisita,

(b) sigla M = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:0,01;

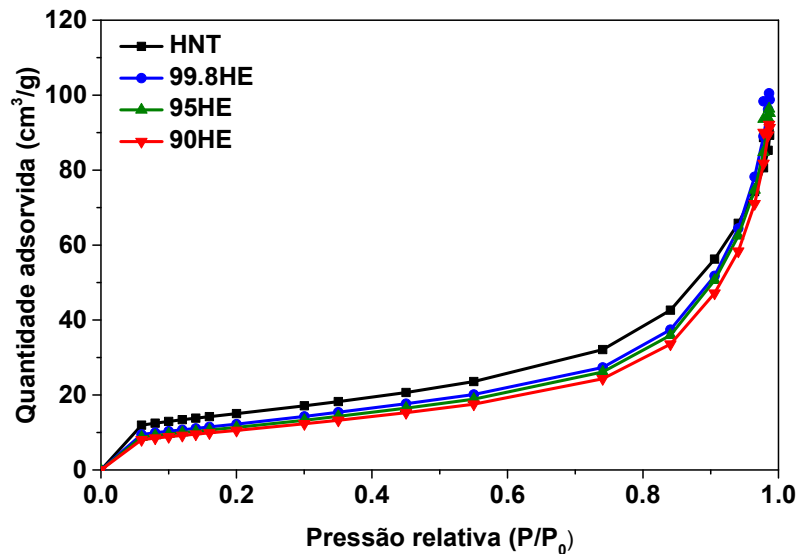
(c) sigla M1:1 = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:1.

(d) sigla E = haloisita funcionalizada com EPB

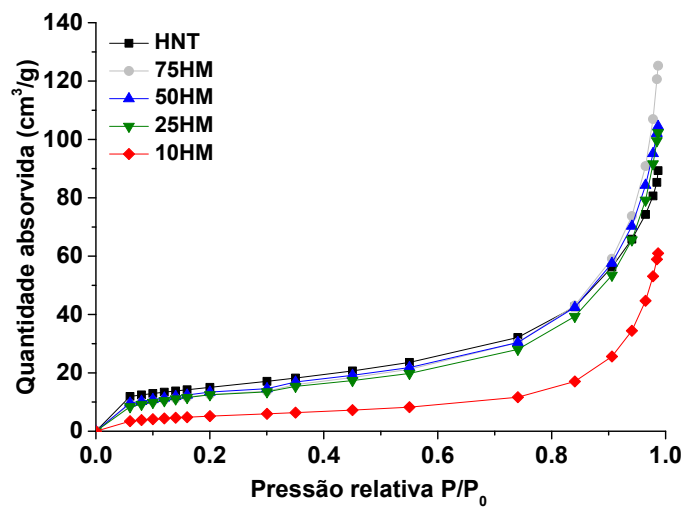
Fonte: autor da tese.

Figura 73. Isotermas de adsorção: (a) haloisita funcionalizada com MAPTS - razão mássica etanol/água de 1:0,01, (b) haloisita funcionalizada com MAPTS - razão mássica de etanol/água de 1:1 e (c) haloisita funcionalizada com EPB

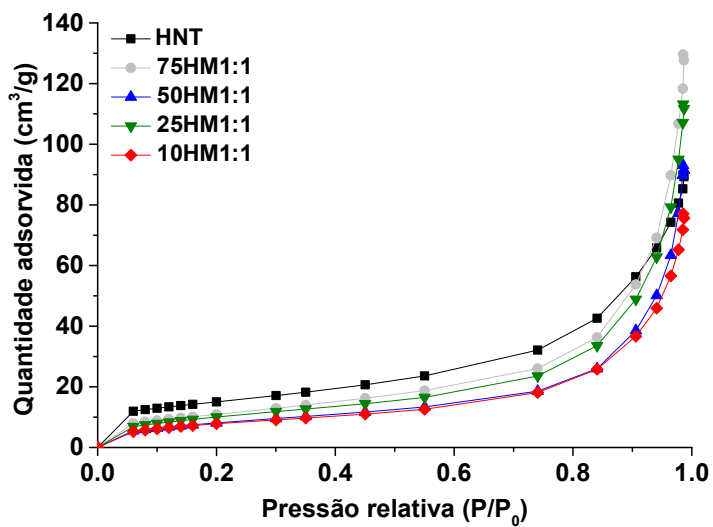
(a)



(b)



(c)



Fonte: autor da tese.

APÊNDICE D - TENSIOMETRIA

Tabela 35. Resultados do ensaio de tensiometria da haloisita pura e funcionalizada

Amostra	Ângulo de contato (°)			Energia de superfície (mN/m)	Componente dispersiva (mN/m)	Componente polar (mN/m)	R ²
	Água	Etanol	Etileno glicol				
HNT	84,5 ± 0,4	73,3 ± 0,4	59,7 ± 0,5	29,2 ± 0,5	1,7 ± 0,1	27,5 ± 0,5	0,9
75HM^(b,c)	86,8 ± 0,0	40,4 ± 2,6	77,2 ± 0,7	20,3 ± 0,5	7,4 ± 0,4	12,9 ± 0,3	1
50HM^(b,c)	85,8 ± 0,3	50,8 ± 0,2	71,2 ± 2,0	20,8 ± 0,3	6,8 ± 0,1	14,0 ± 0,3	1
25HM^(b,c)	86,8 ± 0,5	66,3 ± 1,5	80,5 ± 0,8	20,6 ± 0,7	3,3 ± 0,3	17,3 ± 0,7	1
10HM^(b,c)	83,1 ± 1,3	53,4 ± 4,6	72,1 ± 3,2	22,7 ± 2,1	5,6 ± 1,1	17,1 ± 1,8	1
75HM1:1^(b,d)	87,5 ± 1,6	70,2 ± 1,9	63,9 ± 0,7	32,3 ± 2,1	3,0 ± 0,5	29,3 ± 2,1	0,8
50HM1:1^(b,d)	82,1 ± 0,7	41,0 ± 1,5	52,2 ± 0,6	28,8 ± 1,0	10,4 ± 0,5	18,4 ± 0,8	0,9
25HM1:1^(b,d)	85,2 ± 0,2	77,3 ± 1,3	77,8 ± 2,0	23,7 ± 0,6	1,1 ± 0,2	22,6 ± 0,5	1
10HM1:1^(b,d)	85,3 ± 0,5	63,2 ± 1,6	75,3 ± 2,6	21,5 ± 0,8	3,7 ± 0,4	17,8 ± 0,7	1
99,75HE^(b,f)	85,7 ± 1,2	73,6 ± 3,2	-	-	-	-	-
95HE^(b,f)	87,1 ± 0,1	70,6 ± 0,0	77,1 ± 0,9	20,8 ± 0,0	2,4 ± 0,0	18,4 ± 0,0	1
90HE^(b,f)	88,7 ± 0,2	78,3 ± 0,7	83,7 ± 0,4	20,5 ± 0,4	1,6 ± 0,1	18,9 ± 0,3	1

- a) primeiros números e sigla H = % em massa de haloisita,
 b) sigla M = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:0,01;
 c) sigla M1:1 = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:1.
 d) sigla E = haloisita funcionalizada com EPB

Fonte: autor da tese.

Figura 74. Curvas do ensaio de tensiometria para a amostra de haloisita pura e funcionalizada com o EPB, da esquerda pra direita: HNT, 99,75HE, 95HE e 90HE, e de cima para baixo os solventes utilizados, n-hexano, água, etanol e etilenoglicol

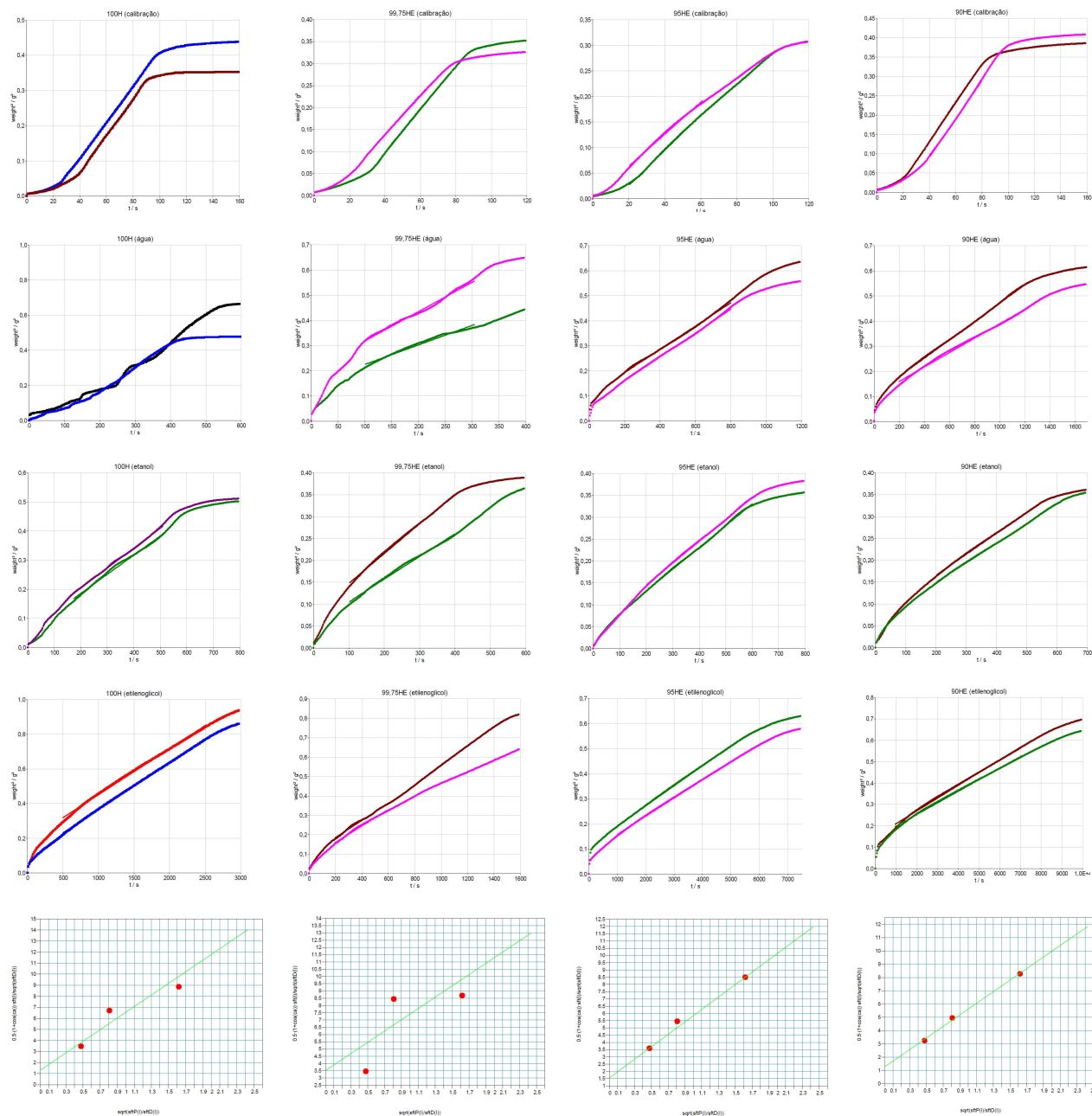


Figura 75. Curvas do ensaio de tensiometria para a amostra de haloisita funcionalizada com o MAPTS - razão mássica etanol/água de 1:0,01, da esquerda pra direita: 75HM, 50HM, 25HM e 10HM, e de cima para baixo os solventes utilizados, n-hexano, água, etanol e etilenoglicol

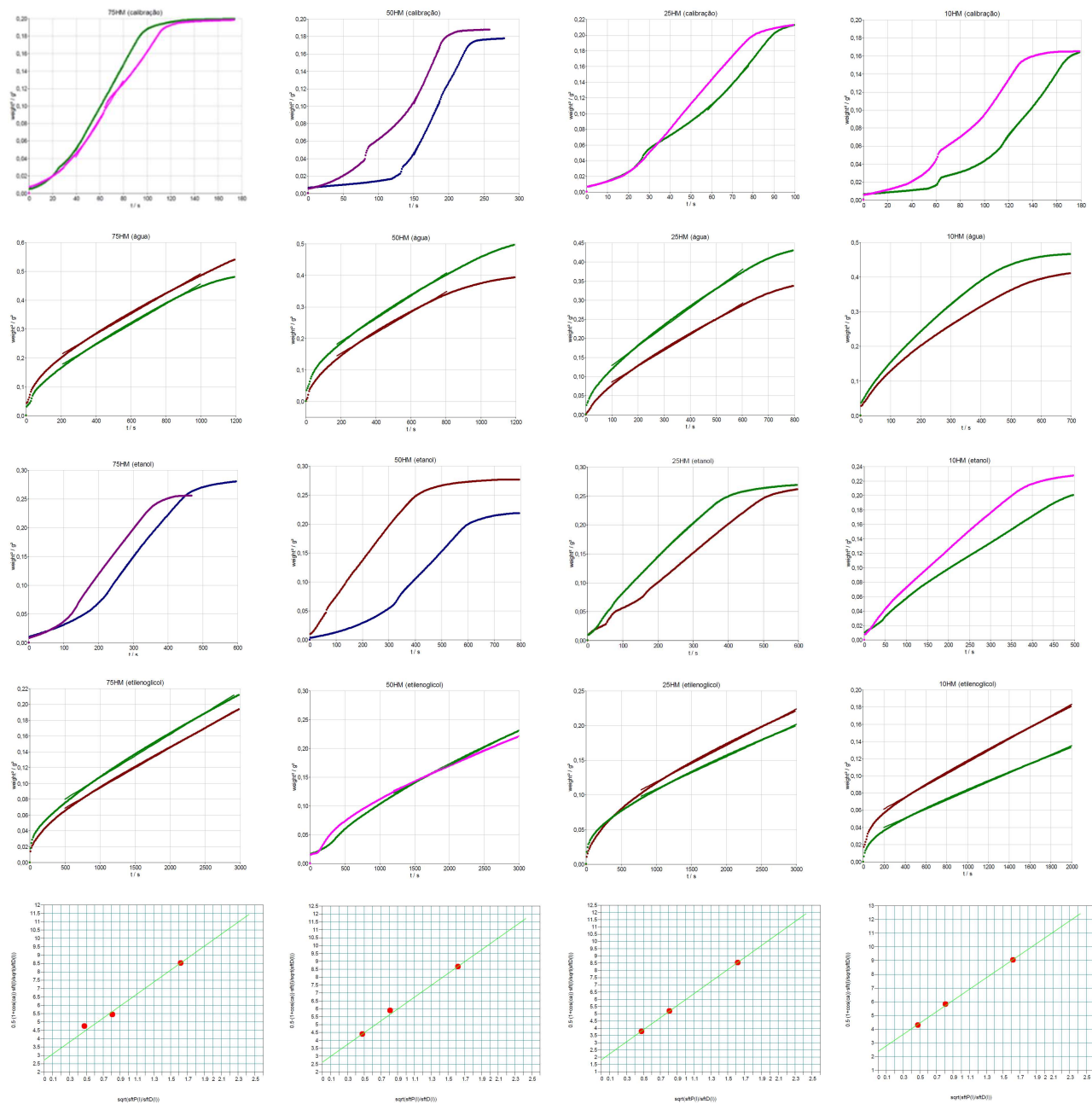
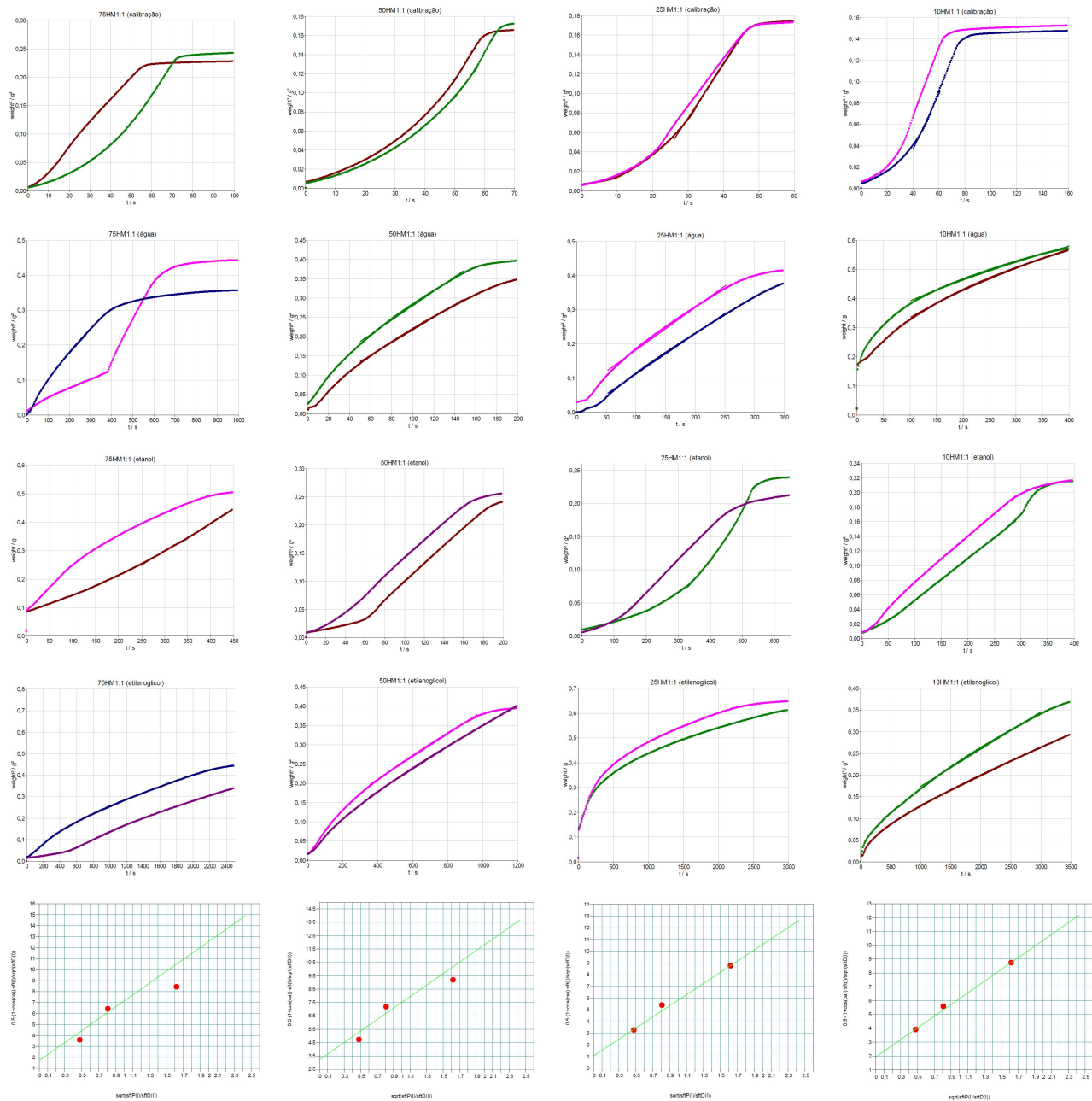


Figura 76. Curvas do ensaio de tensiometria para a amostra de haloisita funcionalizada com o MAPTS - razão mássica de etanol/água de 1:1, da esquerda pra direita: 75HM1:1, 50HM1:1, 25HM1:1 e 10HM1:1 e de cima para baixo os solventes utilizados, n-hexano, água, etanol e etilenoglicol



APÊNDICE E – Análises térmicas

Tabela 36. Resultados da análise termogravimétrica da haloisita pura e funcionalizada

Amostra	Perda de massa (%) nas faixas de temperatura			W – % em massa do grupo enxertado/incorporado	N _R – grupo externado por nm ²
	25 - 100 (°C)	100 – 250 (°C)	250 - 650 (°C)		
HNT	2,09 ± 0,34	3,62 ± 0,55	16,27 ± 0,50	-	-
75HM ^(a,b)	1,48 ± 0,40	2,75 ± 0,70	16,49 ± 0,57	0,21	0,22
50HM ^(a,b)	1,43 ± 0,34	2,68 ± 0,56	16,45 ± 0,44	0,17	0,16
25HM ^(a,b)	1,37 ± 0,39	2,61 ± 0,76	16,87 ± 0,57	0,59	0,58
10HM ^(a,b)	1,02 ± 0,47	2,14 ± 0,68	19,13 ± 0,22	2,9	6,8
75HM1:1 ^(a,c)	1,22 ± 0,47	1,87 ± 0,47	16,01 ± 0,17	-	-
50HM1:1 ^(a,c)	1,15 ± 0,73	2,37 ± 0,82	18,72 ± 0,07	2,4	3,7
25HM1:1 ^(a,c)	1,25 ± 0,45	2,28 ± 0,72	16,78 ± 0,48	0,51	0,63
10HM1:1 ^(a,c)	1,01 ± 0,58	2,20 ± 0,92	18,19 ± 0,47	1,9	3,0
99,75HE ^(a,d)	1,96 ± 0,01	3,08 ± 0,10	16,44 ± 0,36	0,16	-
95HE ^(a,d)	1,52 ± 0,49	2,42 ± 0,60	19,61 ± 0,13	3,3	-
90HE ^(a,d)	1,76 ± 0,76	2,84 ± 1,21	24,07 ± 0,55	7,8	-

(a) primeiros números e sigla H = % em massa de haloisita,

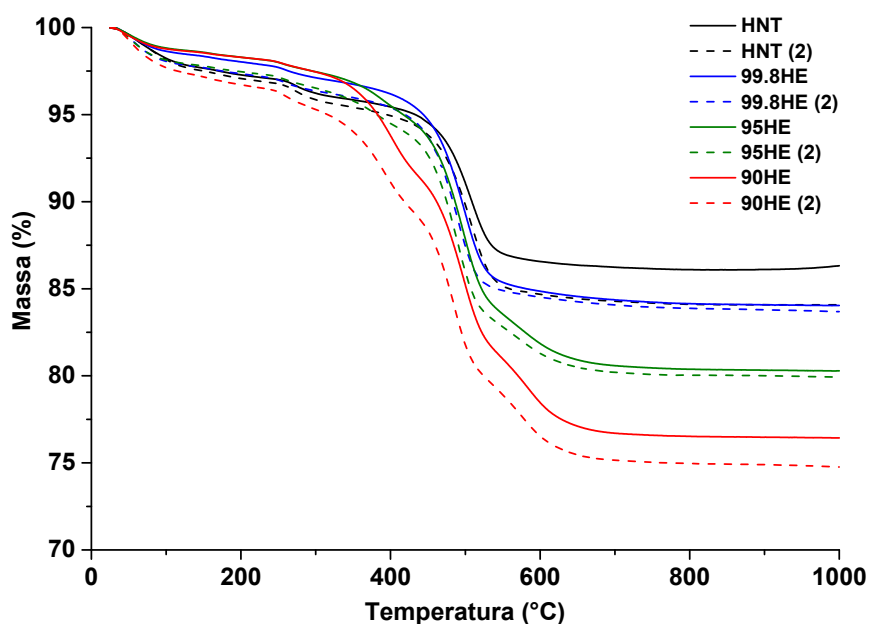
(b) sigla M = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:0,01;

(c) sigla M1:1 = haloisita funcionalizada com MAPTS com razão mássica etanol/água 1:1.

(d) sigla E = haloisita funcionalizada com EPB

Fonte: autor da tese.

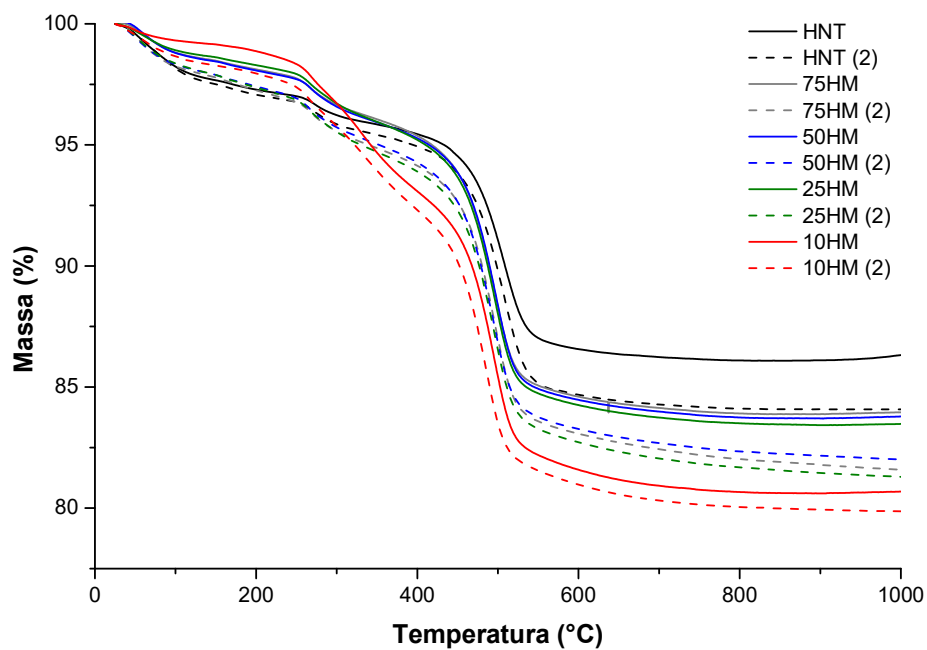
Figura 77. Curvas termogravimétricas (duplicata) da haloisita pura e funcionalizada com EPB



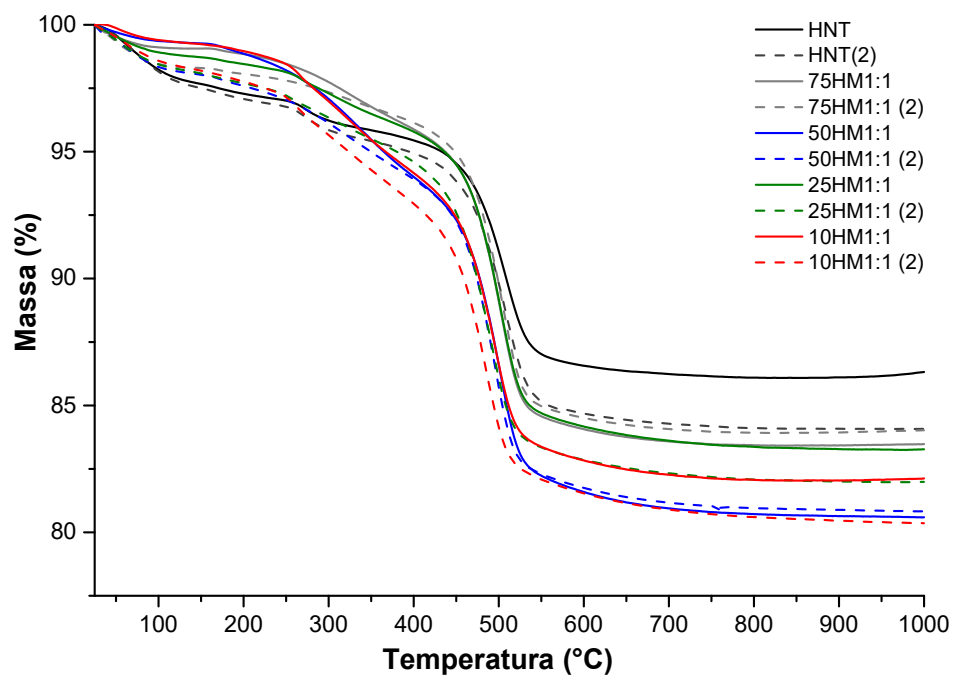
Fonte: autor da tese.

Figura 78. Curvas termogravimétricas (duplicata) da haloisita pura e funcionalizada com MAPTS (a) razão mássica etanol/água 1:0,01 e (b) razão mássica etanol/água 1:1

(a)



(b)

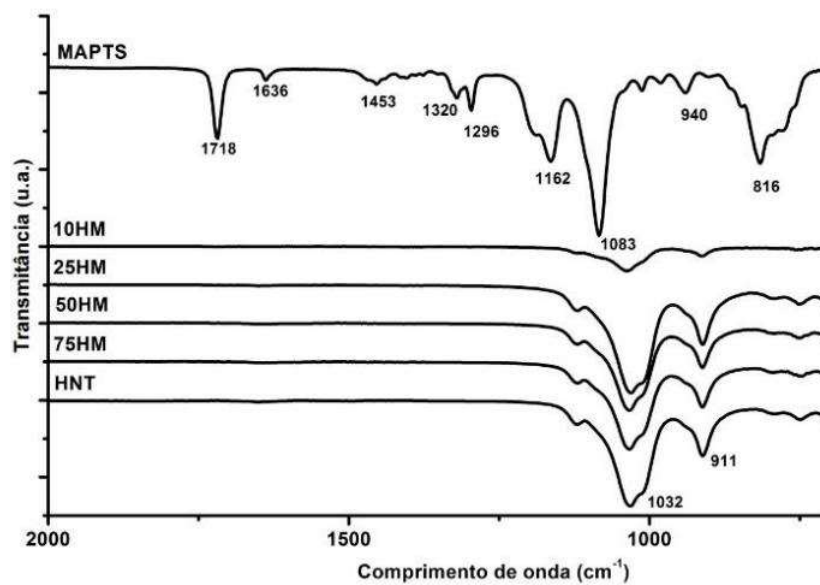


Fonte: autor da tese.

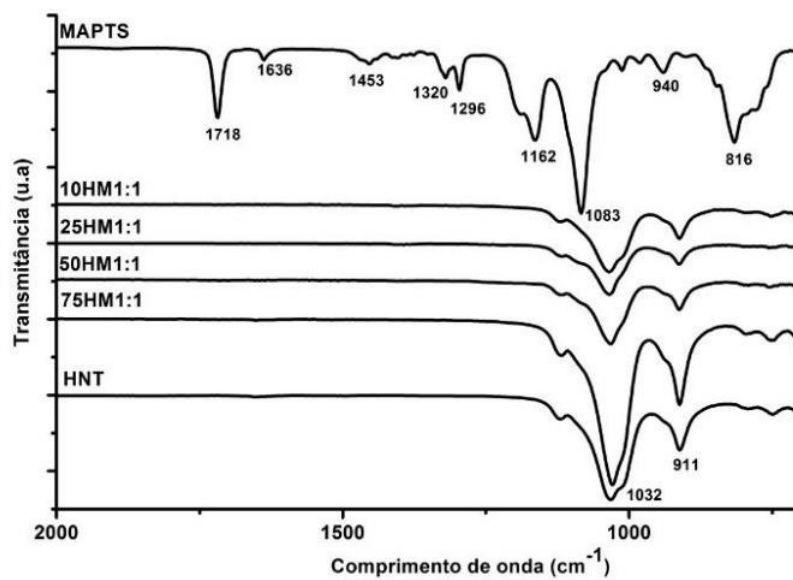
APÊNDICE F – FTIR

Figura 79. Espectros de FTIR do funcionalizante MAPTS, da haloisita pura e funcionalizada com MAPTS na razão mássica etanol/água 1:0,01 (a) e na razão mássica etanol/água 1:1 (b), ambos obtidos por ATR

(a)



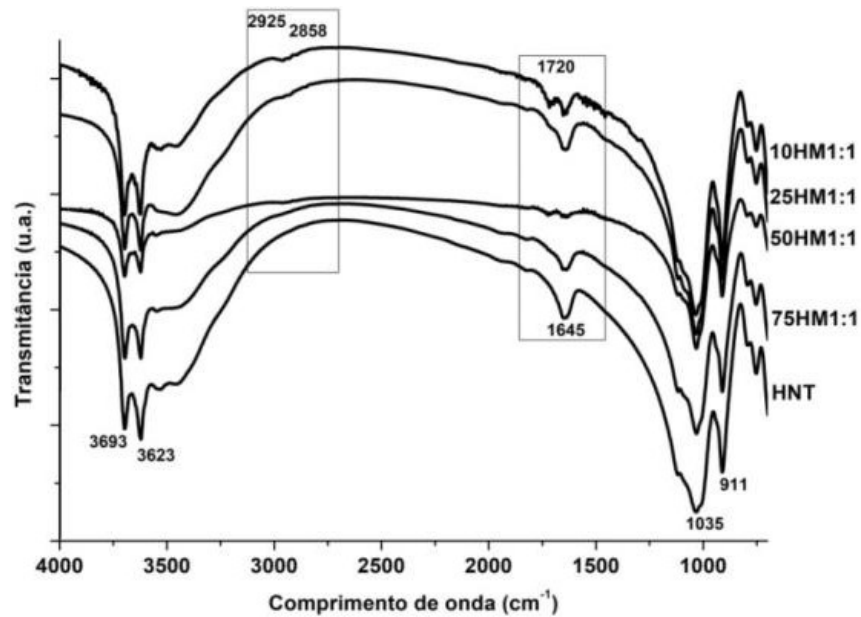
(b)



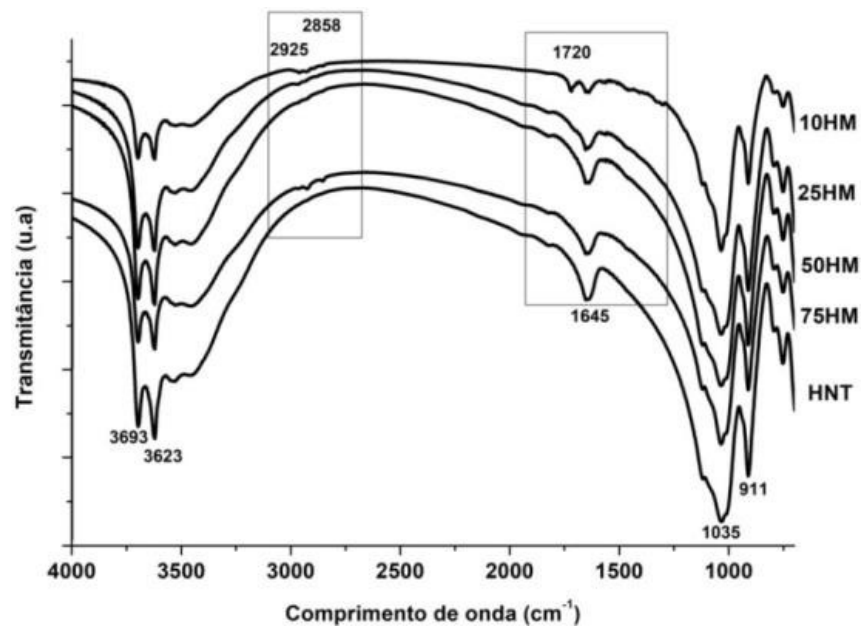
Fonte: autor da tese.

Figura 80. Espectros de FTIR da haloisita funcionalizada com: (a) MAPTS na razão mássica etanol:água 1:0,01, (b) MAPTS na razão mássica etanol:água 1:1, ambos por transmissão

(a)



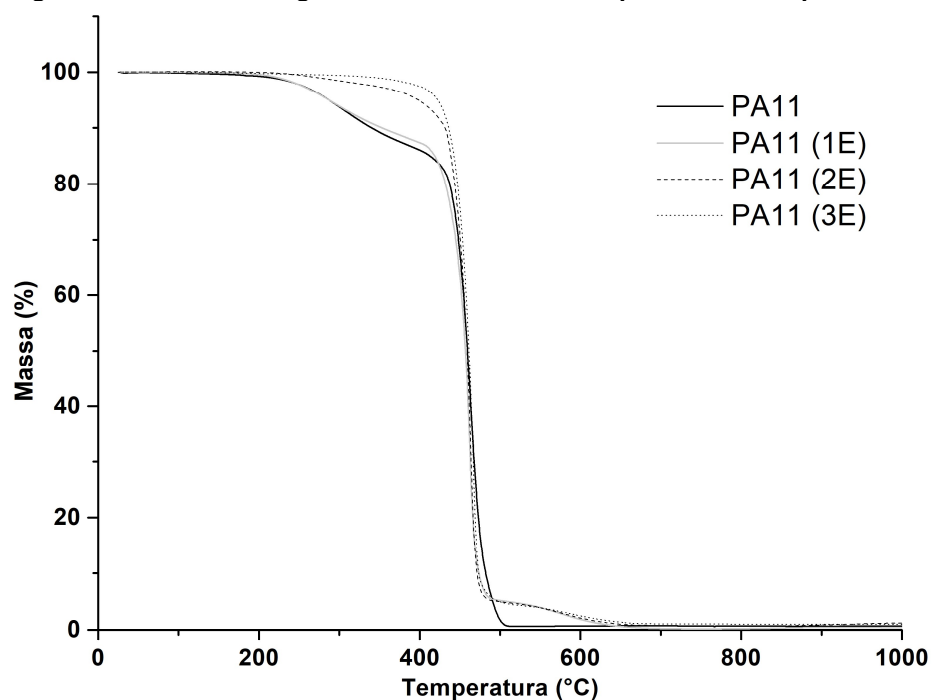
(b)



Fonte: autor da tese.

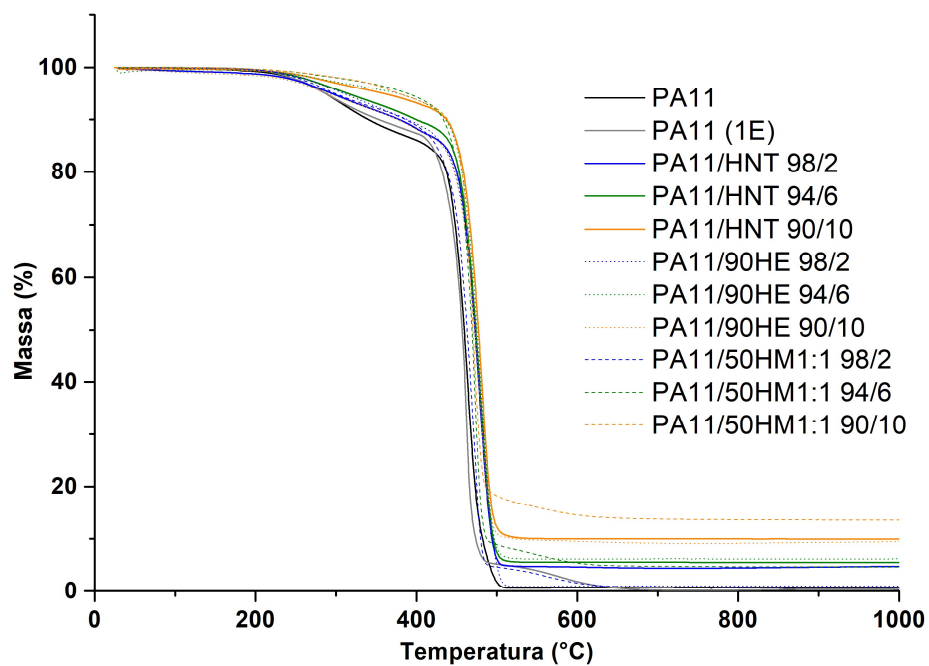
APÊNDICE G – TGA - matriz e nanocompósitos

Figura 81. Curvas termogravimétricas da matriz de poliamida 11 reprocessada

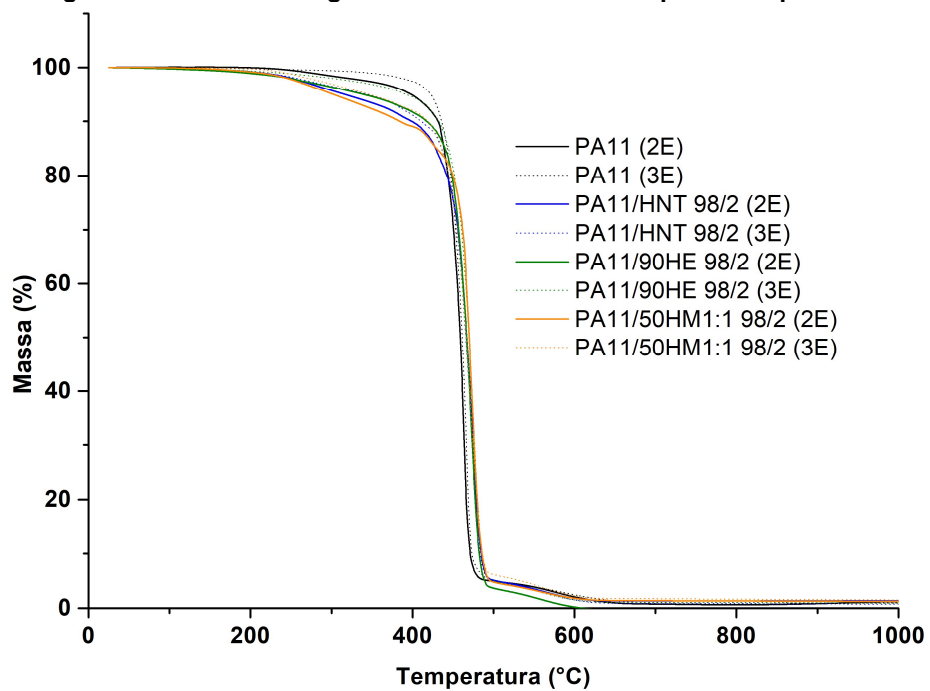


Fonte: autor da tese.

Figura 82 - Curvas termogravimétricas dos nanocompósitos



Fonte: autor da tese.

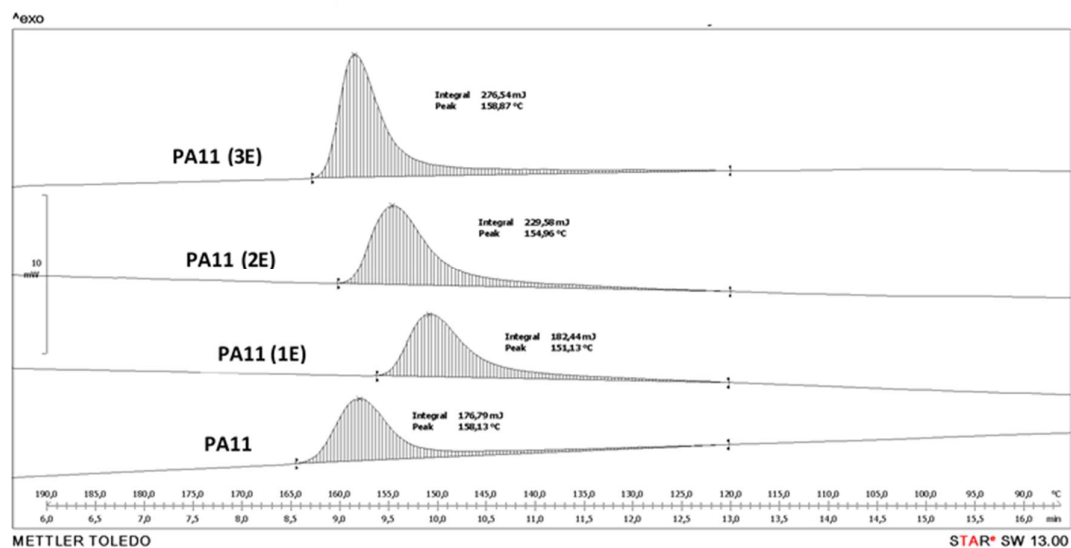
Figura 83. Curvas termogravimétricas dos nanocompósitos reprocessados

Fonte: autor da tese.

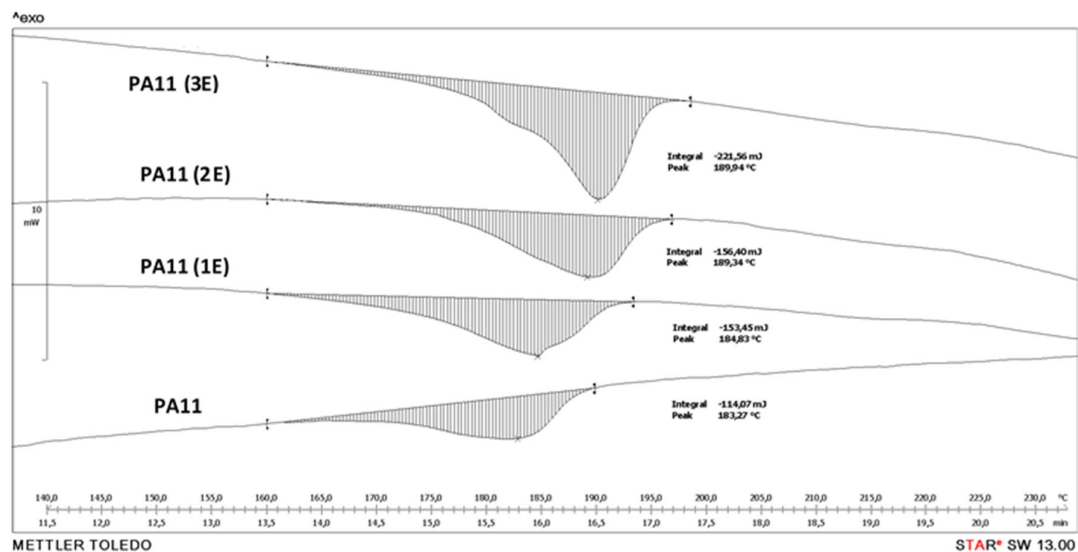
APÊNDICE H – DSC - matriz e nanocompósitos

Figura 84. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão da matriz de PA11 reprocessada

(a)



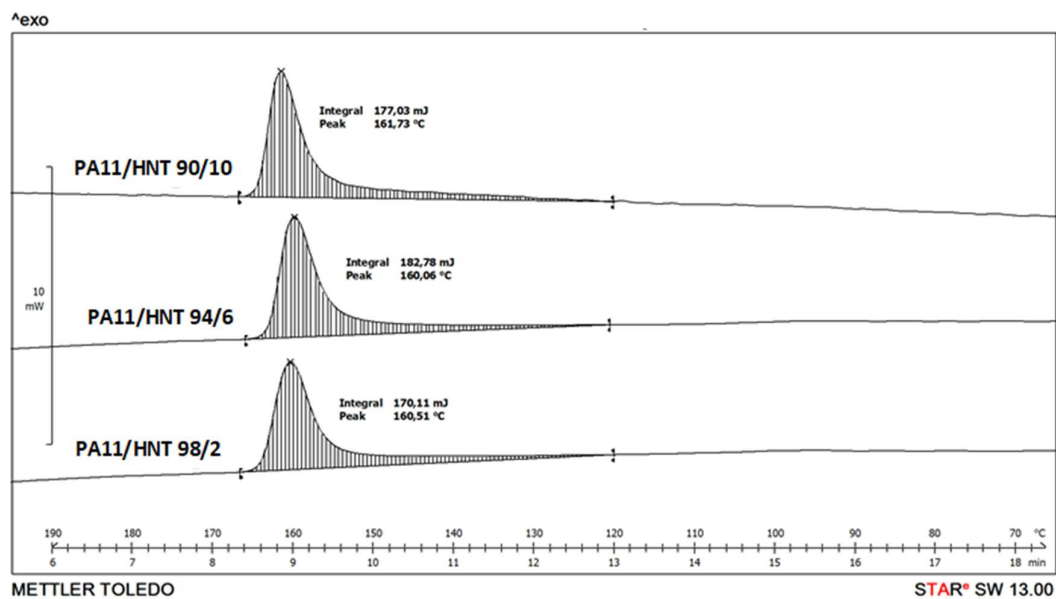
(b)



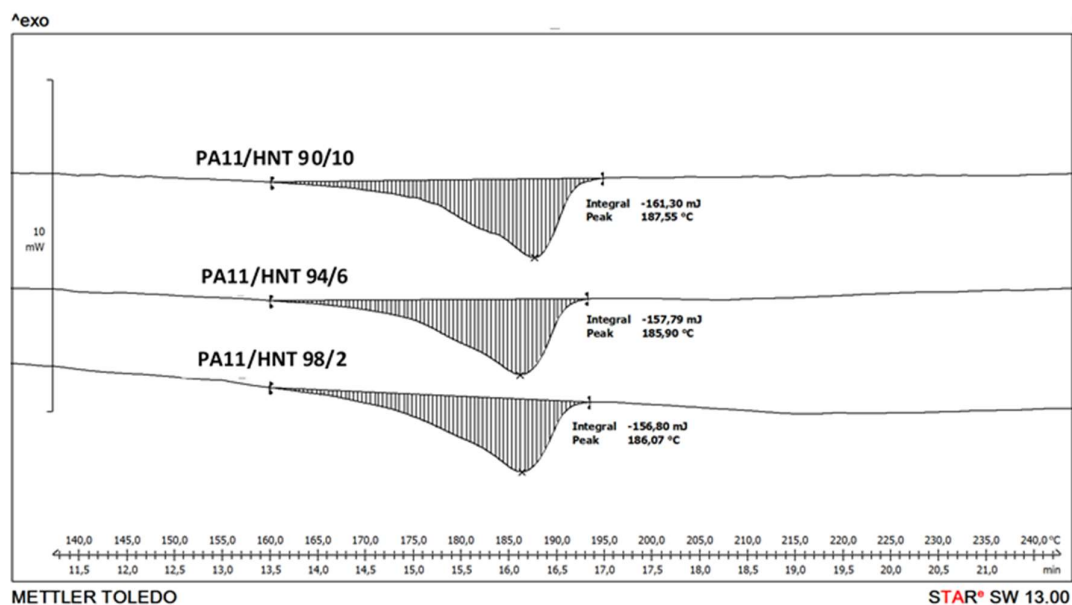
Fonte: autor da tese.

Figura 85. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos com haloisita pura

(a)



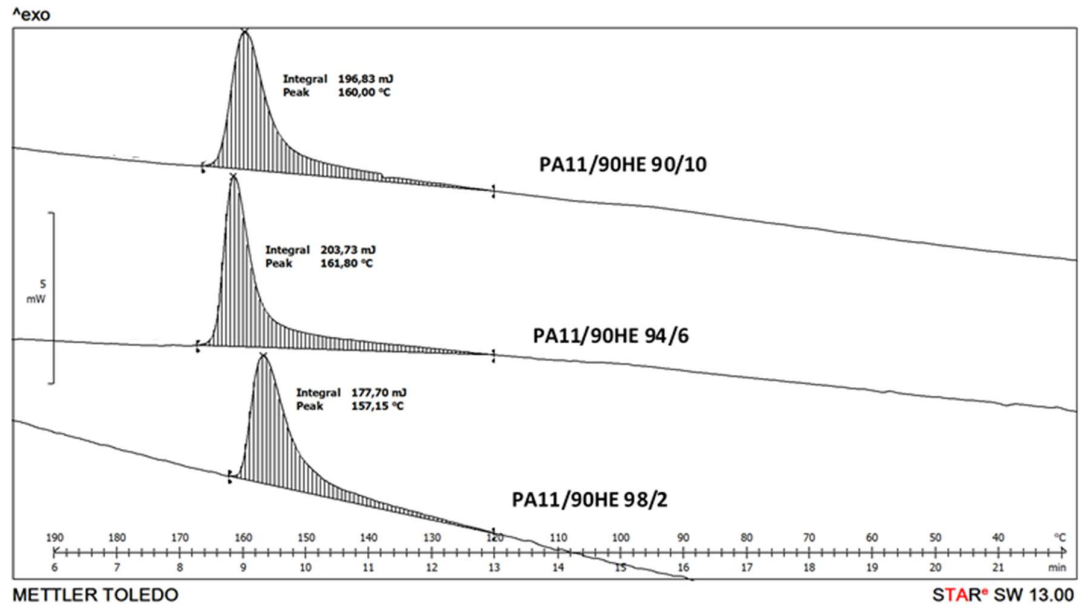
(b)



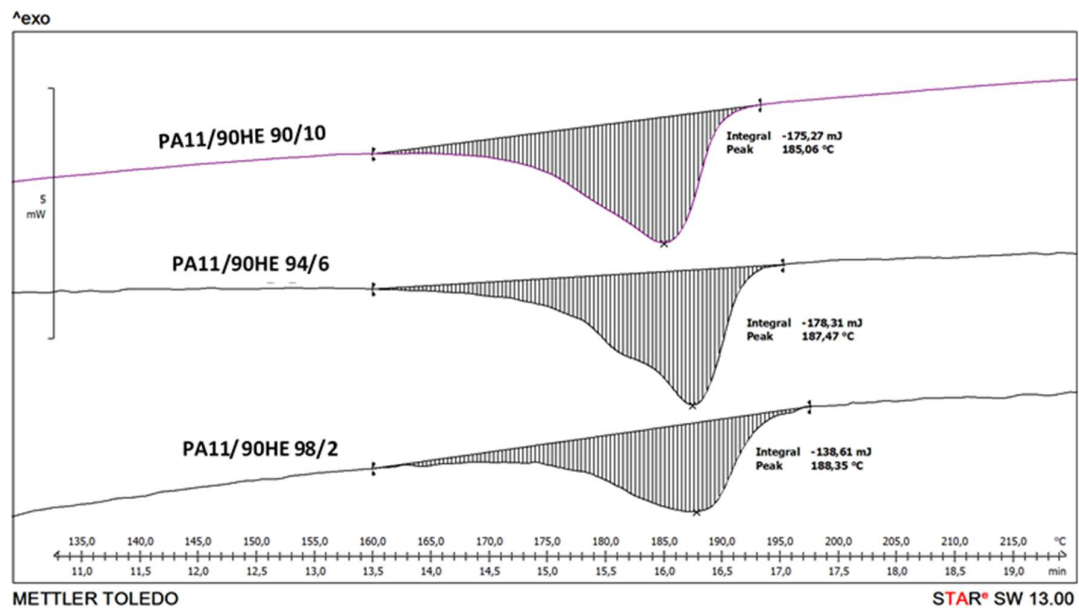
Fonte: autor da tese.

Figura 86. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos de HNT modificada com EPB.

(a)



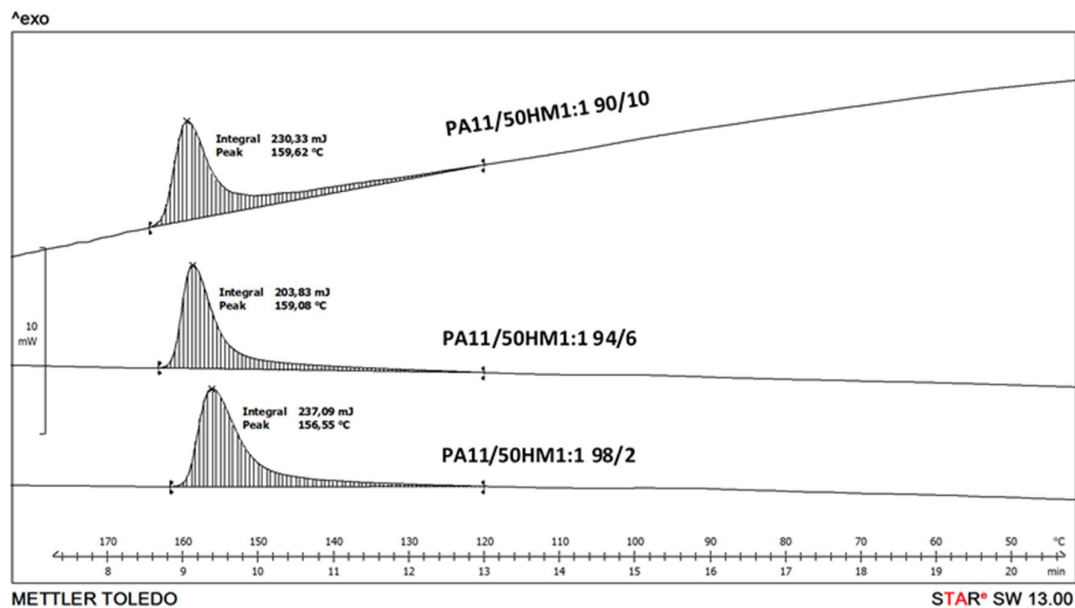
(b)



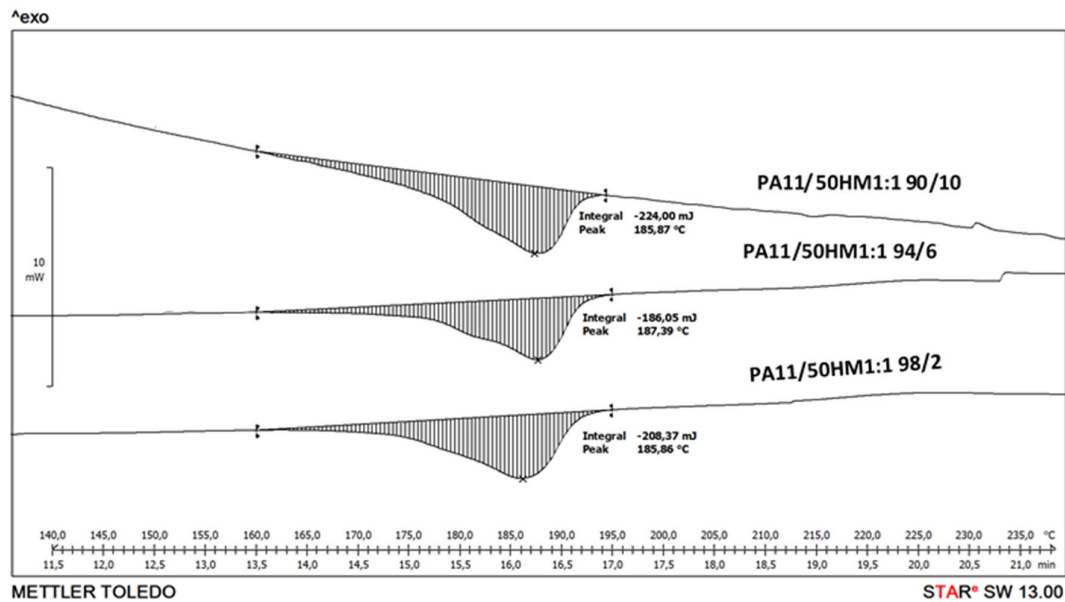
Fonte: autor da tese.

Figura 87. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos de haloisita modificada com MAPTS.

(a)



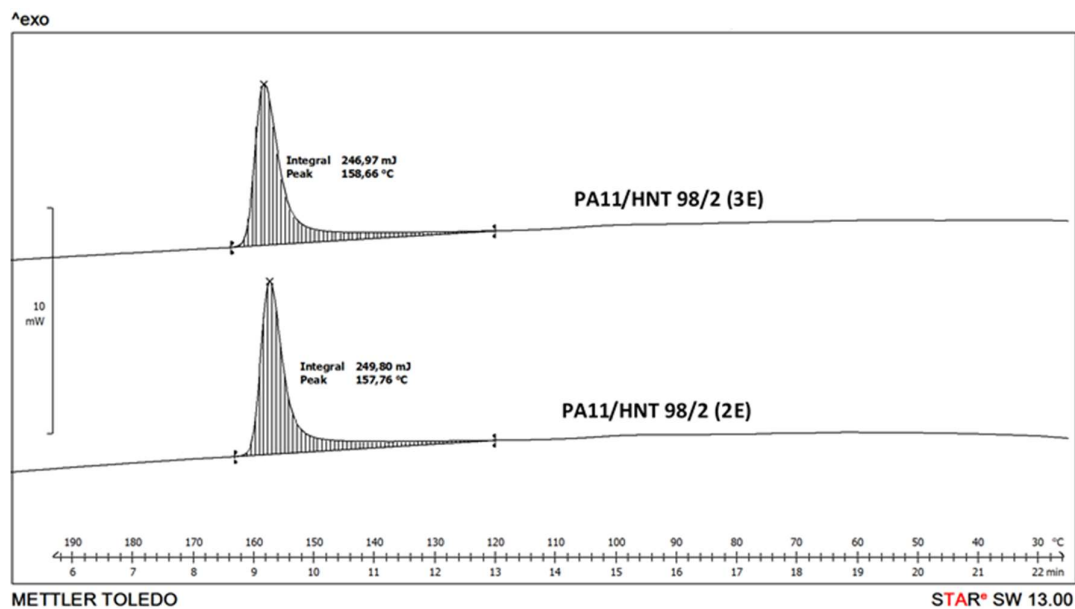
(b)



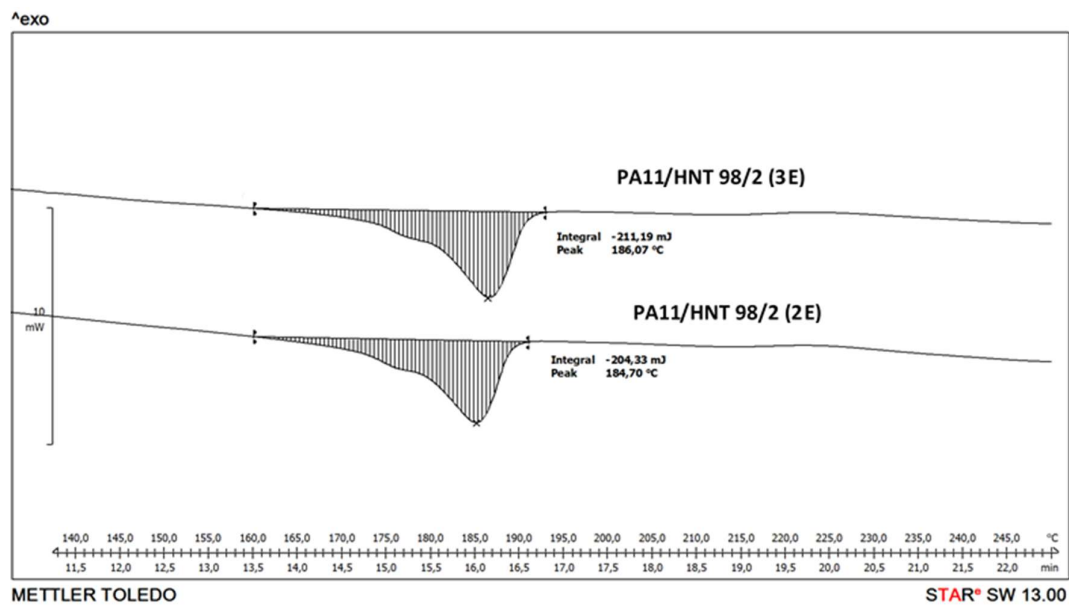
Fonte: autor da tese.

Figura 88. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos de haloisita pura reprocessados

(a)



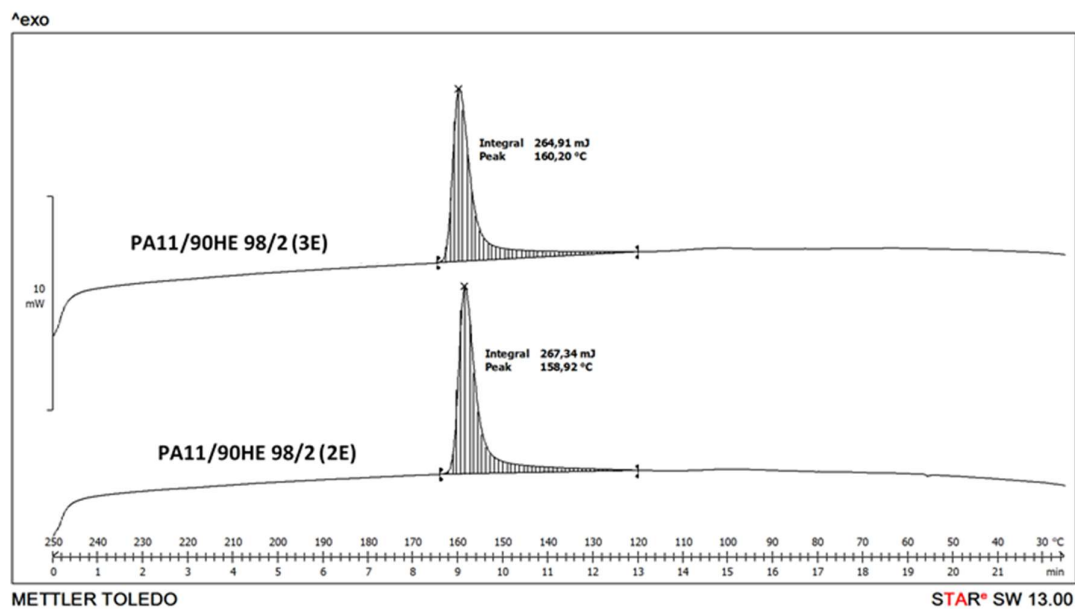
(b)



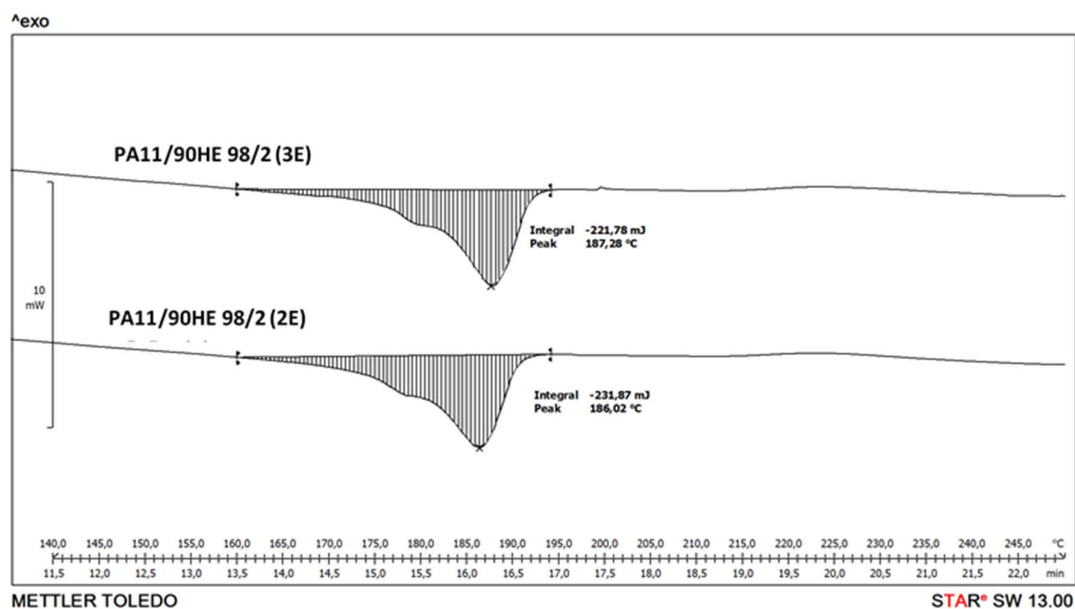
Fonte: autor da tese.

Figura 89. Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos de haloisita modificada com EPB reprocessados.

(a)



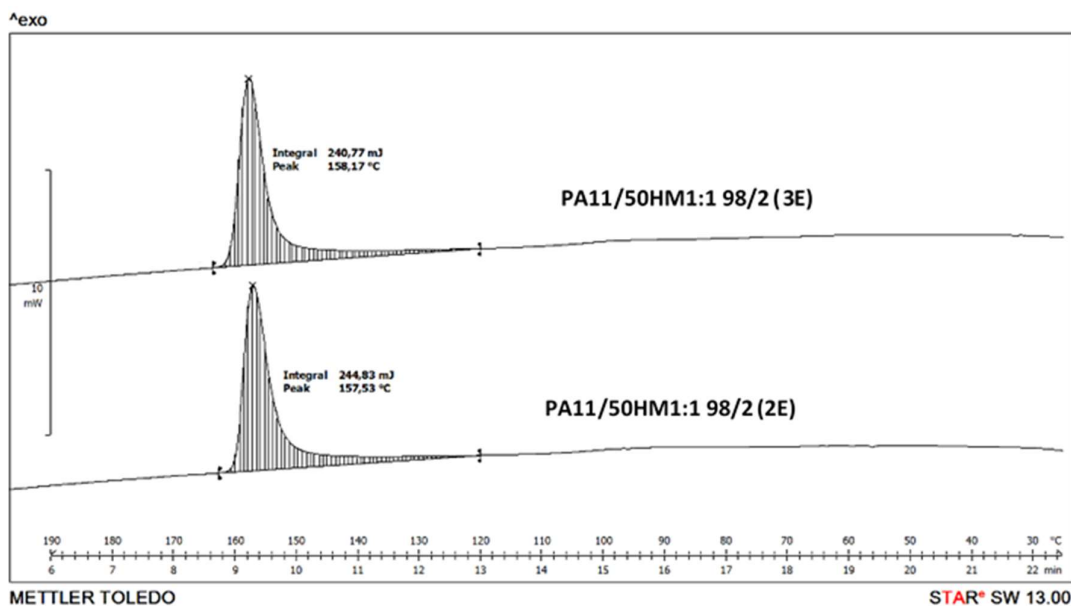
(b)



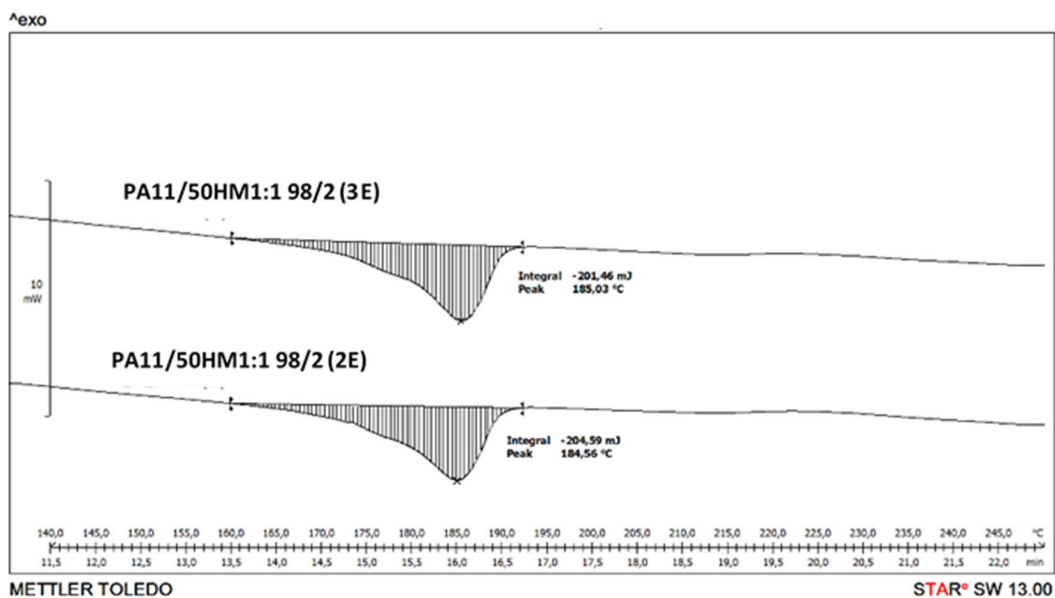
Fonte: autor da tese.

Figura 90 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial: (a) pico de cristalização e (b) pico de fusão dos nanocompósitos reprocessados de HNT modificada com MAPTS.

(a)



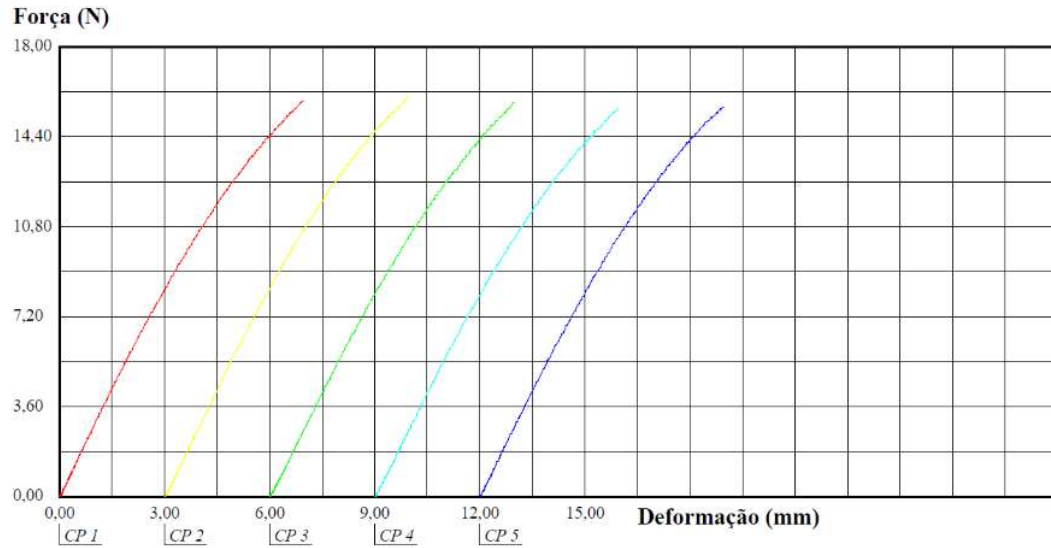
(b)



Fonte: autor da tese.

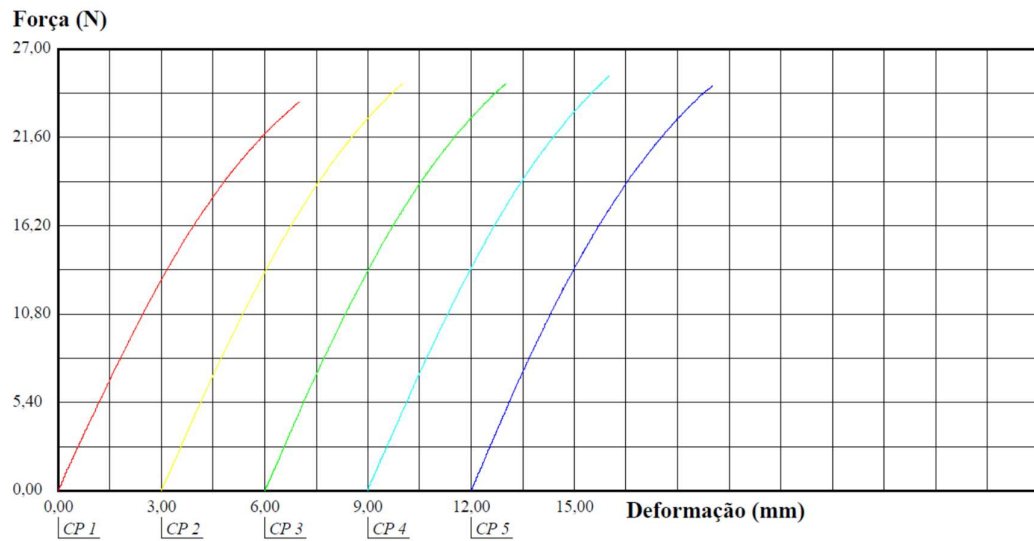
APÊNDICE I – Flexão - matriz e nanocompósitos

Figura 91. Resistência à flexão da matriz de PA11

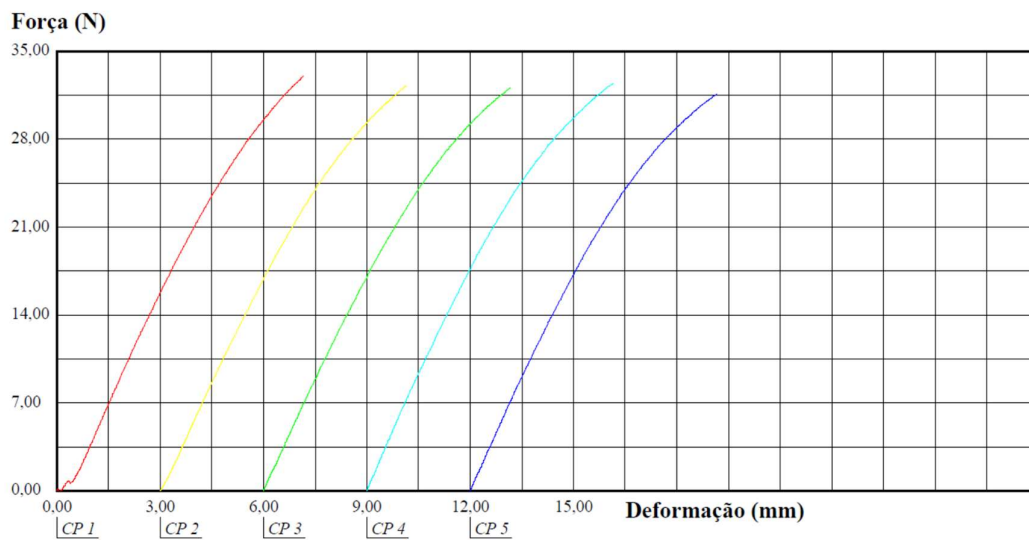


Observação: Velocidade do ensaio 1,39 mm/minuto e distancia entre os apoios de 52,29mm

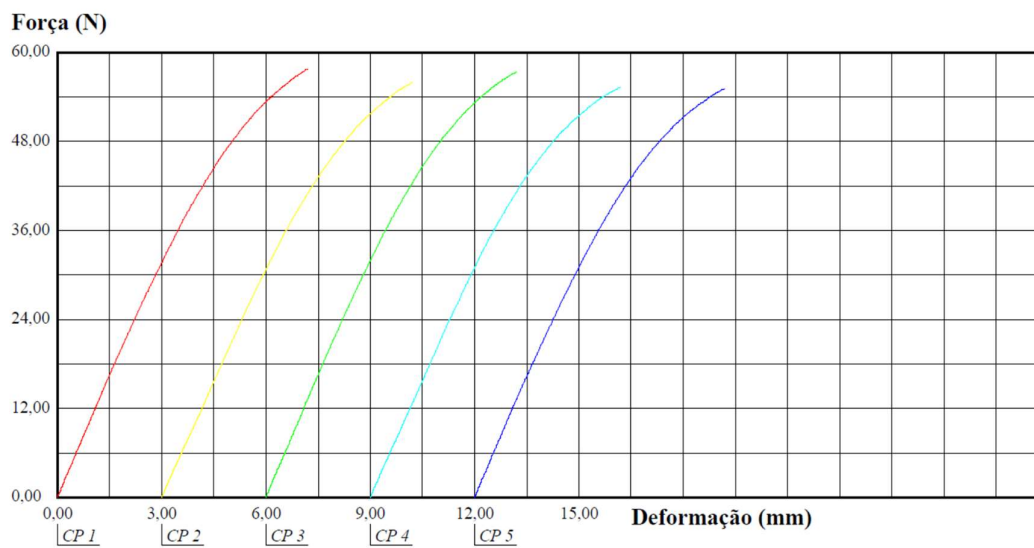
Figura 92. Resistência à flexão da PA11 (1E)



Observação: Velocidade do ensaio 1,40 mm/minuto e distancia entre os apoios de 52,58 mm.

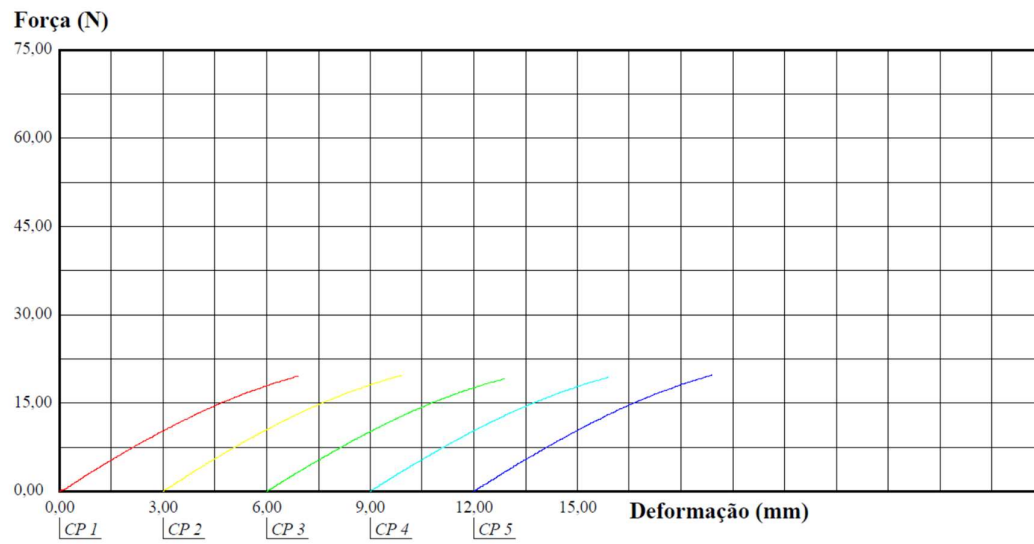
Figura 93. Resistência à flexão da PA11 (2E)

Observação: Velocidade do ensaio 1,43 mm/minuto e distancia entre os apoios de 53,66 mm.

Figura 94. Resistência à flexão da PA11 (3E)

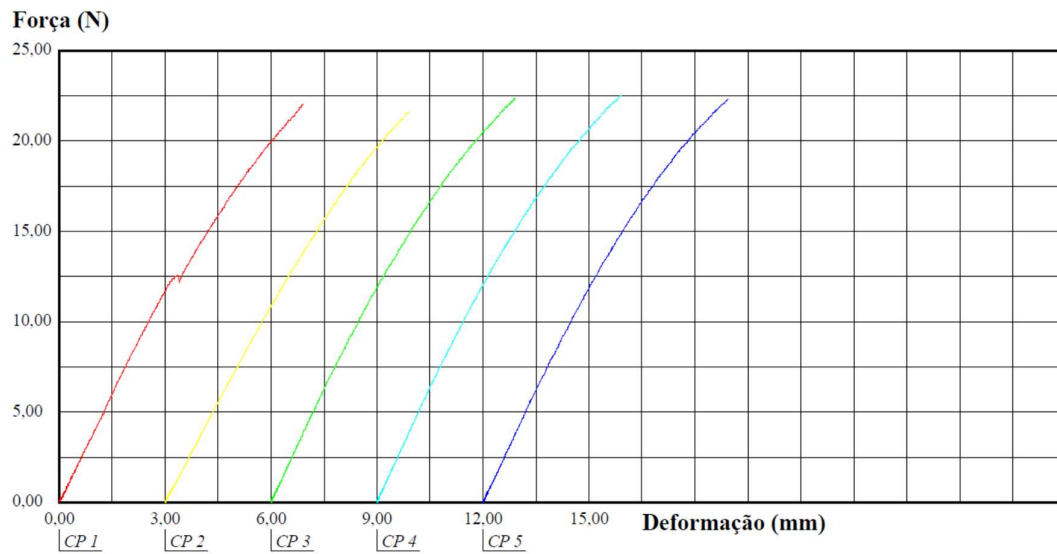
Observação: Velocidade do ensaio 1,44 mm/minuto e distancia entre os apoios de 54,02 mm.

Figura 95. Resistência à flexão da PA11/HNT 98/2

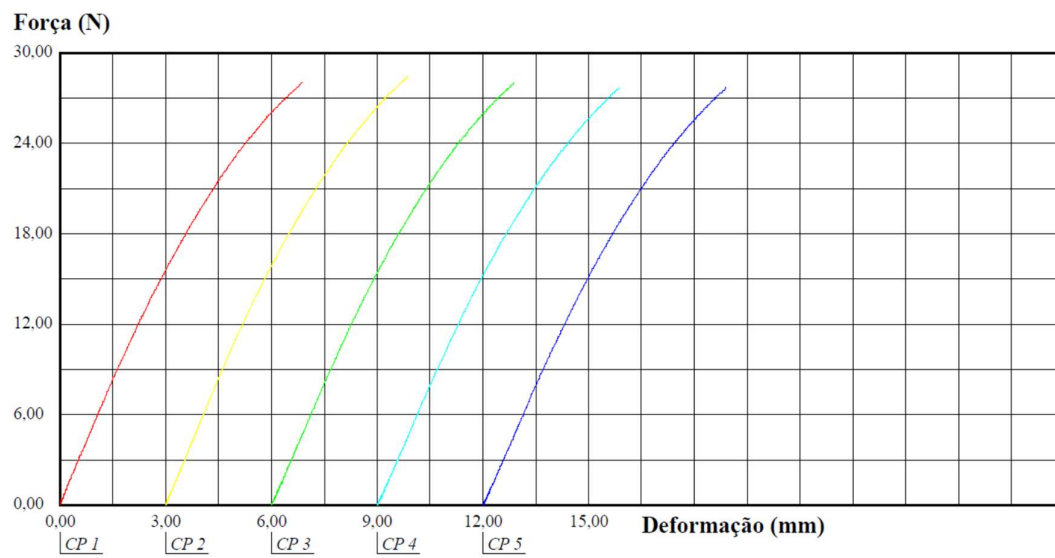


Observação: Velocidade do ensio 1,38 mm/minuto e distancia entre os apoios de 51,74 mm

Figura 96. Resistência à flexão da PA11/HNT 94/6

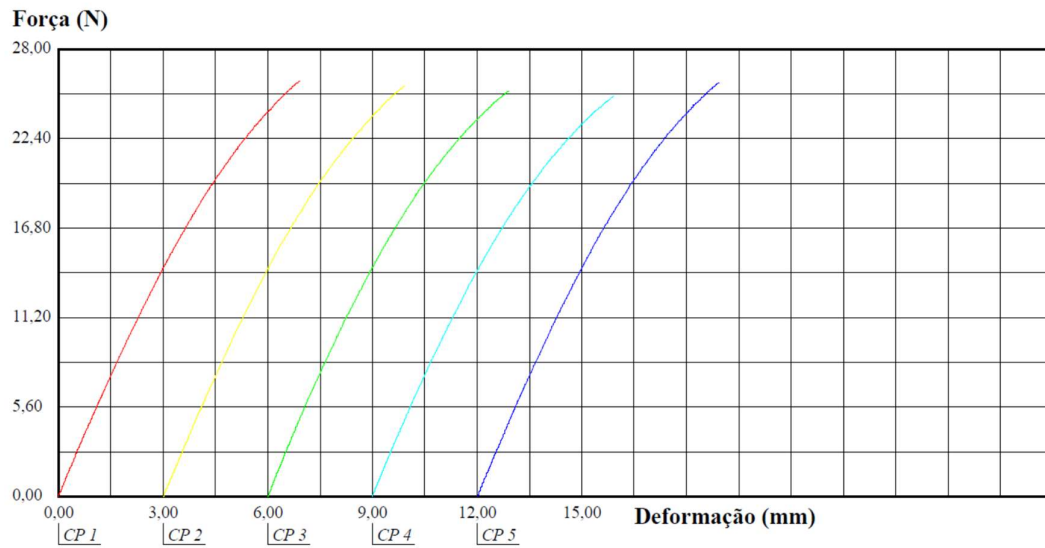


Observação: Velocidade do ensio 1,39 mm/minuto e distancia entre os apoios de 52,0 mm

Figura 97. Resistência à flexão da PA11/HNT 90/10

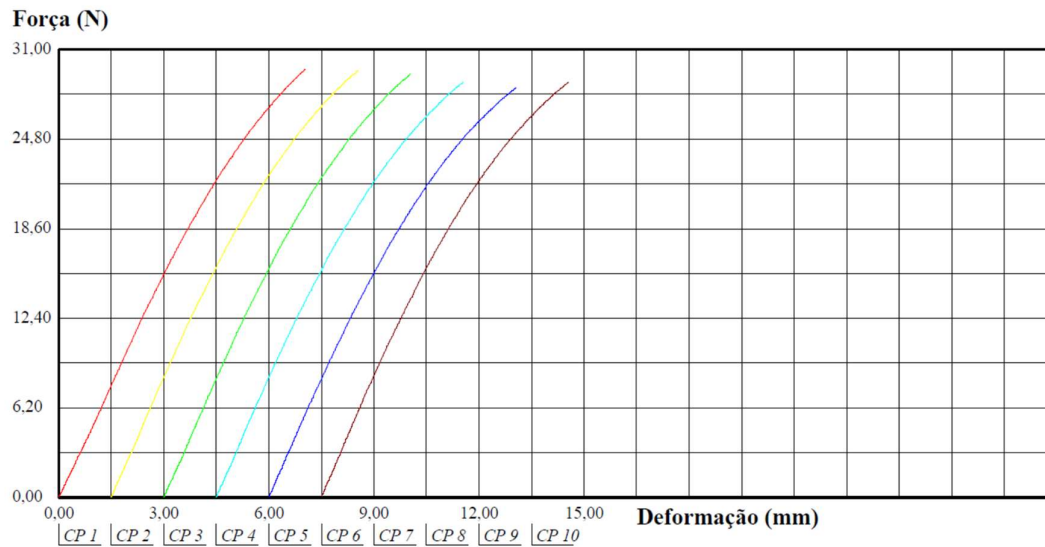
Observação: Velocidade do ensio 1,38 mm/minuto e distancia entre os apoios de 51,68mm

Figura 98. Resistência à flexão da PA11/HNT 98/2 (2E)



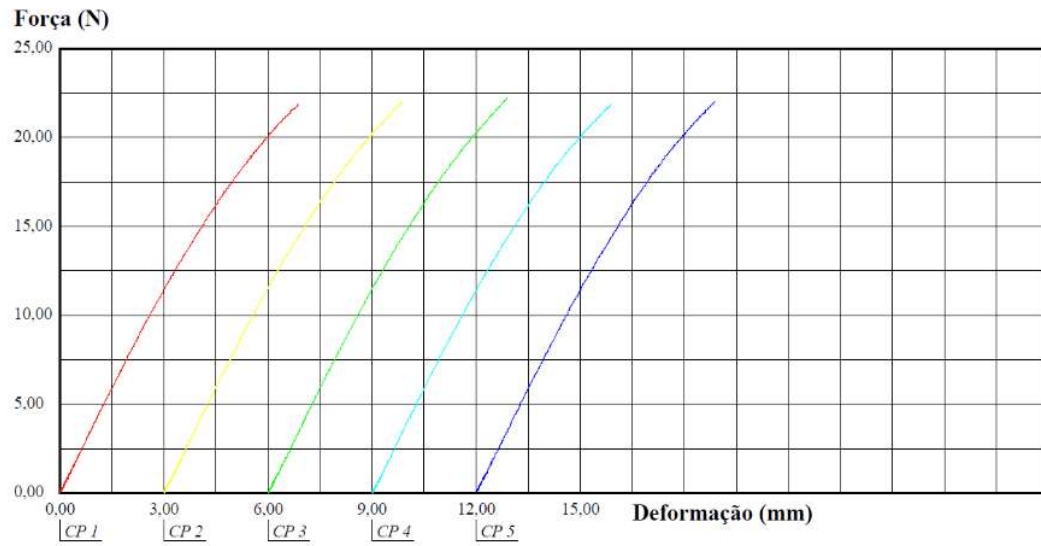
Observação: Velocidade do ensaio 1,41 mm/minuto e distancia entre os apoios de 52,86 mm.

Figura 99. Resistência à flexão da PA11/HNT 98/2 (3E)



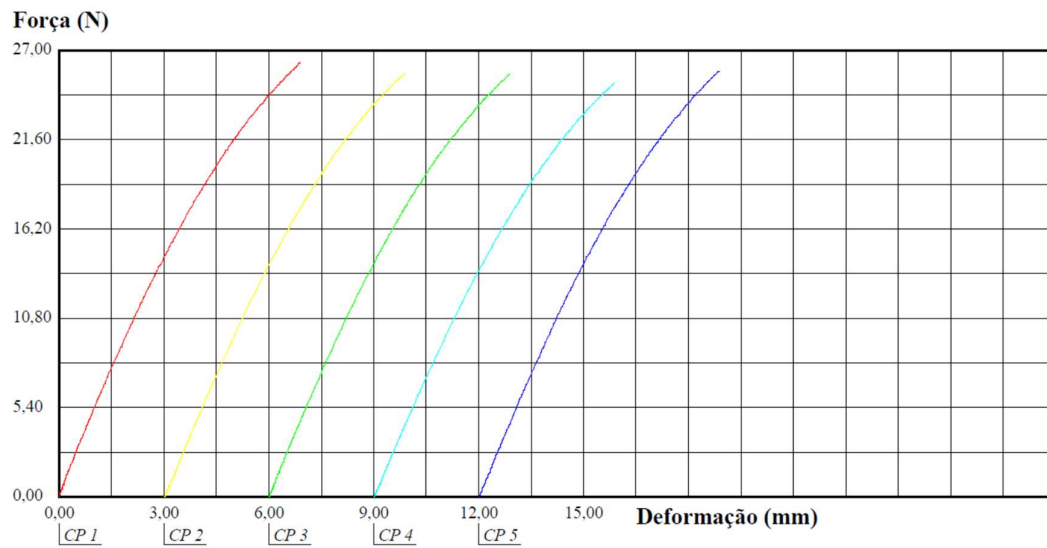
Observação: Velocidade do ensaio 1,42 mm/minuto e distancia entre os apoios de 53,23 mm.

Figura 100. Resistência à flexão da PA11/90HE 98/2

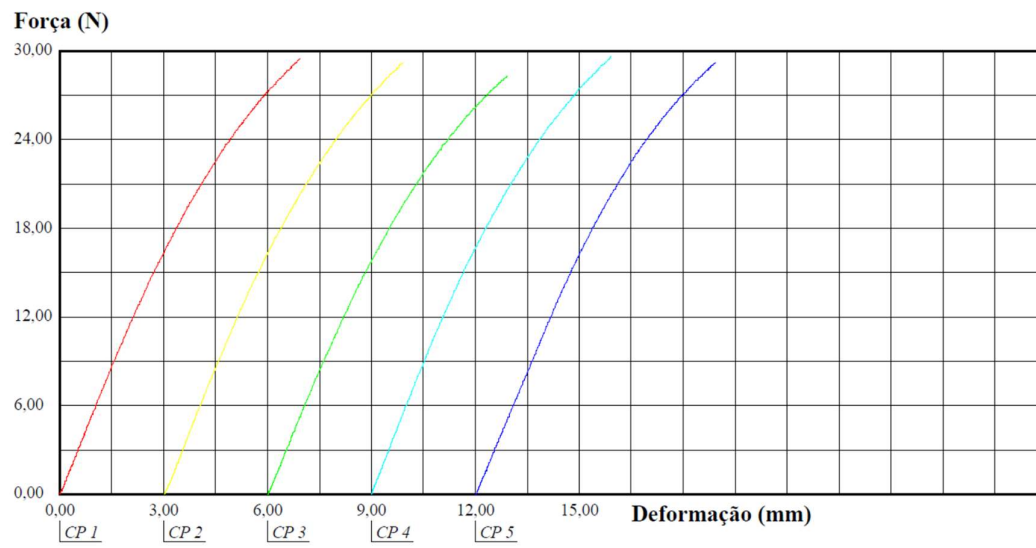


Observação: Velocidade do ensio 1,38 mm/minuto e distancia entre os apoios de 51,74mm

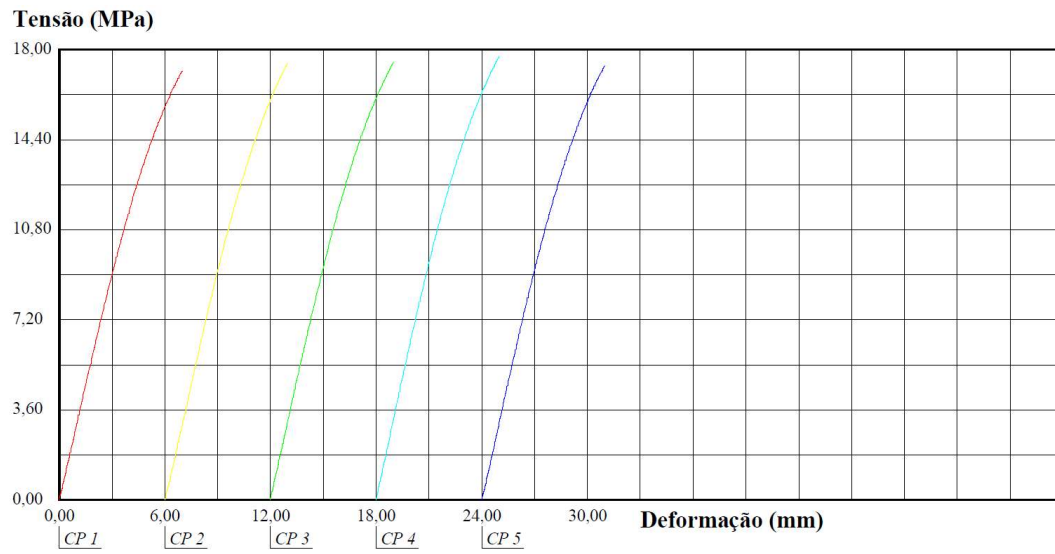
Figura 101. Resistência à flexão da PA11/90HE 94/6



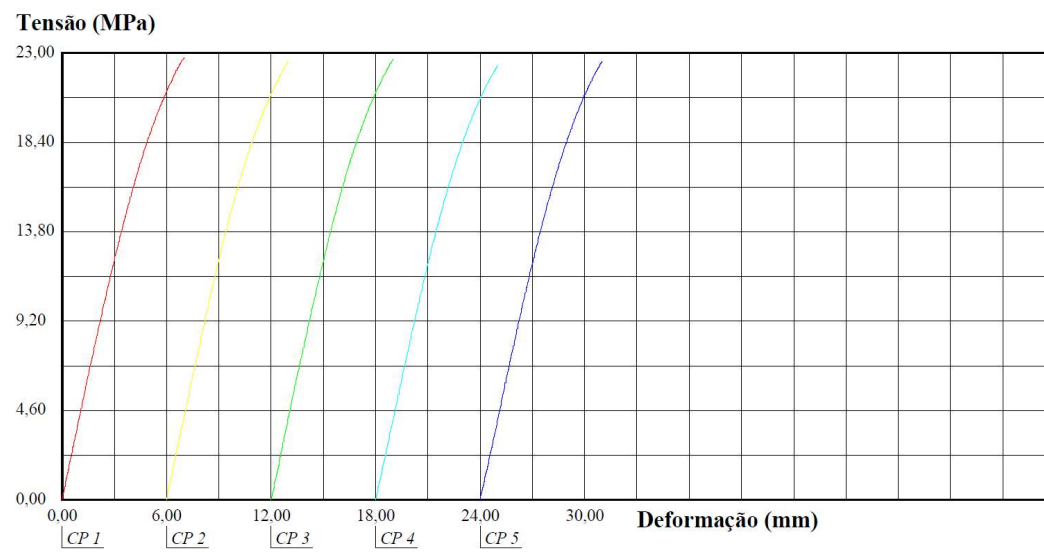
Observação: Velocidade do ensio 1,39 mm/minuto e distancia entre os apoios de 52,0mm

Figura 102. Resistência à flexão da PA11/90HE 90/10

Observação: Velocidade do ensio 1,38 mm/minuto e distancia entre os apoios de 51,68mm

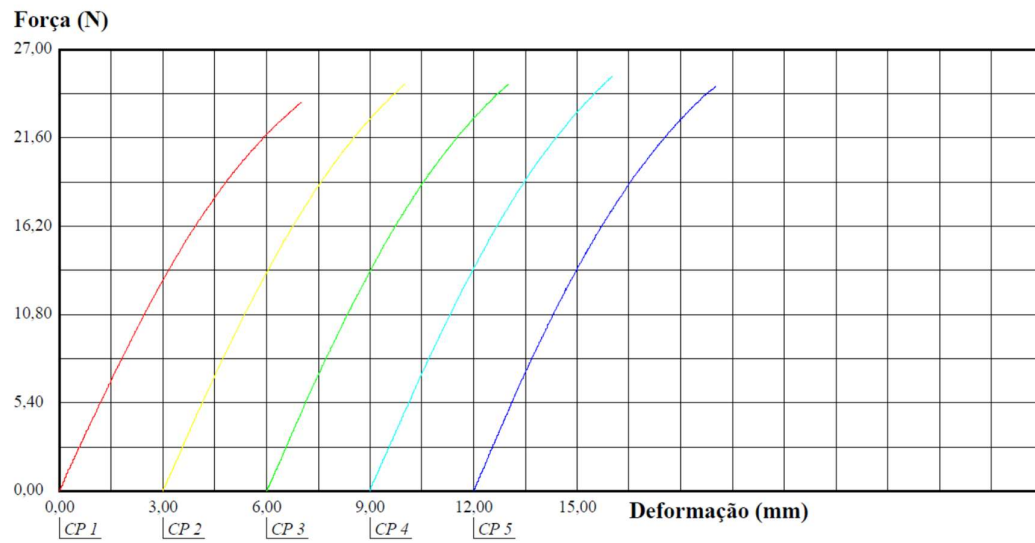
Figura 103. Resistência à flexão da PA11/90HE 98/2 (2E)

Observação: Velocidade do ensaio 1,40 mm/minuto e distancia entre garras de 52,38 mm.

Figura 104. Resistência à flexão da PA11/90HE 98/2 (3E)

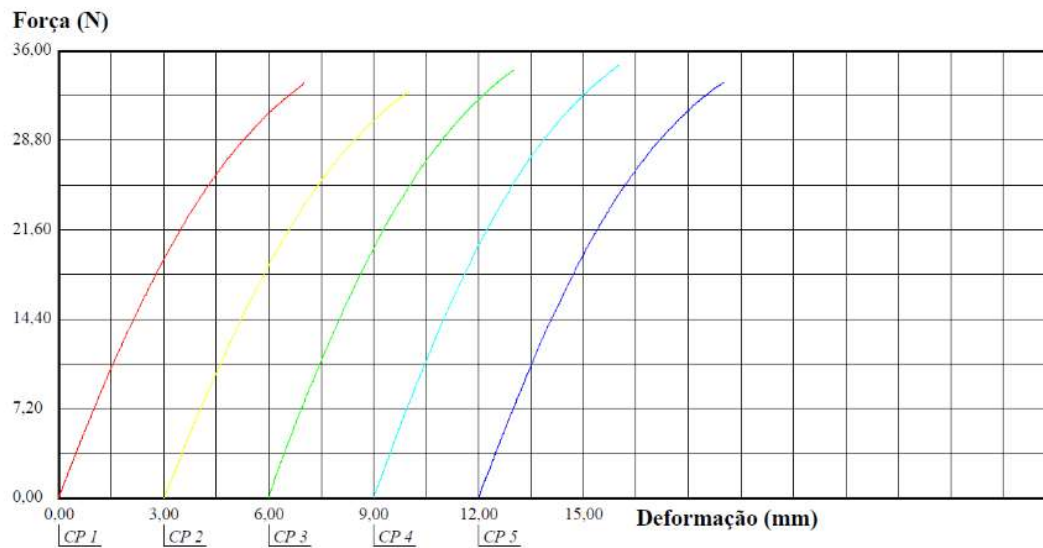
Observação: Velocidade do ensaio 1,41 mm/minuto e distancia entre garras de 52,99 mm.

Figura 105. Resistência à flexão da PA11/50HM1:1 98/2

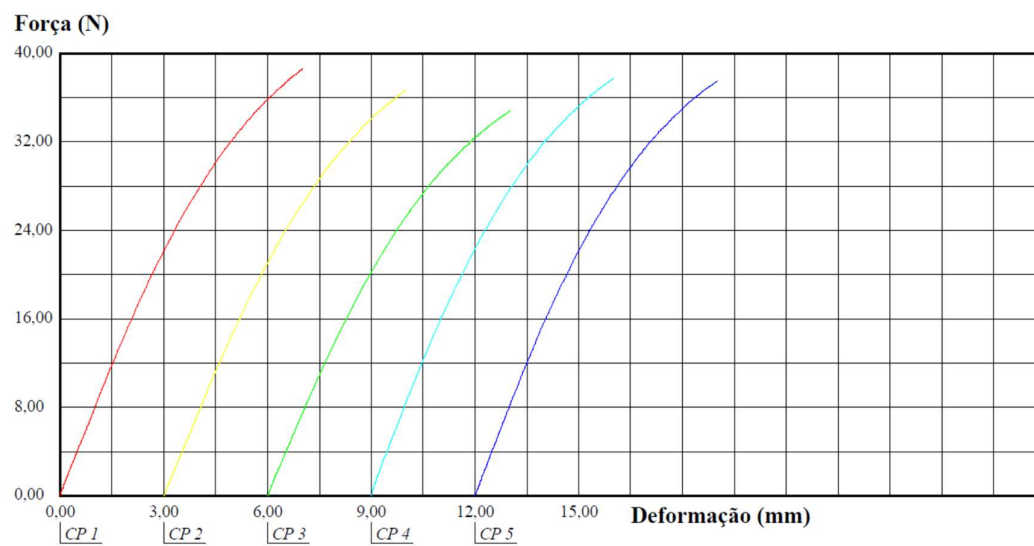


Observação: Velocidade do ensaio 1,40 mm/minuto e distancia entre os apoios de 52,58 mm.

Figura 106. Resistência à flexão da PA11/50HM1:1 94/6

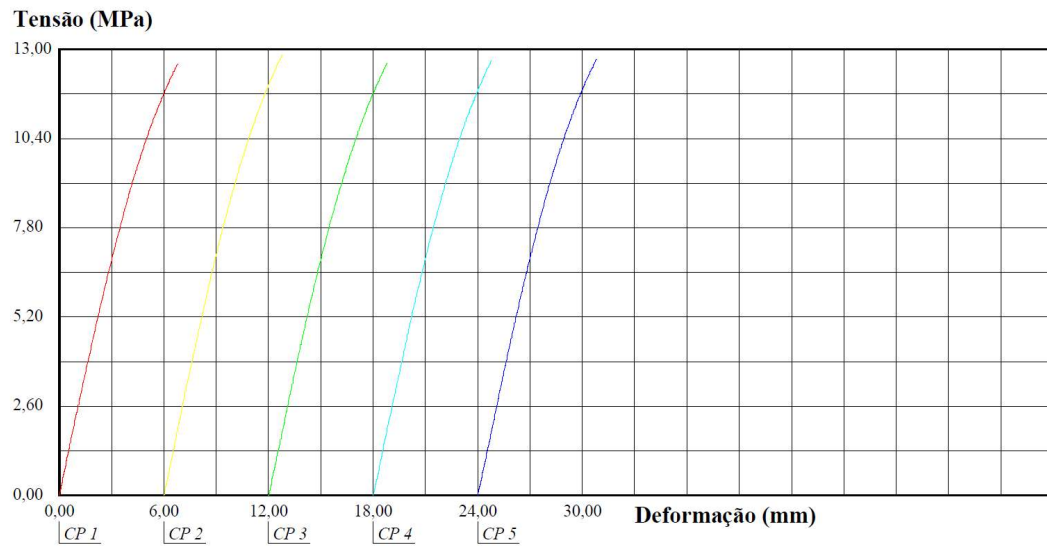


Observação: Velocidade do ensaio 1,40 mm/minuto e distancia entre os apoios de 52,64 mm.

Figura 107. Resistência à flexão da PA11/50HM1:1 90/10

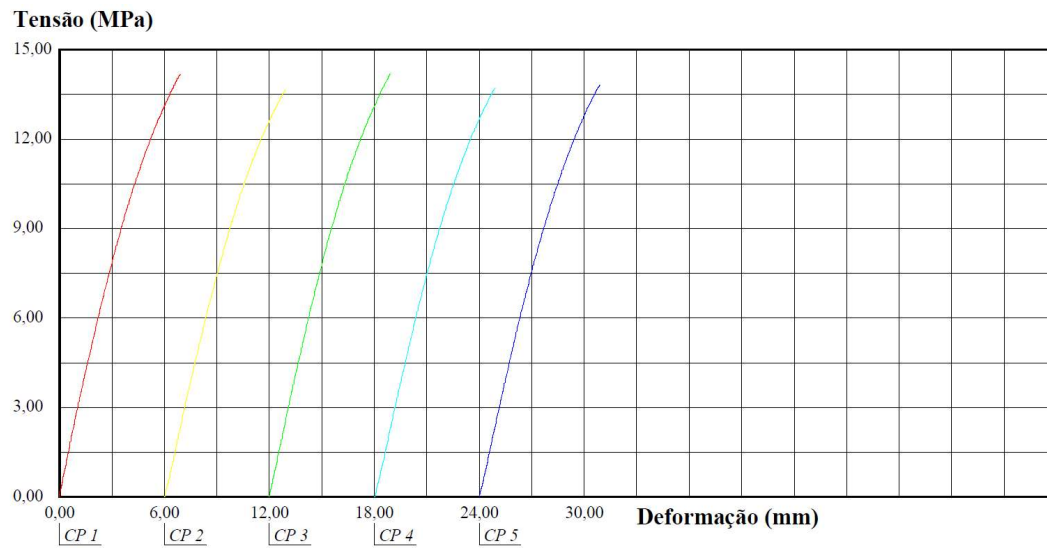
Observação: Velocidade do ensaio 1,38 mm/minuto e distancia entre os apoios de 51,94 mm.

Figura 108. Resistência à flexão da PA11/50HM1:1 98/2 (2E)



Observação: Velocidade do ensaio 1,36 mm/minuto e distancia entre garras de 51,07 mm.

Figura 109. Resistência à flexão da PA11/50HM1:1 98/2



Observação: Velocidade do ensaio 1,39 mm/minuto e distancia entre garras de 51,94 mm.

APÊNDICE J – Tração - matriz e nanocompósitos

Figura 110. Resistência à tração da matriz PA11

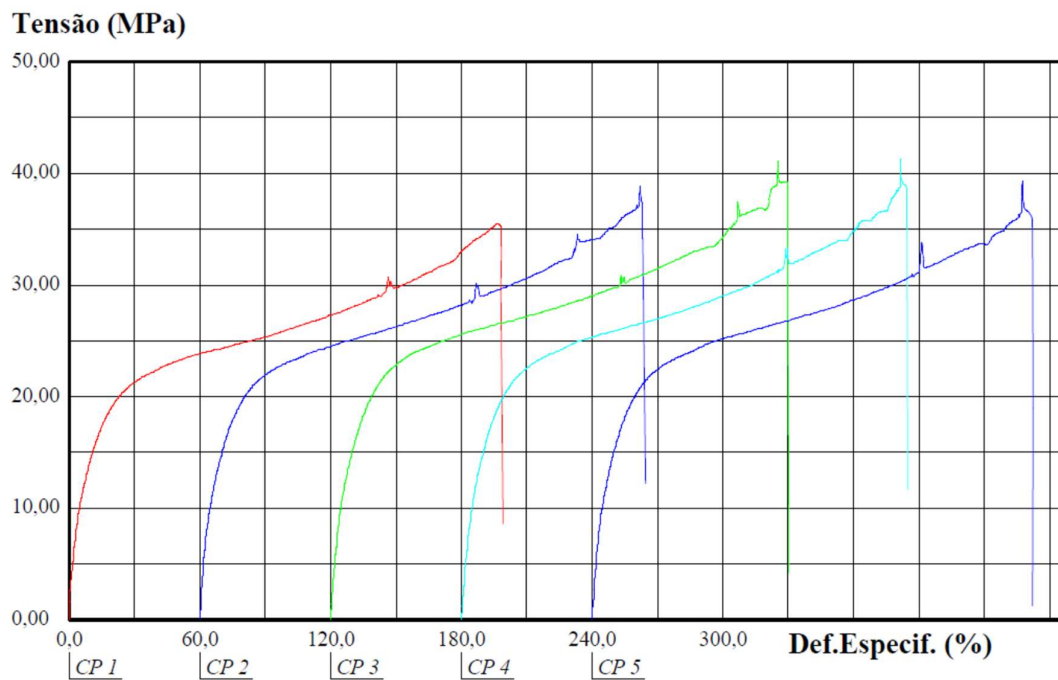


Figura 111. Resistência à tração da PA11 (1E).

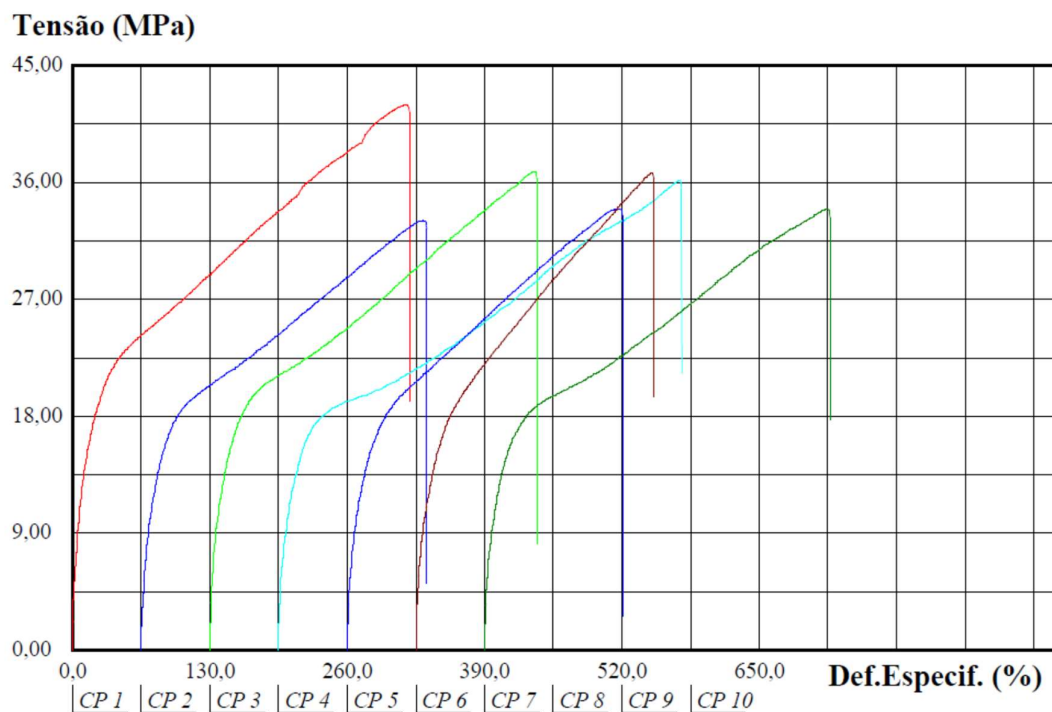


Figura 112. Resistência à tração da PA11 (2E).

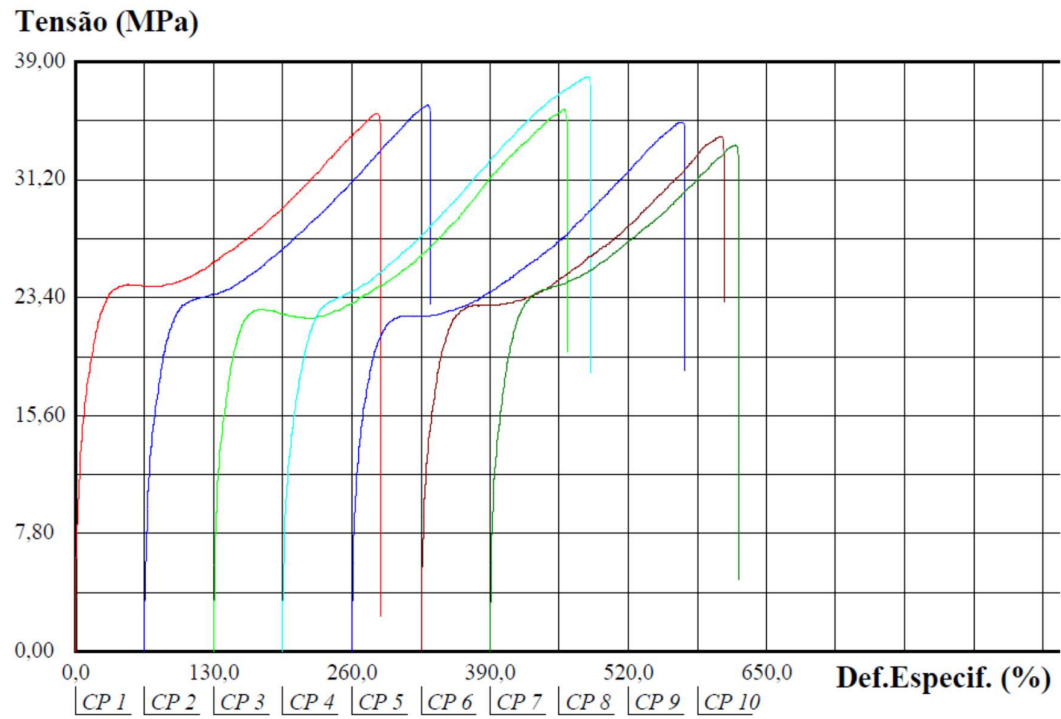


Figura 113. Resistência à tração da PA11 (3E).

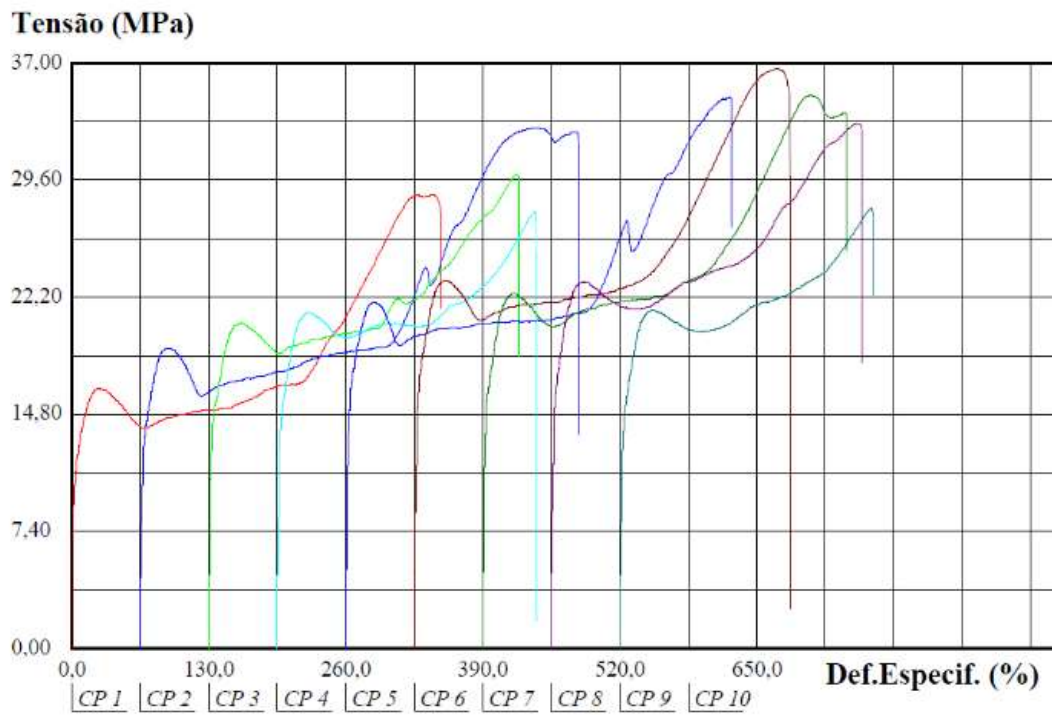


Figura 114. Resistência à tração da PA11/HNT 98/2

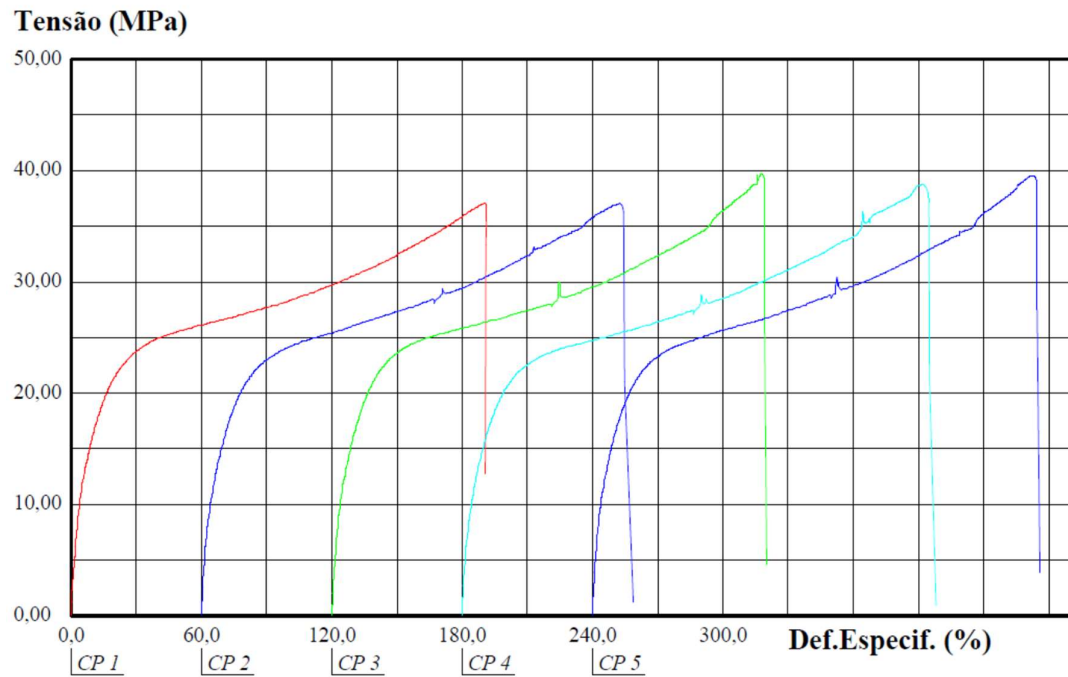


Figura 115. Resistência à tração da PA11/HNT 94/6

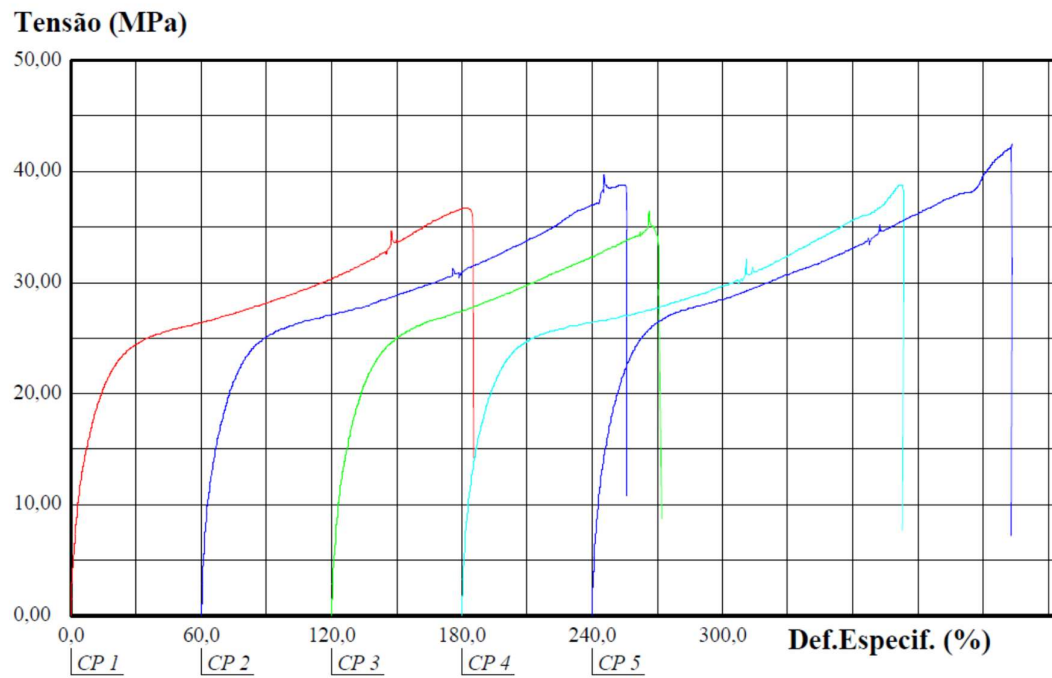


Figura 116. Resistência à tração da PA11/HNT 90/10

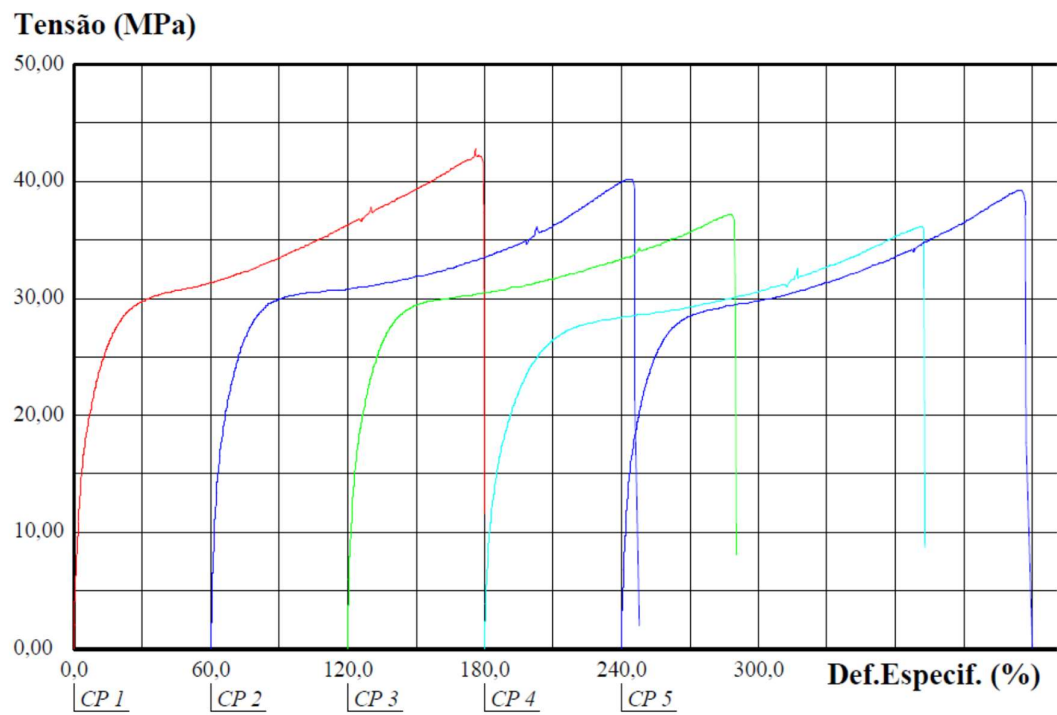


Figura 117. Resistência à tração da PA11/HNT 98/2 (2E).

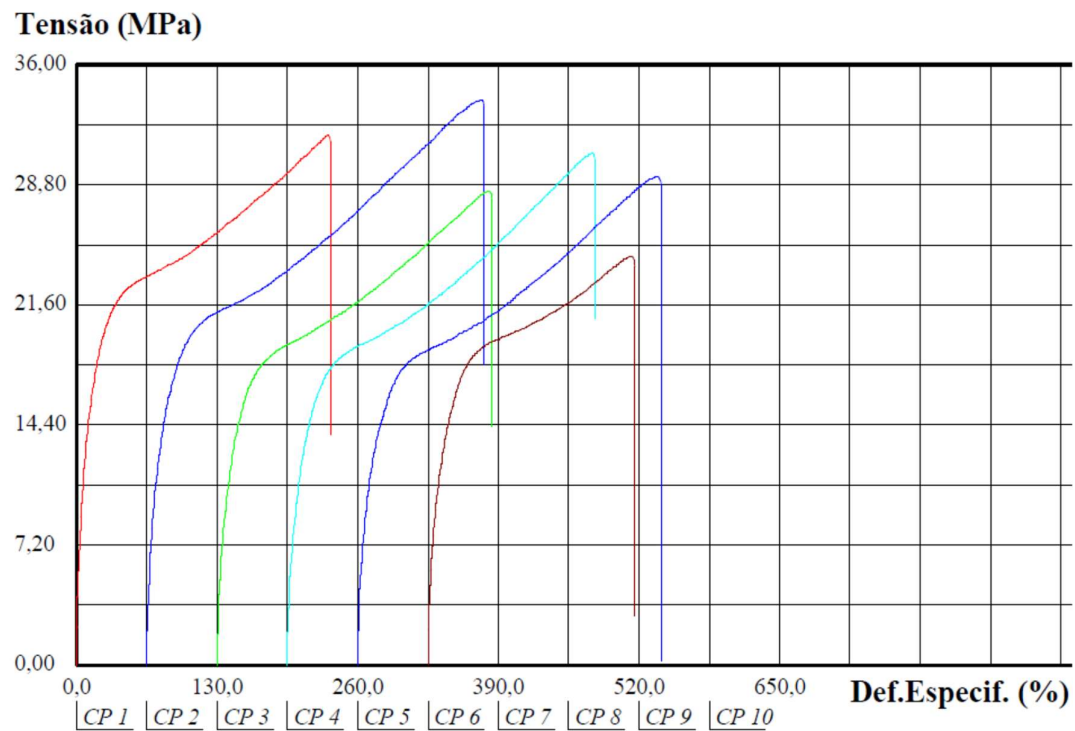


Figura 118. Resistência à tração da PA11/HNT 98/2 (3E).

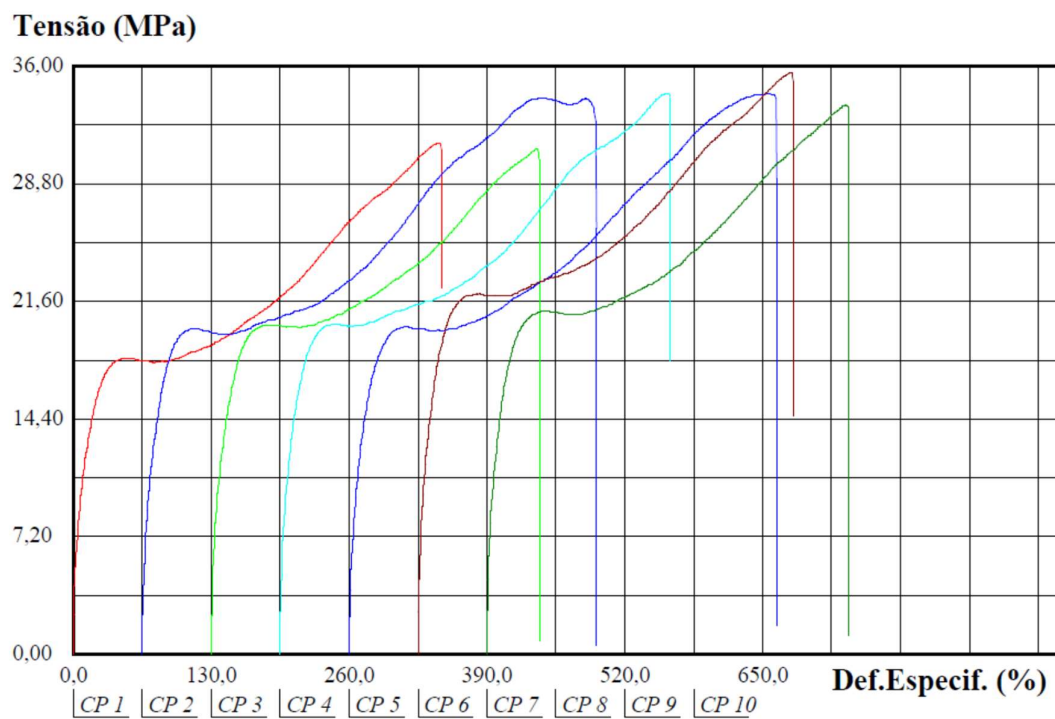


Figura 119. Resistência à tração da PA11/90HE 98/2

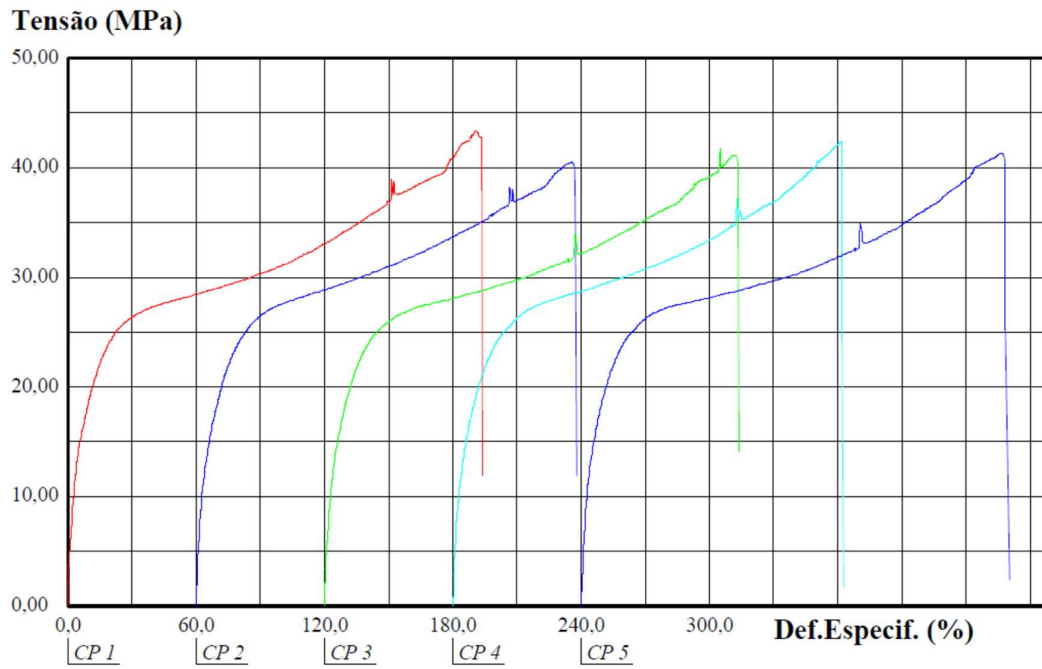


Figura 120. Resistência à tração da PA11/90HE 94/6

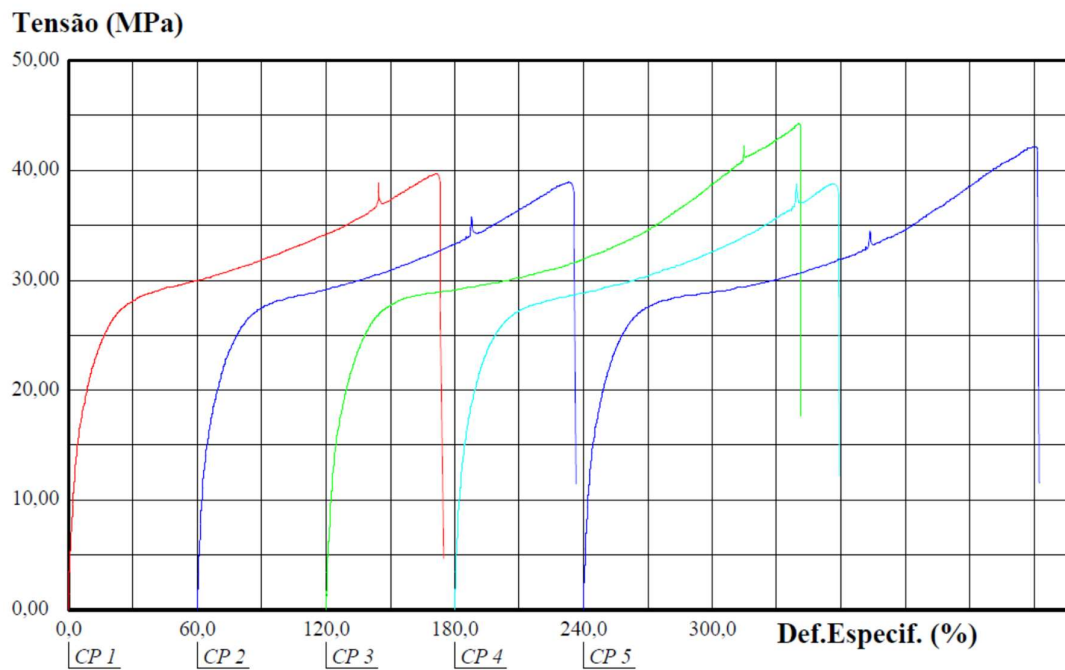


Figura 121. Resistência à tração das amostras de PA11/90HE 90/10

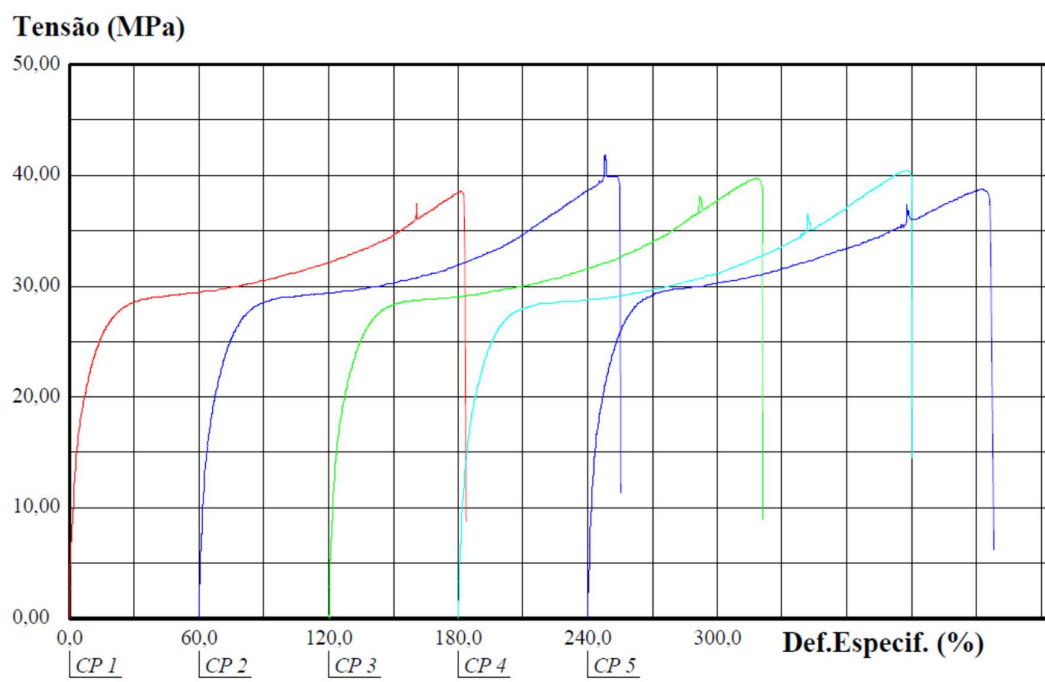


Figura 122. Resistência à tração da PA11/90HE 98/2 (2E)

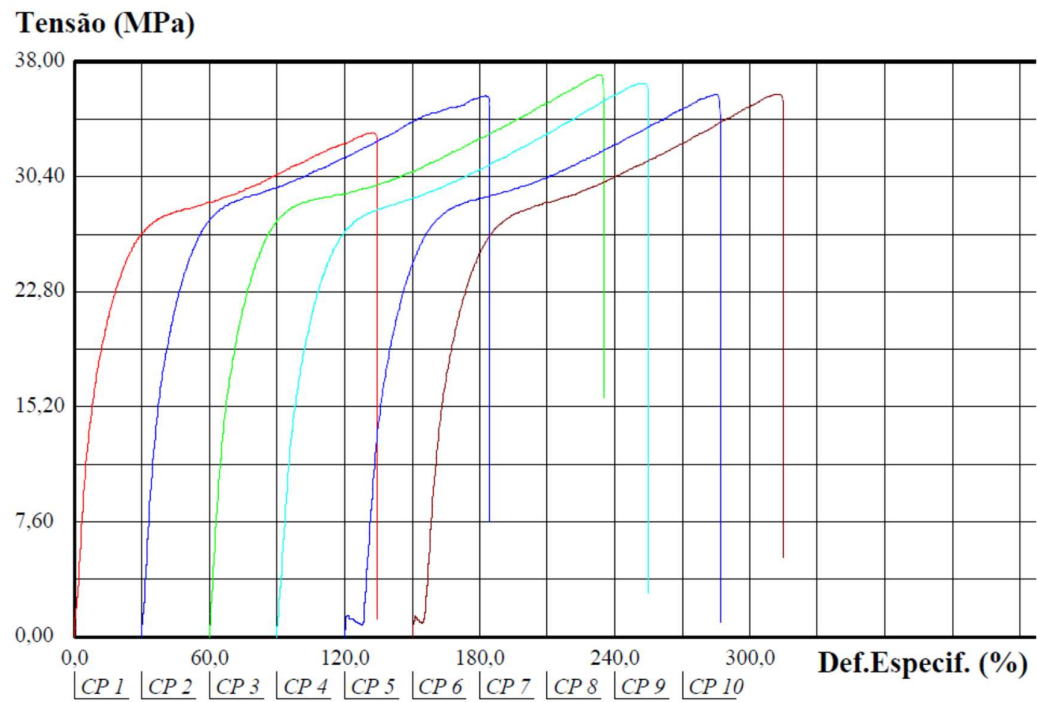


Figura 123. Resistência à tração da PA11/90HE 98/2 (3E)

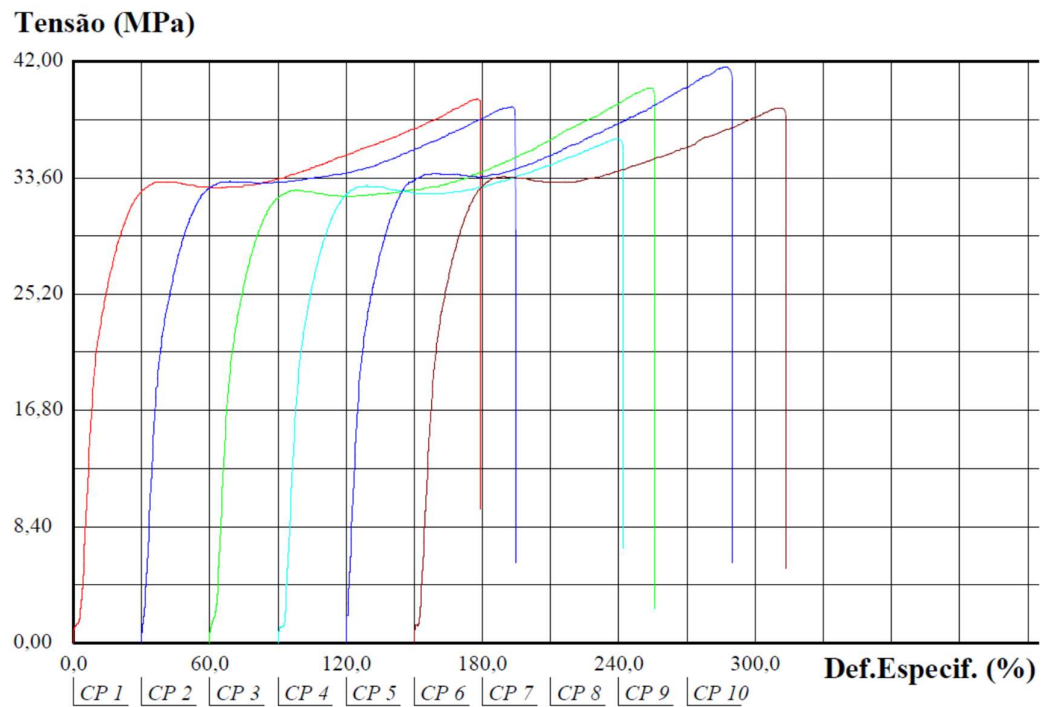


Figura 124. Resistência à tração da PA11/50HM1:1 98/2

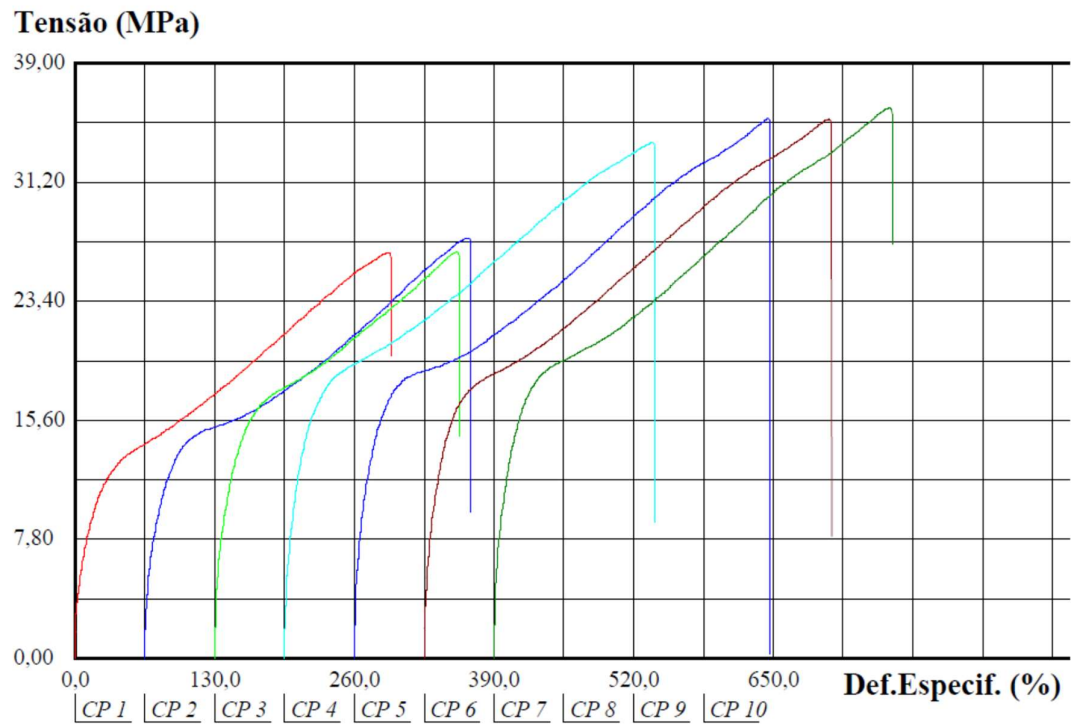


Figura 125. Resistência à tração da PA11/50HM1:1 94/6

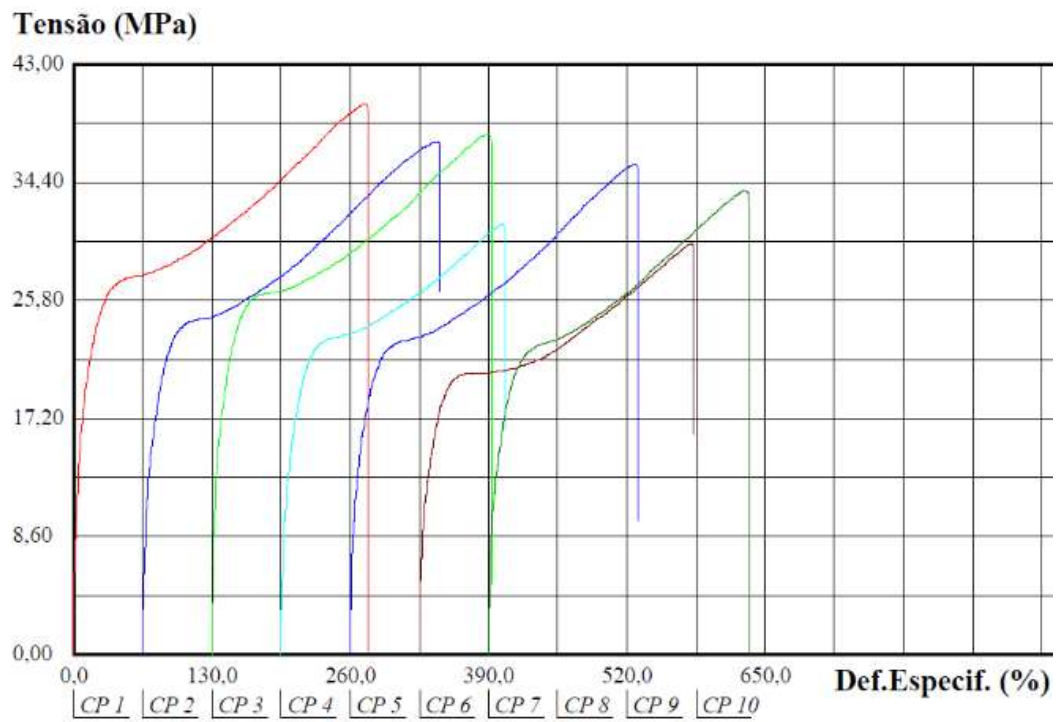


Figura 126. Resistência à tração da PA11/50HM1:1 90/10

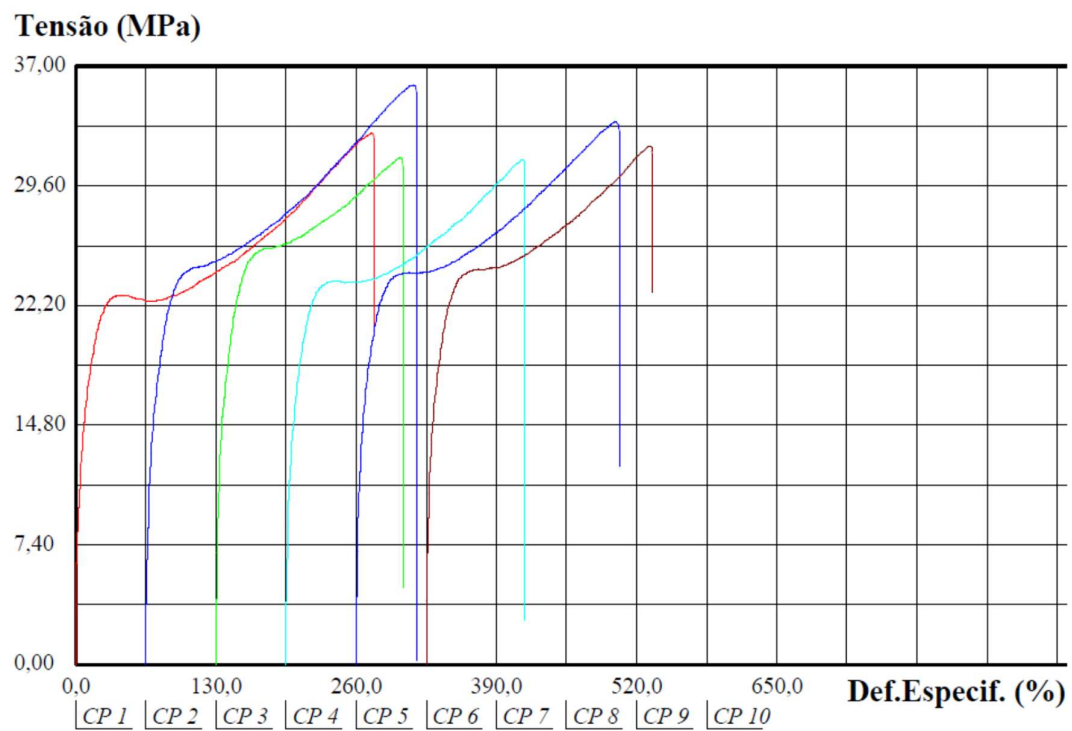


Figura 127. Resistência à tração da PA11/50HM1:1 98/2 (2E) .

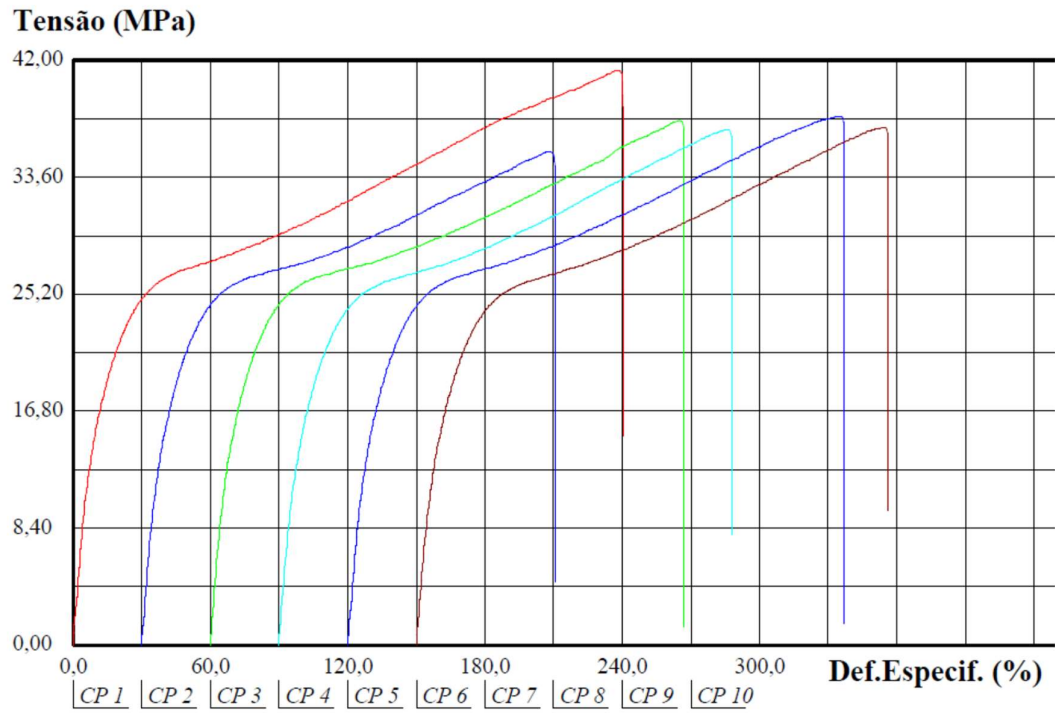
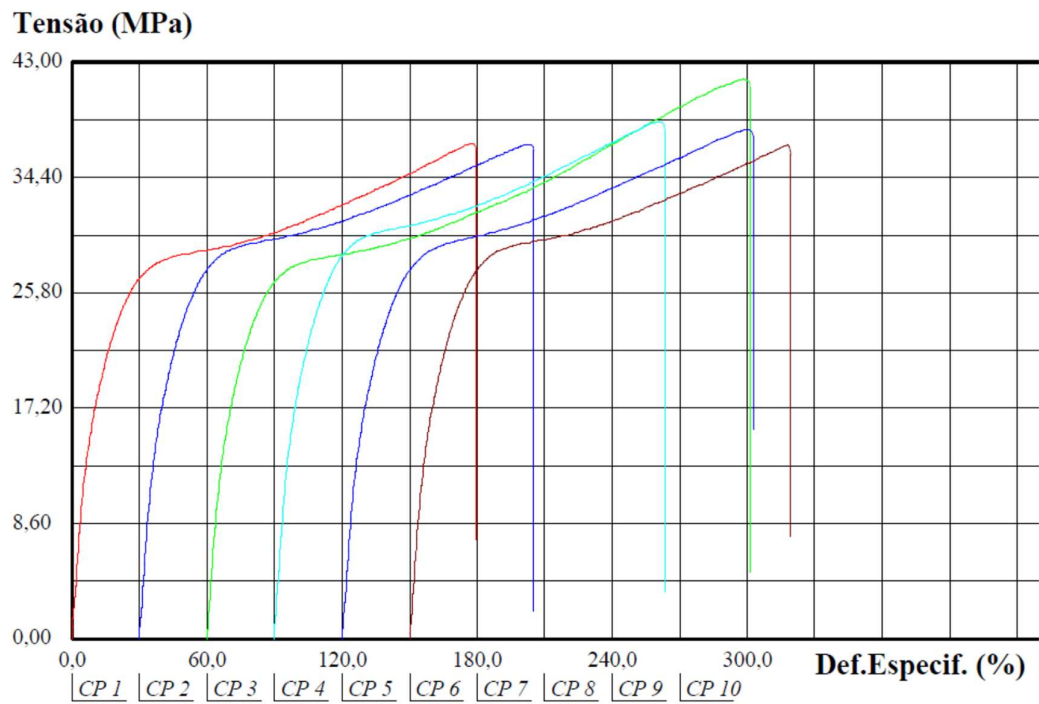


Figura 128. Resistência à tração da PA11/50HM1:1 98/2 (3E)



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
