

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Instituto de Química



Departamento de Química Inorgânica

Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES

Carolina Martins Rodrigues

**Desenvolvimento de Nanocompósitos Empregando
Nanoestruturas de Titanato em Matrizes Poliméricas**

**Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção
do título de Doutor em Ciências**

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Campinas, SP

Agosto/2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

R618d Rodrigues, Carolina Martins.
Desenvolvimento de nanocompósitos empregando
nanoestruturas de titanato em matrizes poliméricas /
Carolina Martins Rodrigues. – Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves.

Doutorado - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Nanotubo de titanato. 2. Nanofitas de titanato.
3. Borracha natural. 4. Polimetacrilato de metila. I. Alves,
Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Development of nanocomposites employing titanate nanostructures in polymer matrices

Palavras-chaves em inglês: Titanate nanotubes, Titanate nanoribbons, Natural rubber, Poly(methyl methacrylate)

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves (orientador), Adley Forti Rubira (IQ-UEM), Regina Sandra Veiga Nascimento (IQ-UFRJ), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP), Nelson Durán Caballero (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 17/08/2011

Dedico esta tese
aos meus pais, Cesmarina e Romildo,
ao meu irmão, Rafael ,
às minhas avós,
e ao meu marido, Marcelo,
pelo apoio, amor e carinho.

Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Oswaldo Luiz Alves, pela paciência e orientação.

Aos meus amigos Larissa, Leila, Odair, Amauri, Diego, Ana Paula, Andrey, Camila, Raphael, Vitor, Paulo, Zaine, Ana Carolina, Andreia, Priscyla, Rafaella, Ricardo, José Mateus, Luciana, Deleon, Felipe pelo companheirismo e discussões tanto científicas quanto de descontração.

À todos os funcionários do IQ que me ajudaram durante este trabalho, em especial aos técnicos: Rachel, Daniel, Lea, Priscila pela ajuda na obtenção dos dados apresentados nesta Tese.

Ao professor Dr. Nelson Durán e à professora Dra. Ana Paula Lemes pela colaboração nas preparações dos filmes de PMMA.

À professora Dra. Regina Sandra Veiga Nascimento e a sua aluna de doutorado Simone pela colaboração nas medidas de inflamabilidade dos nanocompósitos.

Ao professor Dr. Fernando Galembeck e à pesquisadora Dra. Márcia Rippel pela colaboração nas preparações e caracterizações dos filmes de látex.

Ao Prof. Dr. Alexandre L. R. de Oliveira e sua aluna de doutorado Camila, pela receptividade e obtenção de imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao meu marido Marcelo pelo apoio e carinho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais:

Nome: Carolina Martins Rodrigues

E-mail: quicarol2000@yahoo.com.br

Formação acadêmica:

- **Mestrado em Química**

Área: Química Inorgânica

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas - SP.

Título: Desenvolvimento de Materiais Nanoestruturados Baseados em Óxidos Mistos de Metais de Transição (Ti, Zr)

Orientador: Oswaldo Luiz Alves

Período: mar/2005 – jul/2007.

- **Bacharelado em Química**

Local: Universidade Federal de Uberlândia - UFU - Uberlândia - MG.

Período: mar/2001 - dez/2004.

Artigos publicados:

1- Rodrigues, C. M.; Ferreira, O. P.; Alves, O. L., Nanostructures of sodium titanate/zirconium oxide. J. Nanopart. Res., **12**, 2355, 2010.

2- Rodrigues, C. M.; Ferreira, O. P.; Alves, O. L., Interaction of Sodium Titanate Nanotubes with Organic Acids and Base: Chemical, Structural and Morphological Stabilities. J. Braz. Chem. Soc., **21**, 1341, 2010.

3- Viana, B. C.; Ferreira, O. P.; Souza Filho, A. G.; Rodrigues, C. M.; Moraes, S. G.; Mendes Filho, J.; Alves, O. L., Decorating Titanate Nanotubes with CeO₂ Nanoparticles, *J.Phys. Chem. C*, **113**, 20234, 2009.

Participações em congressos:

1. Rodrigues, C. M.; Lemes, A. P.; Ribeiro, S. P. S.; Veiga, R. S.; Duran, N.; Alves, O. L. "Effect of titanate nanostructure on thermal and mechanical properties of PMMA", 5th International Meeting on Developments in Materials, Processes and Applications of Emerging Technologies – MPA, 2011, Alvor - Portugal.
2. Rodrigues, C. M.; Alves, O. L., "Avaliação de 3-aminopropyltriethoxysilane interaction with titanate nanotubes", IX Encontro da SBPMat, 2010, Ouro Preto - MG.
3. Rodrigues, C. M.; Stéfani, D.; Alves, O. L., "Study of humic acid interaction with titanate nanostructures", International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies – NANOAGRI, 2010, São Pedro – SP.
4. Rodrigues, C. M.; Ferreira, O. P.; Alves, O. L., "Study of the stability of titanate nanotubes toward organic molecules" 4th International Symposium on Advanced Materials & Nanostructures – ISAMN, 2009, Santo André – SP.
5. Rodrigues, C. M.; Ferreira, O. P.; Alves, O. L., "Avaliação morfológica do fosfato de vanadila após tratamento solvotérmico" 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2009, Fortaleza - CE.
6. Rodrigues, C. M.; Ferreira, O. P.; Alves, O. L., "Obtenção de nanoestruturas de Ti_{1-x}Zr_xO₂ via Tratamento Hidrotérmico" 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2008, Águas de Lindóia - SP.

Resumo

Esta Tese visa avaliar a importância da morfologia e da composição química das nanoestruturas de titanato usando a modificação com moléculas orgânicas e desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos.

As nanoestruturas de titanato de sódio foram obtidas via tratamento hidrotérmico em solução de hidróxido de sódio 10 mol L^{-1} em 150 e 180°C . De acordo com as caracterizações físico-químicas foi observada a formação de nanotubos de titanato de sódio quando o tratamento hidrotérmico foi realizado a 150°C . No caso do tratamento feito a 180°C foi verificada a formação de nanofitas de titanato de sódio. Os nanotubos de titanato protonados foram obtidos via processo de troca iônica dos nanotubos de titanato de sódio em solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Uma vez obtidas às nanoestruturas de titanato, estas foram submetidas à etapa de modificação com moléculas orgânicas. Essa etapa de modificação consistiu na dispersão destas nanoestruturas em soluções de ácido oléico (OAC) e de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Nesta etapa foi verificado que os nanotubos apresentaram maior adsorção/ligação das moléculas orgânicas, o que pode ser relacionado à sua maior área superficial. Em relação à composição química foi observado que os nanotubos de titanato de sódio adsorveram/ligaram maior quantidade de CTAB, o que pode ser indicativo da maior quantidade de grupos OH presentes na superfície dos nanotubos de titanato de sódio, o que poderia resultar em um potencial zeta mais negativo, gerando uma maior interação eletrostática entre os nanotubos e o CTAB.

Por último, as nanoestruturas de titanato foram incorporadas em filmes de poli (metacrilato de metila) (PMMA) e borracha natural pelo método de evaporação de solvente. Para o caso do PMMA, as nanofitas resultaram em maior estabilidade termo-oxidativa, e os nanotubos protonados resultaram em melhores propriedades mecânicas. Em ambos os casos, as nanoestruturas foram observadas na forma de aglomerados na matriz. O uso de nanoestruturas modificadas nos filmes de PMMA

resultou em melhor dispersão e também na melhoria das propriedades mecânicas. Para os nanocompósitos de borracha, os nanotubos de titanato de sódio foram os que apresentaram melhor dispersão e aumento discreto nas propriedades mecânicas.

Abstract

The aim of this thesis was to evaluate the importance of the morphology and chemical composition of titanate nanostructures using the modification with organic molecules and the development of polymeric nanocomposite.

The sodium titanate nanostructures were obtained via hydrothermal treatment in a solution of 10 mol L^{-1} sodium hydroxide at 150 and 180°C. According to the physical-chemical characterizations, it was observed the formation of sodium titanate nanotubes when the hydrothermal treatment was performed at 150°C. In the case of treatment given to 180°C, the formation of sodium titanate nanoribbons was observed. Protonated titanate nanotubes were obtained by ion exchange process of sodium titanate nanotubes in 0.1 mol L^{-1} hydrochloric acid solution.

Once obtained the titanate nanostructures, they were subjected to phase modification with organic molecules. This step of modification was performed dispersing the nanostructures in solutions of oleic acid (OAC) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). At this stage it was found that the nanotubes had a higher adsorption/bonding of organic molecules, which may be related to their larger surface area. Regarding the chemical composition, it was observed that the sodium titanate nanotubes adsorbed/bonding contain the highest amount of CTAB, which can be related to the greater amount of OH groups adsorbed on the surface of sodium titanate nanotubes, which could result in a more negative zeta potential, producing a greater electrostatic interaction between the nanotubes and CTAB.

Finally, the titanate nanostructures were embedded in films of poly (methyl methacrylate) (PMMA) and also films of natural rubber by the casting method. For the case of PMMA, the nanoribbons resulted in a greater thermo-oxidative stability, and protonated nanotubes resulted in better mechanical properties. In both cases, the nanostructures were observed in the form of clusters in the matrix. The modified nanostructures embedded in the film of PMMA dispersed better and the

mechanical properties were improved. For the rubber nanocomposites, the sodium titanate nanotubes showed greater dispersion and resulted in a slight increase in mechanical properties.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	XVII
LISTA DE TABELAS	XX
ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XXI
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. NANOESTRUTURAS INORGÂNICAS	1
1.2. NANOESTRUTURAS DE TITANATO	2
1.2.1. <i>Propriedades das Nanoestruturas de Titanato</i>	6
1.2.2. <i>Aplicações das Nanoestruturas de Titanato</i>	9
1.3. NANOCOMPÓSITOS	15
2. OBJETIVOS	18
3. PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1. PREPARAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TITANATO	19
3.1.1. <i>Preparação dos Nanotubos de titanato de sódio (NaN₂TTi)</i>	19
3.1.2. <i>Preparação dos Nanotubos de titanato protonado (HN₂TTi)</i>	19
3.1.3. <i>Preparação das Nanofitas de titanato de sódio (NaN₂FTi)</i>	19
3.2. MODIFICAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TITANATO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS.....	20
3.3. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS COM NANOESTRUTURAS DE TITANATO	20
3.3.1. <i>Preparação dos Nanocompósitos em matriz de PMMA</i>	20
3.3.2. <i>Preparação dos Nanocompósitos em matriz de borracha natural</i>	21
3.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICOS.....	22
3.4.1. <i>Difratometria de Raios X</i>	22
3.4.2. <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	22
3.4.3. <i>Análise Elementar</i>	22
3.4.4. <i>Área Superficial Específica (BET)</i>	22
3.4.5. <i>Potencial Zeta</i>	23
3.4.6. <i>Microtomografia de Raios X</i>	23
3.4.7. <i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS)</i>	24
3.4.8. <i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	25
3.4.9. <i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	25

3.4.10.	<i>Análise Térmica</i>	26
3.4.10.1.	<i>Análise Termogravimétrica</i>	26
3.4.10.2.	<i>Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) por DSC</i>	26
3.4.11.	<i>Medida de Ângulo de contato</i>	26
3.4.12.	<i>Ensaio Mecânico</i>	27
3.4.13.	<i>Ensaio de inflamabilidade</i>	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1.	PREPARAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TITANATO	28
4.2.	MODIFICAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE TITANATO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS	33
4.3.	NANOCOMPÓSITOS COM NANOESTRUTURAS DE TITANATO	43
4.3.1.	<i>Nanocompósitos de PMMA com Nanoestruturas de Titanato</i>	43
4.3.1.1.	<i>Nanocompósitos de PMMA com Nanotubos de Titanato de Sódio</i>	44
4.3.1.2.	<i>Nanocompósitos de PMMA com Nanotubos de Titanato Protonado</i>	57
4.3.1.3.	<i>Preparação de Nanocompósitos de PMMA e Nanofitas de Titanato de Sódio</i>	65
4.3.2.	<i>Nanocompósitos de borracha natural com Nanoestruturas de Titanato</i>	73
5.	CONCLUSÕES	85
5.1.	CONCLUSÃO GERAL:	85
5.2.	CONCLUSÕES ESPECÍFICAS	85
5.2.1.	<i>Obtenção de nanoestruturas de titanato com morfologias diferentes e com composição química variável</i>	85
5.2.2.	<i>O efeito da morfologia e da composição química das nanoestruturas de titanato nos produtos obtidos pelo processo de modificação com moléculas orgânicas</i>	85
5.2.3.	<i>O efeito da morfologia e da composição química das nanoestruturas nas características finais dos nanocompósitos poliméricos</i>	86
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESQUEMA DOS CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NOS ENSAIOS MECÂNICOS: (A) NANOCOMPÓSITOS DE PMMA E (B) NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA.	27
FIGURA 2: XRD DAS AMOSTRAS NANTTI, HNNTTI E NANFTI. O <i>INSET</i> MOSTRA OS ESPECTROS EDS DAS AMOSTRAS NANTTI E HNNTTI.	29
FIGURA 3: ESPECTROS FTIR EM PASTILHA DE KBR DAS AMOSTRAS NANTTI, HNNTTI E NANFTI.	30
FIGURA 4: IMAGENS DE TEM DAS AMOSTRAS: (A) NANTTI E (B) NANFTI.	31
FIGURA 5: FÓRMULA ESTRUTURAL: (A) OAC E (B) CTAB.....	34
FIGURA 6: (A) XRD E (B) FTIR DAS NANOESTRUTURAS DE TITANATO ANTES E APÓS A MODIFICAÇÃO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS.	35
FIGURA 7: TGA DAS NANOESTRUTURAS APÓS A MODIFICAÇÃO COM: (A) OAC, (B) CTAB E (C) MOLÉCULAS ORGÂNICAS.	37
FIGURA 8: POTENCIAL ZETA DAS NANOESTRUTURAS ANTES DA MODIFICAÇÃO.	40
FIGURA 9: IMAGENS DE TEM DAS NANOESTRUTURAS APÓS MODIFICAÇÃO: (A) NANTTI_CTAB (B) NANTTI_OAC, (C) HNNTTI_CTAB (D) HNNTTI_OAC, (E) NANFTI_CTAB, (F) NANFTI_OAC.....	42
FIGURA 10: FÓRMULA ESTRUTURAL DO POLI (METACRILATO DE METILA).	43
FIGURA 11: FOTOGRAFIA DOS FILMES DE PMMA PURO (0,00 %) E DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/NANTTI PRODUZIDOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANTTI.	45
FIGURA 12: IMAGENS DE SEM DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DOS FILMES DE PMMA COM NANTTI: (A) 0; (B) 0,50 %, (C) 2,00 % E (D) 6,00 %.	46
FIGURA 13: MICROTOMOGRAFIAS DE RAIOS X DOS FILMES DE PMMA: (A) COM 1,00 % NANTTI, (B) PURO E (C) SEÇÃO TRANSVERSAL DO NANOCOMPÓSITO.....	47
FIGURA 14: FOTOGRAFIA DOS FILMES DE PMMA COM NANTTI MODIFICADOS COM OAC E CTAB, PRODUZIDOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANTTI MODIFICADOS.	48
FIGURA 15: IMAGENS DE SEM DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DOS FILMES DE PMMA COM: (A) 0,50 % NANTTI_OAC; (B) 2,00 % NANTTI_OAC, (C) 0,50 % NANTTI_CTAB E (D) 2,00 % NANTTI_CTAB.....	49
FIGURA 16: IMAGENS DE TEM OBTIDAS DE CORTES ULTRAFINOS DOS FILMES DE PMMA COM: (A) 0,50 % NANTTI; (B) 0,50 % NANTTI_OAC E (C) 0,50 % NANTTI_CTAB.	50
FIGURA 17: TGA EM ATMOSFERA INERTE (NITROGÊNIO) DOS FILMES DE PMMA COM: (A) NANTTI NÃO MODIFICADOS E (B) NANTTI MODIFICADOS.....	51
FIGURA 18: TGA EM ATMOSFERA OXIDANTE (AR SINTÉTICO) DOS FILMES DE PMMA COM: (A) NANTTI NÃO MODIFICADOS E (B) NANTTI MODIFICADOS.....	52
FIGURA 19: CURVAS DE DSC DOS FILMES DE PMMA COM 0,50 % NANTTI MODIFICADOS E NÃO MODIFICADO DO SEGUNDO AQUECIMENTO.....	54

FIGURA 20: (A) CURVA DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO (DEMONSTRATIVA) OBTIDA PELO ENSAIO DE TRAÇÃO DOS FILMES DE PMMA COM 0,50% DE NANTTI E NANTTI_CTAB. VALORES MÉDIOS DE: (B) MÓDULOS DE ELASTICIDADE E (C) TENSÃO NA FORÇA MÁXIMA DOS NANOCOMPÓSITOS.	55
FIGURA 21: FOTOGRAFIA DOS FILMES DE PMMA COM HNTTI NÃO MODIFICADO E MODIFICADO PRODUZIDOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE HNTTI.	57
FIGURA 22: IMAGENS DE SEM DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DOS FILMES DE PMMA COM: (A) 0,50 % HNTTI; (B) 0,50 % HNTTI_OAC, (C) 0,50 % HNTTI_CTAB, (D) 2,00 % HNTTI, (E) 2,00 % HNTTI_OAC E (F) 2,00 % HNTTI_CTAB.	58
FIGURA 23: MICROTOMOGRÁFIAS DE RAIOS X DOS FILMES DE PMMA: (A) COM 1,00 % HNTTI, (B) PURO E (C) SEÇÃO TRANSVERSAL DO NANOCOMPÓSITO.	59
FIGURA 24: IMAGENS DE TEM OBTIDAS DE CORTES ULTRAFINOS DOS FILMES DE PMMA COM: (A) 0,50 % HNTTI; (B) 0,50 % HNTTI_OAC E (C) 0,50 % HNTTI_CTAB.	60
FIGURA 25: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DOS FILMES DE PMMA COM HNTTI: (A) EM ATMOSFERA INERTE E (B) EM ATMOSFERA OXIDANTE.	61
FIGURA 26: CURVAS DE DSC DOS FILMES DE PMMA COM 0,50 % HNTTI MODIFICADOS E NÃO MODIFICADO DO SEGUNDO AQUECIMENTO.	62
FIGURA 27: (A) CURVA DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO (DEMONSTRATIVA) OBTIDA PELO ENSAIO DE TRAÇÃO DOS FILMES DE PMMA COM 0,50% DE HNTTI E HNTTI_CTAB. VALORES MÉDIOS DE: (B) MÓDULOS DE ELASTICIDADE E (C) TENSÃO NA FORÇA MÁXIMA DOS NANOCOMPÓSITOS.	63
FIGURA 28: FOTOGRAFIA DOS FILMES DE PMMA COM NANFTI NÃO MODIFICADA E MODIFICADA PRODUZIDOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANFTI.	65
FIGURA 29: IMAGENS DE SEM DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DOS FILMES DE PMMA COM: (A) 0,50 % NANFTI, (B) 2,00 % NANFTI, (C) 0,50 % NANFTI_CTAB E (D) 2,00 % NANFTI_CTAB.	66
FIGURA 30: MICROTOMOGRÁFIAS DE RAIOS X DOS FILMES DE PMMA: (A) COM 1,00 % NANFTI, (B) PURO E (C) SEÇÃO TRANSVERSAL.	67
FIGURA 31: IMAGENS DE TEM OBTIDAS DE CORTES ULTRAFINOS DOS FILMES DE PMMA COM: (A) 0,50 % NANFTI; (B) 0,50 % NANFTI_CTAB.	68
FIGURA 32: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DOS FILMES DE PMMA COM NANFTI: (A) EM ATMOSFERA INERTE E (B) EM ATMOSFERA OXIDANTE.	69
FIGURA 33: CURVAS DE DSC DOS FILMES DE PMMA COM 0,50 % NANFTI MODIFICADOS E NÃO MODIFICADO DO SEGUNDO AQUECIMENTO.	70
FIGURA 34: (A) CURVAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO (DEMONSTRATIVA) OBTIDA PELO ENSAIO DE TRAÇÃO DOS FILMES DE PMMA COM 0,50% DE NANFTI E NANFTI_CTAB. VALORES MÉDIOS DE: (B) MÓDULOS DE ELASTICIDADE E (C) TENSÃO NA FORÇA MÁXIMA DOS NANOCOMPÓSITOS.	71
FIGURA 35: FÓRMULA ESTRUTURAL DO POLI-ISOPRENO.	73
FIGURA 36: FOTOGRAFIA DOS FILMES DE BORRACHA COM 1,00 % DE NANOESTRUTURAS DE TITANATO: (A) BORRACHA PURA, (B) NANTTI, (C) NANFTI E (D) HNTTI.	75

FIGURA 37: IMAGENS DE SEM DA SUPERFÍCIE DOS FILMES DE BORRACHA COM 1,00 % DE NANOESTRUTURAS DE TITANATO: (A) NANTTi, (B) NANFTi, (C) HNNTTi (SUPERFÍCIE EM CONTATO COM A FORMA) E (D) HNNTTi (SUPERFÍCIE EM CONTATO COM O AR).	76
FIGURA 38: IMAGENS DE AFM DE CONTATO PERIÓDICO (TOPOGRAFIA) E DE CONTRASTE DE FASE DO CORTE DO FILME DE BORRACHA COM 1,00 % DE HNNTTi. AS REGIÕES CLARAS E ESCURAS NA IMAGEM DE CONTRASTE DE FASE CORRESPONDEM A DOMÍNIOS MAIS DUROS E MOLES, RESPECTIVAMENTE.	78
FIGURA 39: IMAGENS DE AFM (TOPOGRAFIA) E DE EFM DO CORTE DO FILME DE BORRACHA COM AS NANOESTRUTURAS DE TITANATO (REGIÃO BORRACHOSA).	79
FIGURA 40: IMAGENS DE AFM (TOPOGRAFIA) E DE EFM DO CORTE DO FILME DE BORRACHA COM AS NANOESTRUTURAS DE TITANATO (REGIÃO BRANCA).	80
FIGURA 41: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DOS FILMES DE BORRACHA COM 1,00 % NANOESTRUTURAS DE TITANATO: (A) EM ATMOSFERA INERTE E (B) EM ATMOSFERA OXIDANTE.....	81
FIGURA 42: CURVAS DE DSC DOS FILMES DE BORRACHA COM AS NANOESTRUTURAS DE TITANATO DO SEGUNDO AQUECIMENTO.	83
FIGURA 43: CURVA DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO (DEMONSTRATIVA) DOS NANOCOMPÓSITOS.....	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS DO SKYSCAN 1074 PORTABLE MICRO-CT SCANNER.	23
TABELA 2: VALORES DAS MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL DAS NANOESTRUTURAS DE TITANATO.	32
TABELA 3: VALORES DA T_g E DE ÂNGULO DE CONTATO DOS FILMES DE PMMA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOTUBO.	54
TABELA 4: VALORES DA T_g E DE ÂNGULO DE CONTATO DOS FILMES DE PMMA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOTUBO.	62
TABELA 5: VALORES DA T_g E DE ÂNGULO DE CONTATO DOS FILMES DE PMMA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFITAS.	70
TABELA 6: VALORES DE ÍNDICE LIMITE DE OXIGÊNIO OBTIDOS PARA O POLÍMERO PURO E OS NANOCOMPÓSITOS.	73
TABELA 7: VALORES DA T_g OBTIDOS POR DSC DOS FILMES DE BORRACHA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOESTRUTURAS.	83
TABELA 8: TENSÃO NA FORÇA MÁXIMA, ALONGAMENTO MÁXIMO E MÓDULO DE ELASTICIDADE DOS FILMES PREPARADOS DE BORRACHA COM NANOESTRUTURAS DE TITANATO.	84

Abreviaturas, siglas e símbolos

λ = comprimento de onda

2θ = dobro do ângulo definido por raios X difratados por planos cristalinos

cm^{-1} = número de onda

eV = elétron volt

JCPDS = sigla de joint committee on powder diffraction standards

$K\alpha$ = linha de emissão de radiação monocromática na região de raios X

u.a. = unidades arbitrárias

% = porcentagem

PA = para análise

FTIR = infravermelho com transformada de Fourier

DRX = difratograma de raios X

DTA = análise termodiferencial

TGA = análise termogravimétrica

DSC = calorimetria de varredura diferencial

EDS = espectroscopia de dispersão de raios X

SEM = microscopia eletrônica de varredura

TEM = microscopia eletrônica de transmissão

AFM = microscopia de força atômica

EFM = microscopia de varredura de força elétrica

NaNNTi = nanotubo de titanato de sódio

HNNTi = nanotubo de titanato protonado

NaNFTi = nanofita de titanato de sódio

OAC = ácido oléico

CTAB = brometo de cetiltrimetilamônio

PMMA = polimetacrilato de metila

1. Introdução

1.1. *Nanoestruturas inorgânicas*

A nanotecnologia envolve o estudo de materiais com pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica. O grande interesse em se trabalhar em escala nanométrica se deve ao fato dela representar um estágio intermediário entre a escala dos átomos e moléculas e a da matéria condensada (sólidos estendidos). Nesta escala, o comportamento da matéria pode não seguir as leis clássicas e, como consequência, as propriedades químicas, físicas, mecânicas e biológicas, podem ser diferentes e/ou intensificadas quando comparadas às dos respectivos sólidos estendidos.

Além do tamanho das partículas, a morfologia das mesmas também pode influenciar nas propriedades finais dos materiais. Desta forma, os métodos de preparação de nanopartículas buscam obter o controle do tamanho e da morfologia¹. Na literatura encontram-se nanopartículas de diversos compostos com as mais diferentes morfologias, como nanotriângulos, nanocubos, nanofitas, nanofios, nanobastões, nanoprismas, nanotubos, entre outros.

O interesse por nanopartículas com morfologia unidimensional ocorreu a partir da determinação da estrutura dos nanotubos de carbono por Iijima², a qual promoveu uma quebra de paradigma na pesquisa relacionada à química e física do estado sólido.

Do ponto de vista estrutural, os nanotubos de carbono têm sua origem no grafite (lamelar), pois o enrolamento de uma lamela de poucos nanômetros levaria à formação de um nanotubo. Diversos compostos inorgânicos lamelares possuem estruturas comparáveis à estrutura do grafite como, por exemplo, os dicalcogenetos metálicos (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2). Desta forma, tais compostos lamelares também poderiam ser utilizados como precursores de nanotubos inorgânicos. A partir desta perspectiva, o grupo do professor Tenne³

em 1992 demonstrou a obtenção de fulerenos e nanotubos inorgânicos de WS_2 e posteriormente a obtenção de nanotubos de MoS_2 ⁴.

Após a obtenção destes nanotubos de dicalcogenetos metálicos, surge na literatura a preparação de nanotubos de diversos óxidos de metais de transição, como TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 e V_2O_5 , os quais têm sido preparados empregando diferentes metodologias⁵.

Materiais em nanoescala com morfologias tais como tubos, fios, bastões, fibras, entre outras, têm despertado grande interesse devido à sua importância em pesquisas de base científica e aplicações de grande potencial tecnológico. Acredita-se que materiais com estas características possam vir a ter um papel importante como interconectores e partes funcionais na fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos em nanoescala.

1.2. Nanoestruturas de titanato

O óxido e a forma metálica do titânio, face às suas propriedades de tenacidade, leveza, resistência à corrosão, opacidade, inércia química e baixa toxicidade, elevado ponto de fusão, brancura, alto índice de refração e alta capacidade de dispersão, possuem diversificado campo de utilização.

Dentre os compostos de titânio o dióxido de titânio é o mais utilizado na indústria. Por causa de sua extrema brancura e elevada reflectância, encontra grande uso como pigmento na fabricação de tintas, esmaltes, papel, borracha, têxteis, plásticos, cerâmicas e cosméticos. No caso do dióxido de titânio rutilo, ele é também empregado na confecção de pedras preciosas artificiais que imitam o diamante.

Nas últimas décadas têm surgido muitos trabalhos envolvendo sínteses, propriedades, modificações e aplicações de nanoestruturas baseados em óxido de titânio, tais como, nanopartículas esféricas, nanotubos, nanofitas, nanofios e nanobastões.

As nanoestruturas unidimensionais (nanotubos, nanofitas, nanofios e nanobastões) de óxido de titânio possuem propriedades comparáveis às das nanopartículas esféricas de titânia, porém, as nanoestruturas unidimensionais possuem elevada razão superfície/volume⁶.

Muitos métodos têm sido propostos para a obtenção de nanoestruturas unidimensionais de óxido de titânio, como por exemplo, o método hidrotérmico⁷, sol-gel⁸, *template*⁹ e sínteses eletroquímicas¹⁰. Porém, para a obtenção de nanoestruturas unidimensionais monocristalinas, a síntese hidrotérmica tem se mostrado o método mais eficiente.

Dentre estas nanoestruturas de óxido de titânio, as nanoestruturas obtidas pelo método hidrotérmico têm atraído bastante atenção devido, primeiramente, à combinação única de suas propriedades físicas e químicas (alta área superficial específica, eficiente processo de troca iônica e condutividade eletrônica¹¹), o que aponta para uma variedade de possíveis aplicações e, por último, ao fato do procedimento de preparação ser relativamente simples quando comparado aos demais processos de obtenção de nanoestruturas unidimensionais.

Kasuga e col.⁷ descreveram, pela primeira vez, a preparação de nanotubos de óxido de titânio, sem o uso de *templates*, através do tratamento hidrotérmico de TiO₂ amorfo com solução concentrada de hidróxido de sódio (10 mol L⁻¹) em uma autoclave utilizando temperaturas na faixa de 110 – 150°C, seguido de lavagem com água e de HCl 0,1 mol L⁻¹. Através deste tratamento hidrotérmico, o TiO₂ de partida pode ser convertido em nanotubos de paredes múltiplas com diâmetro externo cerca de 8 nm e comprimento superior a 100 nm, com eficiência próxima de 100 %. Entretanto, um grande debate tem sido estabelecido na literatura a respeito do mecanismo de formação, composição e estrutura atômica dos nanotubos obtidos por este método¹².

As nanoestruturas de titanato obtidas pelo tratamento hidrotérmico possuem um padrão de difração cristalino com picos bastante largos e sobrepostos. Devido a estas características a determinação da estrutura cristalina dos nanotubos de titanato permanece incompleta devido a diversas dificuldades. Primeiro, não só existe um número grande de polimorfos para o TiO₂ (anatásio,

rutilo e bruquita) como também para os polititanatos, $H_{2m}Na_{2m-x}Ti_nO_{2n+m}$, os quais poderiam ser atribuídos aos picos de difração de raios X. Segundo, o tamanho pequeno dos cristais leva a baixos valores da área de coerência, resultando no alargamento das reflexões nos difratogramas de raios X. Terceiro, o enrolamento ao longo de um determinado eixo cristalográfico durante a formação dos nanotubos pode resultar em alargamento dos picos de um dado índice de Miller, trazendo dificuldades para a interpretação e atribuições dos picos¹³. Por conseguinte, todos estes fatores resultam em um grande debate na literatura sobre a estrutura cristalina exata dos nanotubos de titanato obtidos por tratamento hidrotérmico.

Kasuga e col.⁷ propuseram que a estrutura e composição dos nanotubos formados seria TiO_2 anatásio, sendo esta também considerada por outros pesquisadores^{12a}.

Chen e col.^{12e}, baseados em resultados de difração de elétrons e microscopia eletrônica de alta resolução propuseram que as paredes do tubo teriam a composição e estrutura do $H_2Ti_3O_7$.

Outros trabalhos na literatura atribuem aos nanotubos a estrutura do trititanato de sódio, onde o teor de sódio pode variar em função do processo de lavagem, portanto, a estrutura e a composição química destes nanotubos seria do tipo $Na_{2-x}H_xTi_3O_7$ ¹⁴.

Yang e col.¹⁵ propuseram que os nanotubos teriam a estrutura e composição do $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$ baseado em estudos de quantidade de sódio dos nanotubos de titanato em valores de pH diferentes durante o processo de lavagem.

Ma e col.¹⁶, por resultados obtidos por espectroscopia Raman, difratometria de raios X, espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS) e dados de difração de elétrons, sugeriram que a estrutura do tipo lepitocrocita, $H_{0,7}Ti_{1,825}\square_{0,175}O_4 \cdot nH_2O$ (\square vacância), poderia estar misturada com os nanotubos de titanato.

Desde a descoberta da transformação de TiO_2 em nanotubos de titanato diversos pesquisadores também têm investigado o mecanismo de formação destas nanoestruturas pela combinação de métodos teóricos e experimentais.

Alguns pesquisadores assumem que a morfologia tubular é formada durante o processo de lavagem com ácido^{7, 17}. Todavia, Zhang e col.¹⁸ demonstraram que nanotubos de titanato de sódio eram obtidos após a lavagem com etanol ou acetona. Desta maneira, os nanotubos eram efetivamente formados durante a reação do TiO₂ com a solução aquosa de NaOH.

De maneira geral, a reação se processa através de várias etapas e durante o tratamento com a solução de NaOH concentrado, algumas das ligações Ti-O-Ti seriam quebradas, formando um produto intermediário contendo Ti-O-Na e Ti-O-H, levando, em seguida, à formação de fragmentos lamelares que estariam na fase intermediária do processo de formação dos nanotubos^{12c}. Esses fragmentos lamelares de trititanato poderiam ser dobrados em estruturas tubulares devido a alguma força motriz do meio (como por exemplo: desequilíbrio de cargas na superfície da placa, efeito da tensão superficial, força Coulômbica, entre outras) formando, assim, os tubos do tipo *scroll*, os quais cresceriam ao longo do eixo durante o processo hidrotermal. No decorrer do processo de lavagem dos nanotubos de titanato de sódio com solução ácida, ocorreria a troca dos íons sódio por prótons, formando, desta maneira, os nanotubos de titanato protonado. A formação do composto lamelar durante o processo hidrotermal é crucial para a formação dos nanotubos.

Além da discussão sobre o mecanismo de formação e composição destas nanoestruturas, também tem sido mostrado que o ambiente reacional estabelece um papel importante no controle morfológico. Alterando-se parâmetros do processo hidrotérmico, tais como o meio alcalino, tipo de fase cristalina do TiO₂ usada, temperatura ou tempo, é possível obter nanopartículas de titanato com composições químicas e/ou morfologias diferentes, tais como nanotubos, nanobastões ou nanofibras^{14, 19}.

O método de interesse, nesta Tese, para a obtenção de nanoestruturas de titanato será o hidrotérmico, pois os nanotubos obtidos por este método possuem diâmetros menores (cerca de 8 nm) e são mais uniformes se comparados aos obtidos por outros métodos, como por exemplo, o método *template*¹⁰. O método *template* possui três desvantagens:

- i) o diâmetro e o comprimento do tubo são controlados pelo tamanho do poro do material usado no processo;
- ii) os nanotubos não são cristalinos e,
- iii) as paredes dos nanotubos podem ser constituídas de nanopartículas do material precursor^{12a}.

1.2.1. Propriedades das Nanoestruturas de Titanato

Como já mencionado, muitos estudos envolvendo a síntese e a caracterização das nanoestruturas de titanato têm sido realizados, com o objetivo de investigar a estrutura cristalina e o possível mecanismo e formação destas nanopartículas. Por outro lado, também se encontra na literatura estudos sobre as propriedades e possíveis aplicações das nanoestruturas de titanato. Assim, pesquisas envolvendo estas nanoestruturas têm aumentado rapidamente, e muitas aplicações têm sido esperadas.

Estudos têm mostrado que os nanotubos de titanato são materiais semicondutores com elevado *band gap*. Bavykin e col.²⁰ investigaram as propriedades ópticas de nanotubos de titanato coloidais. Neste trabalho os autores estimaram o *band gap* destes materiais por volta de 3,87 eV. Este valor é maior do que o do TiO_2 *bulk*, o qual possui o *band gap* de aproximadamente 3,2 eV¹³.

Os nanotubos de titanato possuem prótons livres, o que sugere a possibilidade deste material possuir condutividade protônica. Thorne e col.²¹ através de medidas de condutividade mostraram que o transporte, principalmente, de prótons, ocorria em temperaturas abaixo de 150°C. Fatores como: aumento da temperatura, desagregação dos nanotubos e formação de fases cristalinas de TiO_2 resultam na perda da condutividade protônica, restando apenas à condução eletrônica de defeitos residuais. Zhen e col.²² mostraram que nanofitas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ são cerâmicas semicondutoras, as quais possuem uma resistividade elétrica de aproximadamente 3,86 Ωm .

A estabilidade morfológica e cristalina de nanotubos de titanato foi investigada em soluções com diferentes pHs. Em soluções de ácidos inorgânicos diluídos, mesmo à temperatura ambiente, depois de muitos meses, os nanotubos de titanato podem ser transformados lentamente em nanopartículas de rutilo²³. A taxa de transformação depende da natureza do ácido inorgânico e está relacionada à solubilidade dos nanotubos de titanato no ácido. Em meio neutro e básico, os nanotubos foram estáveis durante o período de estudo (cinco meses)²³. Quando os nanotubos de titanato são submetidos ao tratamento hidrotérmico em temperatura de 175°C, tanto em meio ácido quanto em meio neutro ocorre a formação de nanoestruturas de TiO₂ anatásio, tais como nanobastões²⁴.

Do ponto de vista mecânico, os nanotubos são relativamente frágeis e podem facilmente se quebrar durante o tratamento ultrassônico através da força mecânica, gerando nanotubos com comprimentos menores. Em tempos de tratamentos muito longos pode resultar na perda da morfologia tubular^{12d}. Além disso, eles possuem baixa estabilidade em altas temperaturas.

Ferreira e col.¹⁴ através de análises de XRD com aquecimento *in situ* e análises térmicas verificaram que a transformação de fase dos nanotubos de titanato de sódio é diferente da transformação de fase dos nanotubos protonados. O tratamento dos nanotubos de titanato rico em sódio a 650°C resulta em uma nova fase titanato, ou seja, ocorre uma mudança da fase do Na₂Ti₃O₇ para Na₂Ti₆O₁₃. Diferentemente, o tratamento térmico dos nanotubos protonados acima de 400°C resulta na desidratação da estrutura titanato com a formação da fase TiO₂ anatásio. Além destas mudanças de fase, o aquecimento de ambos nanotubos de titanato, resulta na formação de nanobastões^{21, 25}.

As nanofibras de titanato submetidas ao tratamento térmico a 700°C também podem mudar de fase cristalina, ou seja, ocorre a formação da fase TiO₂ anatásio²⁶. O tratamento térmico a 1000°C destas nanofibras resulta na formação de nanobastões de TiO₂ (rutilo). A formação das nanofibras de TiO₂ anatásio também é possível através do tratamento hidrotermal das nanofibras de titanato em água a 150°C²⁷.

Comparando os nanofios com os nanotubos, Riss e col.²⁸, constataram que os nanofios de titanato têm maior estabilidade térmica, e mantêm a sua estrutura e morfologia numa faixa de temperatura maior, de 197-597°C.

Outro ponto que vem sendo investigado nestes sistemas é o papel dos íons sódio nos nanotubos de titanato. Suetake e col.²⁹ mostraram que existem dois tipos de íons sódio nos nanotubos, um que está fortemente e outro fracamente interagindo com a estrutura do nanotubo. Os íons sódio, que estão fortemente ligados às interlamelas dos nanotubos de titanato desempenham um papel importante na estabilização da estrutura do tubo. A estabilidade térmica e a natureza das transformações térmicas durante o tratamento térmico pode ser afetada pela quantidade de sódio presente nos nanotubos de titanato. Por outro lado, os íons sódio que interagem fracamente com a superfície dos nanotubos de titanato podem suprimir sua atividade catalítica, contudo, estes íons podem ser facilmente removidos através do tratamento com ácido, conduzindo a uma ótima atividade fotocatalítica.

As nanoestruturas de titanato possuem prótons ou sódio que ocupam as cavidades entre as lamelas do octaedro de TiO_6 . A morfologia aberta dos nanotubos resulta numa efetiva propriedade de troca iônica¹¹. Alguns exemplos de reação de troca iônica são: a troca iônica empregando íons alcalinos³⁰, tais como, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+ em solução aquosa amoniacal; e também com alguns íons de metais de transição, como Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 14, 31. Tal processo de troca iônica ocorre entre as lamelas dos nanotubos e não afeta a distância interlamelar, sugerindo que a rigidez da estrutura titanato é mantida.

Sun e col.^{31a} mostraram que após o processo de troca iônica as nanoestruturas de titanato podem apresentar aumento na área superficial específica.

Viana e col.³² através do processo de troca iônica de nanotubos de titanato de sódio com íons Ce^{4+} em solução aquosa verificaram a troca iônica dos íons Na^+ por Ce^{4+} , como também, a formação de nanopartículas de óxido de cério sobre as paredes externas do nanotubo. Segundo os autores a formação destas nanopartículas ocorreu via precipitação devido ao pH altamente alcalino da

superfície do nanotubo. O nanotubo de titanato de sódio possui grupos hidroxila adsorvidos sobre as suas paredes, a presença destes grupos pode ser atribuída ao fato deles terem sido lavados com água até pH em torno de 11.

Estudos teóricos e experimentais têm mostrado que o produto final obtido das reações de troca iônica com metais de transição intercalados, tais como, ferro, cobalto e níquel, podem resultar em modificações das propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas das nanoestruturas de titanato³³.

1.2.2. Aplicações das Nanoestruturas de Titanato

Devido às propriedades químicas e físicas destas nanoestruturas, na literatura encontram-se trabalhos explorando as suas aplicações tais como, em tintas, creme dentais, proteção de raios UV, fotocatalise, fotovoltaicas, sensores, eletrocromismo, fotocromismo e biomedicina^{11, 34}. As aplicações que têm sido bastante exploradas para estas nanoestruturas podem ser, a princípio, divididas em duas categorias: energia e meio ambiente.

Nanoestruturas de óxido de titânio normalmente possuem *band gaps* eletrônicos maiores que 3,0 eV e alta absorção na região do UV. Em especial, nanoestruturas unidimensionais de óxido de titânio têm área superficial maior para absorção de prótons e fornece canais para transferência de elétrons. Com estas duas características, a performance de aparelhos eletrônicos, fotocatalisadores e células solares pode ser melhorada. Do ponto de vista energético ou ambiental, as nanoestruturas unidimensionais de óxido de titânio têm recebido muita atenção devido à sua morfologia alongada e suas propriedades físicas e químicas interessantes, o qual leva a aplicações como fotocatalisadores³⁵, baterias de lítio³⁶, sensores³⁷, produção e armazenamento de hidrogênio³⁸ e células solares³⁹.

A fotocatalise heterogênea tem sido extensivamente estudada para fins de remediação de compostos orgânicos prejudiciais ao meio ambiente. O TiO₂ é considerado o fotocatalisador mais eficiente e ambientalmente favorável. O objetivo das pesquisas nesta área é a procura de materiais eficientes para os

processos fotocatalíticos, incluindo a decomposição fotocatalítica de vários poluentes e a eliminação de bactérias¹¹.

Devido às características estruturais dos nanotubos, que lhe conferem alta área superficial específica e oferecem no mínimo, duas superfícies de contato para átomos, íons ou moléculas (externa e interna), tais nanopartículas apresentam grande potencialidade para aplicações nas quais as propriedades de superfície são importantes. A partir desta hipótese, Alves e col.^{35d}, mostraram que os nanotubos de titanato possuem uma elevada atividade fotocatalítica para a descoloração de meio reacional contendo corantes têxteis, sendo sua atividade superior ao do TiO₂ anatásio e do trititanato de sódio *bulk*. Essa maior eficiência poderia ser atribuída à morfologia tubular e ao diâmetro de poucos nanômetros.

Outros autores mostram que os nanotubos de titanato modificado com metais de transição podem apresentar propriedades fotocatalíticas superiores que aquelas dos nanotubos puros, por exemplo, no uso de nanotubos dopados com Zn²⁺ em reações fotocatalíticas de oxidação de corantes⁴⁰, como também no uso de nanotubos de TiO₂-Pt como fotocatalisador para produção de H₂⁴¹.

Existem poucos relatos da atividade catalítica de nanotubos de titanato na literatura. Um exemplo desta aplicação seria o uso destes nanotubos como catalisadores ácido/base em reações de esterificação⁴². Muitos dos estudos catalíticos envolvendo as nanoestruturas de titanato estão relacionados à utilização destas nanoestruturas como suporte para catalisadores, devido à sua alta área superficial específica. Alguns exemplos: nanotubos de titanato decorados com CdS⁴³, catalisadores de nanotubos TiO₂-Pd para oxidação de metanol⁴⁴, catalisador de nanotubos TiO₂-Au para oxidação de CO⁴⁵, nanotubos TiO₂-RuO₂ como eletrocatalisador para redução de CO₂⁴⁶.

Outra aplicação que também tem crescido bastante é o desenvolvimento de eletrodos de nanoestrutura unidimensional de titanato para aplicação em baterias de lítio recarregáveis. Devido à sua estrutura mesoporosa, eficiente transporte de íons lítio, e boa razão troca iônica, as nanoestruturas de titanato exibem uma alta capacidade de carga/descarga, excelente robustez e segurança¹¹.

Armstrong e col.⁴⁷ utilizaram nanofios de TiO₂ obtidos a partir do aquecimento de nanofios de titanato como eletrodo para baterias de lítio. Os resultados obtidos mostraram que os eletrodos de nanofios de TiO₂ possuem maior capacidade de armazenagem de carga específica e alta capacidade de intercalação de lítio por métodos galvanostáticos. Os resultados foram muito superiores aos dos eletrodos de TiO₂ *bulk* e os de nanoestruturas de TiO₂ anatásio.

Nanomateriais de TiO₂ também têm sido utilizados como sensores para diversos gases e umidade, explorando as mudanças das propriedades elétricas e ópticas que ocorrem em consequência da adsorção.

Devido aos efeitos eletrostáticos entre nanoestruturas unidimensionais de TiO₂ e a superfície do ânodo, uma abordagem prática para a deposição controlada de nanoestruturas de titanato sobre a superfície dos eletrodos, é a deposição eletroforética de nanofolhas ou nanobastões a partir de suspensões aquosas³⁷. Bavykin e col.⁴⁸ relataram que os nanotubos de TiO₂ carregam uma carga de superfície negativa bastante alta, em condições neutras, fornecendo sítios de ligação eletrostática para os cátions. Comparados com as nanopartículas de TiO₂ anatásio, os nanotubos de titanato são excelentes matrizes para que as proteínas apresentem eficiente transferência eletrônica reversível direta e maior atividade catalítica do peróxido de hidrogênio. O grupo hidroxila, a carga superficial e a morfologia tubular dos nanotubos desempenham um papel importante na estabilização das proteínas. Assim, os nanotubos de TiO₂ são substratos singulares e inertes que podem ser utilizados tanto como eletrocatalisadores inorgânicos ou biológicos.

Graças à eletrocondutividade moderada, elevada área superficial e afinidade por íons com cargas positivas em solução aquosa, nanoestruturas unidimensionais de titanatos têm sido recentemente estudados na área de biomedicina para possíveis aplicações no *drug delivery* de fármacos e na construção de tecidos artificiais^{11, 49}. Tem sido relatado que o mediador redox azul Meldola e metaloproteínas de transporte de oxigênio, como a hemoglobina ou mioglobina, podem ser facilmente imobilizados na superfície dos nanotubos,

fornecendo uma eficiente transferência de elétrons entre as moléculas biológicas e o eletrodo artificial¹¹.

O principal obstáculo para se utilizar materiais inorgânicos em aplicações biomédicas é devido à sua baixa compatibilidade com as biomoléculas. O titânio metálico possui menor nível de irritação celular quando comparado, por exemplo, à cerâmica e ouro, mostrando alta biocompatibilidade o que tem levado à sua aplicação em ortopedia e odontologia.

Existe grande interesse no desenvolvimento de métodos para modificar a superfície de titânio visando melhorar a interação entre as células ósseas e o metal, como também melhorar as atividades antimicrobianas. Com este objetivo, vem surgindo na literatura estudos envolvendo a modificação da superfície do titânio com nanotubos de titânia⁵⁰ e nanofibras³⁴. Essa modificação proporciona, em princípio, maior rigidez e uma grande estrutura macroporosa adequada para o crescimento celular.

Yada e col.⁵¹ investigaram a formação de apatita sobre três tipos de filmes finos: de nanotubos de titanato de sódio, de nanotubos de óxido de titânio anatásio e, também, de nanotubos de titanato de prata/nanopartículas de prata. Estes filmes foram depositados sobre a superfície de uma placa metálica de titânio. Neste estudo os autores observaram que a formação de apatita foi maior no filme de nanotubos de titanato de prata/nanopartículas de prata. Os filmes de nanotubos de titanato de prata/nanopartículas de prata e os de nanotubos de óxido de titânio anatásio podem ser candidatos promissores para materiais de implantes, tais como, articulações artificiais. Em outro trabalho, Yada e col.⁵² mostraram que os filmes finos de nanotubos de titanato de prata/nanopartículas de prata possuem propriedade bactericida, o que resulta em um material de implante antibacteriano.

Wang e col.⁵³ através de análises com microscopia confocal e microscopia eletrônica de transmissão, mostraram que nanotubos de titânia podem ser internalizados em células-troncos neurais de ratos, estando presentes no núcleo da célula. Estes resultados sugerem a possibilidade destes nanotubos atuarem como drogas em terapia contra o câncer.

Sasaki e col.⁵⁴ implantaram nanotubos de TiO₂ com alta biocompatibilidade sob a pele inguinal de um rato nude visando analisar a biocompatibilidade e a geração de oxigênio dos nanotubos de TiO₂ através da fotodecomposição da água em oxigênio e hidrogênio *in vivo*. Quatro semanas após o implante, a saturação de oxigênio venoso da pele inguinal nos grupos com os nanotubos de TiO₂ foi 30-40% maior que no grupo controle, indicando excelente biocompatibilidade e geração de oxigênio pelos nanotubos *in vivo*.

Em relação à toxicidade, existem muitos trabalhos referentes à toxicidade da nanopartículas de TiO₂⁵⁵, seja em relação ao meio ambiente⁵⁶ ou ao homem⁵⁷. Os estudos de citotoxicidade de diferentes nanomateriais, de forma geral, têm mostrado que os resultados estão fortemente relacionados com as características físico-químicas dos nanomateriais, tais como, carga de superfície, tamanho, cristalinidade, forma e estado de aglomeração⁵⁷. Na literatura, como já mencionado, são descritos trabalhos explorando as possíveis aplicações biomédicas para as nanoestruturas de titanato, porém estudos específicos da sua toxicidade não têm sido realizados. Contudo alguns trabalhos avaliam a citotoxicidade de nanoestruturas unidimensionais de TiO₂⁵⁸.

Nemmar e col.⁵⁸ mostraram que a exposição pulmonar à nanobastões de TiO₂ rutilo (diâmetro de 4 a 6 nm) em ratos leva a uma inflamação do pulmão, à inflamação sistêmica e a ativação das plaquetas no sangue circulante. Posteriormente, os mesmos autores mostraram que a exposição pulmonar frente à nanobastões de TiO₂ rutilo dopado com ferro também leva a uma inflamação sistêmica e pulmonar além do estresse oxidativo e aumento do potencial trombótico, induzindo a hepatotoxicidade. O estudo ainda mostrou uma toxicidade direta sobre as células humanas de câncer de pulmão e células de hepatoma⁵⁹.

Ainda em relação às propriedades e aplicações das nanoestruturas de titanato podem ser citadas propriedades biosensoras em filmes finos⁶⁰, o uso como matriz suporte para imobilização de mioglobina⁶¹, a inserção de óxido de platina⁶², mudanças estruturais e morfológicas após a adsorção de gases⁶³, utilização como material eletrodo em células solares⁶⁴, propriedades eletrocromáticas⁶⁵, e por último, propriedades mecânicas de nanofios⁶⁶.

Embora estas nanoestruturas possuam propriedades físicas e químicas interessantes, elas podem apresentar propriedades de superfície inadequadas para certas aplicações. Conseqüentemente, torna-se necessário a modificação da superfície de tais materiais. O caminho mais comum é promover a ligação ou adsorção de grupos orgânicos aos átomos de superfície destas nanoestruturas.

Primeiramente, a modificação pode estabilizar as nanoestruturas evitando assim a sua aglomeração. Um segundo aspecto seria a compatibilização destas nanoestruturas com outras fases. Desta maneira, a modificação pode favorecer a homogeneidade e a compatibilidade entre duas fases e, por conseguinte, promover um melhoramento nas propriedades do compósito⁶⁷.

Recentemente estudos sobre a modificação da superfície dos nanotubos de titanato têm surgido, tais como: modificação com moléculas de organossilanos⁶⁸, avaliação da interação dos nanotubos com moléculas orgânicas do tipo ácido/base⁶⁹, avaliação da interação de ácidos com nanotubo de titanato⁷⁰, dopagem com nitrogênio e sua foto-atividade⁷¹, modificação com surfactantes⁷², adsorção de DNA à superfície dos nanotubos de titanato modificados com aminopropiltrimetoxissilano⁷³.

Os estudos sobre modificação dos nanotubos de titanato com ácidos orgânicos têm mostrado que fatores como temperatura reacional e tamanho da cadeia orgânica são importantes na preservação da estrutura cristalina e também morfológica, pois cadeias orgânicas muito pequenas podem ser adsorvidas nas paredes dos nanotubos, o que resultaria no colapso da morfologia tubular^{69, 70c}.

Trabalhos envolvendo a modificação de nanoestruturas de titanato com polímeros⁷⁴, assim como a obtenção de nanocompósitos poliméricos com estas nanoestruturas também vêm sendo investigados⁷⁴⁻⁷⁵.

Destes estudos fica claro que, o conhecimento das propriedades da superfície destes materiais é uma condição fundamental para compreensão de sua reatividade e de muitas de suas aplicações.

1.3. Nanocompósitos

A nanotecnologia tem tido largamente utilizada na área de polímeros para o desenvolvimento de materiais mais resistentes, leves e com novas propriedades, exigidos pelos avanços tecnológicos. Muitas das pesquisas realizadas têm como foco o estudo dos chamados nanocompósitos poliméricos.

Tais nanocompósitos consistem em matrizes poliméricas carregadas com partículas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Essas nanopartículas podem ser capazes de alterar e melhorar as propriedades da matriz polimérica, mesmo quando adicionadas em pequenas quantidades, mantendo a leveza do material⁷⁶, sendo esta a principal vantagem no desenvolvimento dos nanocompósitos poliméricos.

Diante dessa possibilidade, muitos estudos estão sendo realizados para o desenvolvimento de nanocompósitos com polímeros convencionais e também com polímeros que ainda precisam de melhorias em suas propriedades para viabilizar sua aplicação industrial.

Nanopartículas inorgânicas de diferentes morfologias têm sido exploradas como nanocargas, principalmente as nanoestruturas com morfologia unidimensional, por causa da sua alta razão de aspecto e também devido às suas propriedades químicas e físicas. Entretanto, estes efeitos estão intimamente relacionados com a interação da nanopartícula com a matriz polimérica.

Na literatura pode-se encontrar muitos trabalhos relacionados à obtenção de nanocompósitos poliméricos com nanopartículas inorgânicas. Dentre as nanopartículas mais empregadas se destacam as de óxidos, como SiO_2 e TiO_2 , as nanopartículas metálicas de ouro e prata, as nanopartículas de calcogenetos como CdS , CdTe , PbS , assim como nanopartículas de CaCO_3 .

No caso das nanoestruturas de titanato, estudos sobre a preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos contendo estas nanoestruturas vêm surgindo na literatura e são bastante recentes.

Byrne e col.^{75b} prepararam nanocompósitos de poliestireno contendo até 1 % m/m de nanotubo de óxido de titânio funcionalizados com organossilano por

massa total de nanocompósitos, via evaporação de solvente. A incorporação destes nanotubos modificados resultou em um aumento de 18 % no módulo de Young comparado ao polímero livre.

Umek e col.^{75d} prepararam nanocompósitos de poliestireno com 1% de nanotubos e nanofitas de titanato por massa total de nanocompósitos via processo de extrusão. Neste trabalho foi observado que o processo de extrusão foi eficaz para dispersar as nanoestruturas na matriz, porém foi verificado que os nanotubos têm uma tendência maior de se aglomerarem do que as nanofitas. Além disso, a presença das nanoestruturas promoveu um pequeno aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito. Os autores atribuíram o pequeno aumento devido à fraca interação entre as nanoestruturas e a matriz polimérica.

Wang e col.^{75m} prepararam membranas de quitosana contendo 15 % de nanotubos fosforilados por massa total de quitosana. A presença destes nanotubos resultou no aumento das propriedades de barreira ao metanol e na condutividade protônica.

Dentro desse contexto, considerando as propriedades apresentadas pelas nanoestruturas de titanato, o estudo para o desenvolvimento de nanocompósitos de polimetacrilato de metila (PMMA) e de borracha natural com estas nanoestruturas se apresenta como interessante e promissor.

A obtenção de novos materiais a partir do PMMA vem sendo investigada com o objetivo de se obter materiais para fins específicos, com melhores propriedades físicas e/ou mecânicas, e que sejam economicamente viáveis. Por exemplo, alguns autores vêm investigando a possibilidade de melhorar as propriedades mecânicas e/ou físicas do PMMA incorporando à esta matriz nanopartículas, tais como, nanotubos de carbono⁷⁷, nanopartículas de carbonato de cálcio⁷⁸, nanopartículas de sulfato de bário⁷⁹ e nanofibras de titânia⁸⁰ com a finalidade de empregar estes nanocompósitos como cimento ósseo.

Outros trabalhos investigam a possibilidade de melhorar a estabilidade térmica do PMMA para ampliar o seu uso em aplicações que envolvem altas temperaturas. Com este objetivo muitos trabalhos na literatura incorporaram nanopartículas no PMMA. Além do aumento da estabilidade térmica, também é

investigada a possibilidade destas nanopartículas atuarem como retardantes de chama. Com este propósito, nanopartículas como titânia, alumina e óxido de ferro⁸¹, nanobastões de hidróxido de ferro⁸², nanotubos de carbono⁸³ e argilas^{81b, 83-84} têm sido incorporadas ao PMMA.

A adição das nanoestruturas de titanato poderia resultar em melhores propriedades mecânicas e térmicas, ou até conferir novas propriedades sem alterar a sua transparência.

Em relação à preparação de nanocompósitos, dentre os diferentes tipos de nanopartículas inorgânicas empregadas, a grande maioria das preparações consiste em modificar ou funcionalizar a superfície da nanopartícula. Essa funcionalização é feita para minimizar a energia interfacial entre a nanopartícula e a matriz polimérica. Portanto, a utilização de um agente modificador poderia ser uma possibilidade interessante para promover uma interação mais forte entre as nanoestruturas de titanato e a matriz polimérica, o que, em princípio, resultaria numa melhoria da adesão e da dispersão.

2. Objetivos

a) Objetivo geral:

Avaliar a importância da morfologia e composição química das nanoestruturas de titanato nos processos de modificação de superfície com moléculas orgânicas e na obtenção de nanocompósitos poliméricos.

b) Objetivos específicos:

1) Obter nanoestruturas de titanato com morfologias diferentes via tratamento hidrotérmico em meio fortemente alcalino e com composição química variável.

2) Estudar o efeito da morfologia e da composição química das nanoestruturas de titanato nos produtos obtidos pelo processo de modificação com moléculas orgânicas.

3) Estudar o efeito da morfologia e da composição química destas nanoestruturas nas características finais dos nanocompósitos poliméricos.

4) Caracterização físico-química das amostras e avaliação das propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos poliméricos obtidos.

3. Parte Experimental

3.1. *Preparação das Nanoestruturas de titanato*

3.1.1. **Preparação dos Nanotubos de titanato de sódio (NaNTTi)**

2,00 g ($2,5 \times 10^{-2}$ mol) de óxido de titânio anatásio (Baker's analyzed) foram suspensos, por 30 minutos, em solução de hidróxido de sódio (Merck) 10 mol L^{-1} . A suspensão formada foi transferida para um recipiente de Teflon® de 90 mL de volume. Tal recipiente foi colocado em uma autoclave de aço-inox, fechada e aquecida a $150 \pm 5^\circ\text{C}$ por 168 horas em um forno do tipo mufla (EDGCON 5Pda EDG equipamentos). O sólido branco resultante foi isolado por centrifugação (velocidade de 3000 rpm) e lavado várias vezes com água destilada, até pH do sobrenadante de aproximadamente 11. Em seguida, o material foi seco a 80°C em estufa por 24 horas. Foram obtidos em torno de 2,86 g do material.

3.1.2. **Preparação dos Nanotubos de titanato protonado (HNNTTi)**

0,50 g de nanotubos obtidos pelo procedimento apresentado em 3.1.1 foram suspensos em 250 mL de solução aquosa de HCl (Synth) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 24 horas na temperatura ambiente. O produto foi isolado por centrifugação, lavado com água destilada até pH do sobrenadante de aproximadamente 5 e seco a 80°C em estufa por 24 horas. Foram obtidos em torno de 0,41 g do material.

3.1.3. **Preparação das Nanofitas de titanato de sódio (NaNFTi)**

O procedimento de preparação das nanofitas foi igual ao do nanotubo de titanato de sódio, exceto que para a preparação das nanofitas foi utilizada a temperatura de $180 \pm 5^\circ\text{C}$, o tempo reacional também foi de 168 horas. O sólido branco resultante foi isolado por centrifugação (velocidade de 3000 rpm) e lavado várias vezes com água destilada, até pH do sobrenadante de aproximadamente

11. Em seguida, o material foi seco a 80°C em estufa por 24 horas. Foram obtidos em torno de 2,91 g do material.

3.2. Modificação das Nanoestruturas de Titanato com as Moléculas Orgânicas

As nanoestruturas de titanato foram submetidas ao tratamento com ácido oléico (OAC, QEEL) e com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, Aldrich).

O tratamento com o ácido oléico foi realizado suspendendo 200 mg das nanoestruturas em 100 mL solução etanólica de ácido oléico com concentração de 0,01 mol L⁻¹, em temperatura ambiente por 24 horas. O produto final foi lavado com etanol e secado sob vácuo.

As condições de tratamento com CTAB foram iguais ao tratamento com ácido, exceto que foi empregada solução aquosa e não etanólica. O produto final foi lavado com água e etanol.

3.3. Preparação dos Nanocompósitos com nanoestruturas de titanato

3.3.1. Preparação dos Nanocompósitos em matriz de PMMA

Os nanocompósitos de PMMA (Aldrich, massa molar média 350000) com NaNTTi (PMMA/NaNTTi) foram preparados contendo 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 e 6,00 % de NaNTTi por massa total de nanocompósito. Para a produção dos filmes, 2,13 g de PMMA foram dissolvidos em 15 mL de CHCl₃ (Synth), obtendo-se uma solução ligeiramente viscosa. As nanoestruturas foram suspensas em 5 mL de CHCl₃ utilizando um processador ultrassônico VCX 750 Sonics por um período de 5 segundos. A solução de PMMA foi então adicionada à suspensão de nanoestruturas de titanato e essa mistura permaneceu em sonicação por mais 5 segundos.

Depois de “sonicada”, alíquotas de 6 mL dessa mistura foram vertidas em placas de Petri de vidro com a ajuda de uma seringa de vidro. As placas foram tampadas com folhas de alumínio para que a evaporação do solvente fosse lenta e não houvesse formação de imperfeições nos filmes. Esses filmes foram secados à temperatura ambiente por 6 horas, em seguida, após o filme estar formado, o mesmo foi lavado com 1 mL de etanol. O filme foi novamente, deixado secar a temperatura ambiente por mais 20 horas (placa coberta).

As quantidades de HNTTi e NaNFTi utilizadas na preparação dos nanocompósitos de PMMA foram de 0,50 e 2,00 % de nanoestruturas de titanato por massa total de nanocompósito. Essas quantidades foram escolhidas baseadas nos resultados obtidos com os nanocompósitos de PMMA/NaNTTi.

3.3.2. Preparação dos Nanocompósitos em matriz de borracha natural

Para a preparação destes nanocompósitos foi utilizado látex de borracha natural, adquirido da Usina Talismã (Mirassol, SP), com alto teor de amônia e com 62,5 % de teor de sólidos.

Os nanocompósitos de borracha natural com nanoestruturas de titanato foram preparados contendo 1,00 % de nanoestruturas por massa total de borracha seca. Para a produção dos filmes, 39,59 g da dispersão de borracha foram diluídos em 21 mL de água. As nanoestruturas foram suspensas em 20 mL de água utilizando um ultrassom de banho Unique por um período de 40 minutos. A dispersão de borracha foi então adicionada à suspensão de nanoestruturas de titanato e essa mistura permaneceu em sonicação por mais 5 minutos.

Em seguida a dispersão foi transferida para uma forma retangular de polipropileno com a ajuda de uma peneira de 100 mesh e levada à estufa com temperatura em torno de 60°C para secagem, o que ocorreu em 48 horas.

3.4. Métodos de Caracterização Físico-Químicos

3.4.1. Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD-7000, operando em modo varredura com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e com corrente de 30 mA. Utilizou-se fenda divergente de 1,0 mm, fenda de coleta de 0,3 mm, velocidade de varredura de 1º por minuto em 2θ , e acumulação para leitura a cada 1,2 s. A calibração do ângulo de varredura (2θ) foi feita usando-se silício policristalino. Os difratogramas foram obtidos para as amostras na forma de pó, utilizando-se porta-amostra de vidro.

3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em aparelho ABB Bomem MB-series, modelo FTLA2000-102, no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram dispersas em KBr (Merck, grau espectroscópico) e pastilhadas com auxílio de uma prensa. Os espectros foram obtidos no modo transmissão com 32 acumulações.

3.4.3. Análise Elementar

As determinações de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN) foram realizadas utilizando-se aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400.

3.4.4. Área Superficial Específica (BET)

As medidas de área superficial foram obtidas pelo equipamento Quantachrome Instruments. Para eliminar água adsorvida, as amostras foram aquecidas a 100°C por 30 minutos.

3.4.5. Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram obtidas pelo equipamento Malvern ZetaSizer-Nano. As amostras foram dispersas em água deionizada em um banho de ultrassom por 5 minutos. A concentração da suspensão foi de 1 mg mL^{-1} . Em alíquotas de 0,250 mL da suspensão e 0,250 mL de solução tampão (pHs: 4, 7 e 10) foram adicionadas a 3,0 mL de água deionizada e levadas novamente ao ultrassom por mais 5 minutos.

3.4.6. Microtomografia de Raios X

A obtenção das imagens tomográficas foi efetuada com o equipamento Skyscan 1074 PortableMicro-CT Scanner, cujas características estão reunidas na Tabela 1.

Tabela 1: Características do Skyscan 1074 PortableMicro-CT Scanner.

Tamanho máximo de amostra	30 mm de altura
Tamanho máx. pixels na reconstrução	40 μm
Fonte de Raios X	20-40kV / 0-1000 μA Tubo de ar selado e resfriado
Detector de Raios X	Câmera de Raios X de 768x576 pixels e 8-bit Integração modo <i>on-chip</i> com lentes acopladas ao cintilador
Algoritmo de Reconstrução	Convolução com <i>backprojection</i> para cone-beam

Corrente e voltagem foram mantidos nos valores máximos (1mA e 40 kV, respectivamente), visando diminuir o tempo de obtenção do *dataset*. As amostras giraram 360° em intervalos de 0,9°, fornecendo um total de 400 imagens

tomográficas. O tempo de exposição aos raios X foi padronizado em 840ms para os leitões de esferas de vidro, após ajuste do perfil de contraste. O tempo de exposição deve ser escolhido seguindo a tendência da linha de perfil da amostra, que mostra o nível de cor dos pixels ao longo de uma região.

A seguir as imagens tomográficas foram reconstruídas com o programa Cone-BeamReconstruction, baseado no algoritmo de Feldkamp⁸⁵ com procedimento convolution-backprojection. O contraste na seção transversal foi reajustado automaticamente pelo programa e antes do procedimento de reconstrução foram aplicadas correções matemáticas para *ringartifacts* e artefatos devidos ao efeito *beamhardening*. Foram obtidas 257 imagens de seções transversais para cada amostra e o tamanho dos pixels nas reconstruções foi de 20,16 μm . A análise morfológica das amostras foi conduzida com o software CT-An e a criação dos modelos 3-D através do software Ant.

3.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas usando um microscópio Jeol JSM-6360LV.

Para a obtenção das imagens, as amostras foram preparadas utilizando os seguintes procedimentos: i) as imagens de superfície dos filmes de nanocompósitos e dos pós como sintetizados foram obtidas pela deposição do material em fita adesiva de carbono sobre porta-amostra de latão e ii) as imagens de fratura dos filmes de nanocompósitos foram obtidas através da fratura dos filmes em N_2 líquido, e em seguida depositados em fita adesiva de carbono sobre porta-amostra de latão específico para fraturas. Em ambos os casos, as amostras foram recobertas com carbono e/ou liga ouro-paládio utilizando um equipamento Bal-Tec 020.

A composição de algumas amostras foi estimada por espectroscopia de dispersão de raios X, utilizando uma sonda Noran System SIX (modelo 6714A-1SUS-SN) da Thermo Electron Corporation acoplada ao microscópio eletrônico de

varredura Jeol JSM-6360LV. As amostras foram preparadas suportando o sólido em fita adesiva de carbono sobre porta-amostra de carbono. Para as análises químicas as amostras foram apenas recobertas com carbono.

3.4.8. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas usando um microscópio Carl Zeiss CEM-902, operando com 80 kV. As imagens dos nanocompósitos de PMMA foram obtidas usando o microscópio Tecnai G2 Spirit Fei Company, operando com 60 kV.

Para a preparação das amostras, os sólidos nanoestruturados foram suspensos em água deionizada por meio de ultra-som. A suspensão formada foi gotejada sobre porta-amostra (“grade”) de cobre, no qual continha um filme de parlódio estabilizado com carbono e deixado secar na temperatura ambiente.

Imagens dos nanocompósitos foram obtidas a partir de corte ultra-finos (aproximadamente 60 nm) feitos com uma faca de diamante em um ultramicrotomo a temperatura ambiente.

3.4.9. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os filmes foram cortados com lâmina de aço. A superfície do corte dos filmes foi analisada por microscopia de força atômica, em modo não-contato, em um microscópio Topometrix Discoverer TMX 2010 versão 4.01, utilizando um scanner piezoelétrico que varre uma área máxima de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. A ponteira utilizada foi Nanoworld PPP-EFM, de silício recoberta com Pt/Ir com constante de força: 0,5-9,5 N/m e frequência de ressonância: 45-115 kHz. As imagens foram processadas usando programa de análise de imagens da Topometrix.

3.4.10. Análise Térmica

3.4.10.1. Análise Termogravimétrica

Análises termogravimétricas foram obtidas por TGA/DTA (simultâneas) em um equipamento TA, modelo SDTQ600, utilizando cadinho de platina, fluxo de gás (nitrogênio ou ar sintético) de 100 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

3.4.10.2. Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) por DSC

A temperatura de transição vítrea foi determinada por calorimetria de varredura diferencial (DSC) dos nanocompósitos poliméricos em um equipamento DSC Q10 TA Instruments. Os nanocompósitos foram selados em porta-amostras de alumínio, a velocidade utilizada nas medidas, tanto de aquecimento quanto resfriamento, foi de 10°C min⁻¹, com fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

Para os nanocompósitos de PMMA, as amostras foram submetidas ao seguinte tratamento: foram aquecidas até 200°C e mantidas nesta temperatura por 2 minutos. Posteriormente, foram resfriadas até -80°C, mantendo-se essa temperatura por 2 minutos, e novamente aquecidas até 200°C.

Para os nanocompósitos de borracha, as amostras foram submetidas ao seguinte tratamento: foram resfriadas até -80°C e mantidas nesta temperatura por 10 minutos. Em seguida foram aquecidas até 25°C e mantidas por 10 minutos, seguido de um novo resfriamento até -80°C e mantidas por 10 minutos, por fim, um novo aquecimento até 25°C.

3.4.11. Medida de Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em um equipamento Kruss EasyDrop. Pequenos pedaços dos filmes poliméricos foram cortados e

depositados em fita adesiva dupla-face sobre uma lâmina de vidro. As medidas foram feitas em triplicatas.

3.4.12. Ensaio Mecânico

Ensaio mecânico de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 882-02 em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC DL 2000. Corpos de prova foram estampados nos filmes dos nanocompósitos e recortados. O formato e dimensões dos corpos de prova podem ser vistos no esquema na Figura 1.

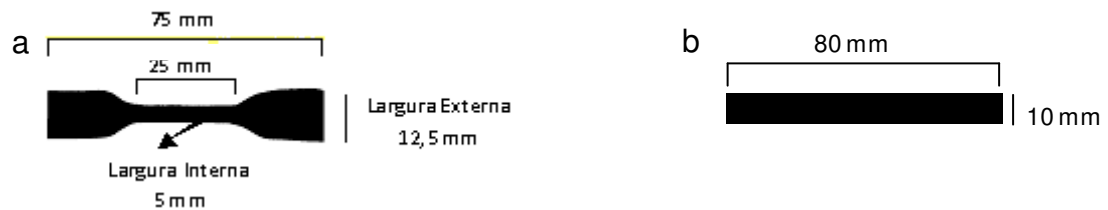


Figura 1: Esquema dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos: **(a)** nanocompósitos de PMMA e **(b)** nanocompósitos de borracha.

O ensaio foi realizado a 23°C e 50 % de umidade, com uma velocidade de ensaio de 2,5 mm min⁻¹ para os nanocompósitos de PMMA e para a borracha foi utilizada uma velocidade de 500 mm min⁻¹. Os corpos de prova foram previamente armazenados por 48 horas sob essas condições de temperatura e umidade.

3.4.13. Ensaio de inflamabilidade

Os ensaios de índice limite de oxigênio (LOI) foram realizados em um equipamento da FTT instruments, utilizando corpos de prova de 90 mm x 10 mm x 1 mm, segundo a norma ASTM D2863-09. Os corpos de prova foram colocados em um cilindro de vidro, dentro do qual uma mistura de oxigênio e nitrogênio foi introduzida a partir da base. O corpo de prova entrou em ignição no topo (através de chama utilizando como gás o propano) e o teor de oxigênio foi ajustado de modo a se determinar o valor mínimo capaz de manter a combustão durante 3 minutos. As medidas realizadas tiveram como precisão ± 1 unidade de LOI.

4. Resultados e discussão

4.1. Preparação das Nanoestruturas de Titanato

Como colocado na Introdução existe muita discussão a respeito da composição e mecanismo de formação pelo qual as nanoestruturas de titanato com diferentes morfologias, tais como, nanotubos, nanobastões ou nanofibras, são formadas via processo hidrotérmico. O controle morfológico está relacionado com parâmetros de síntese, dentre eles, temperatura e tempo.

Nesta Tese o intuito foi investigar o processo de modificação destas nanopartículas com morfologias e composição química diferentes. Assim, foram realizadas duas sínteses hidrotérmicas, com mudança somente da temperatura. Posteriormente, a partir da amostra NaNTTi foi obtida a amostra HNNTTi através de troca iônica usando ácido clorídrico.

Nesta seção será discutida a obtenção e caracterização destas nanopartículas que foram obtidas via tratamento hidrotérmico.

Para avaliar a estrutura cristalina dos produtos obtidos pelo tratamento hidrotérmico e o produto da reação de troca iônica foram feitas análises de XRD, as quais são apresentadas na Figura 2. No *inset* da Figura 2 são apresentados os espectros de EDS da amostra antes e após o processo de troca iônica.

Pelos difratogramas de XRD (Figura 2) pode ser observado que a troca iônica não altera significativamente a estrutura cristalina do nanotubo, de tal maneira que em ambas as amostras o padrão de difração pode ser indexado à estrutura titanato (JCPDS 31-1329), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, para a amostra lavada até pH 11, e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ para amostra rica em H^+ , como descrito pela literatura¹⁴. Assim como NaNTTi a amostra NaNFTi (nanofitas) também possui picos característicos da estrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. As microscopias eletrônicas de transmissão serão mostradas e discutidas na Figura 4.

As diferenças observadas nas intensidades e larguras dos picos de difração das nanoestruturas e a fase *bulk* podem ser devidas ao efeito de tamanho, o qual é bastante pronunciado em técnicas que sondam correlações de longa distância

como XRD. O tamanho nanométrico é responsável pelo alargamento dos picos de difração, de tal modo que somente os picos mais intensos, observados na estrutura *bulk* (não apresentados), podem ser identificados nas nanoestruturas.

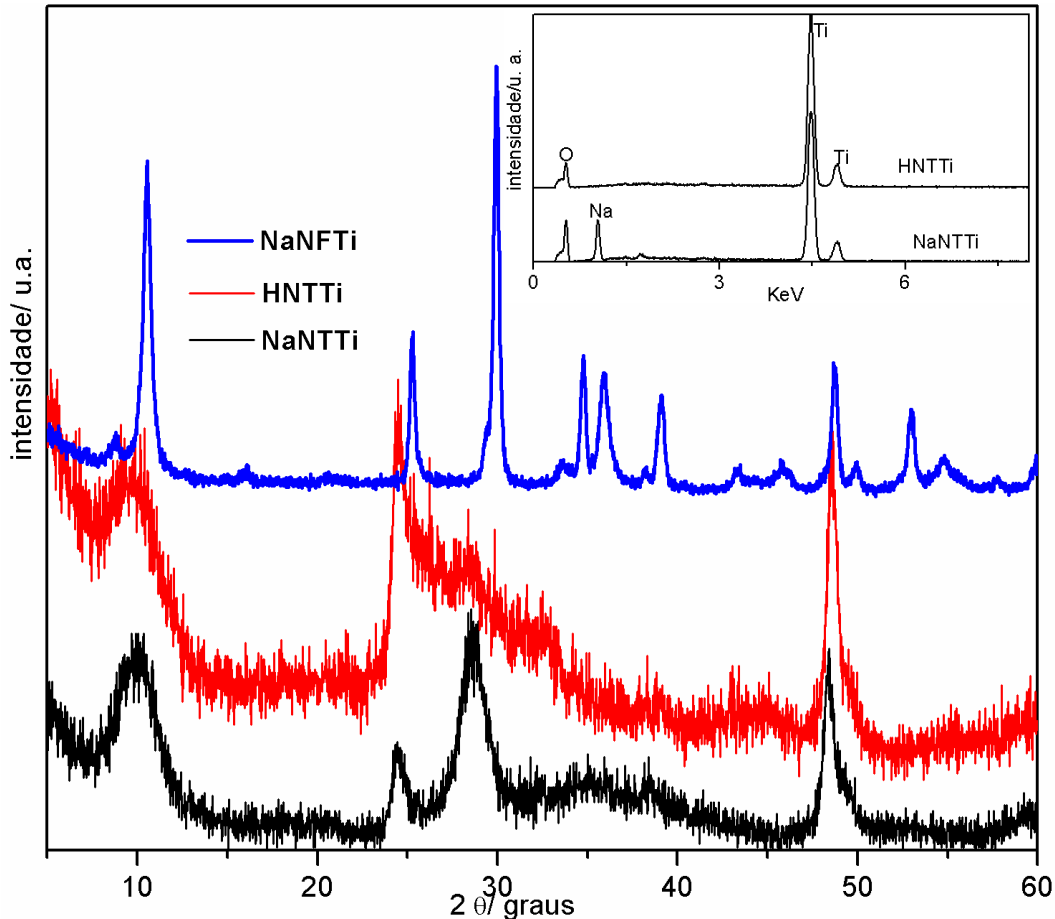


Figura 2: XRD das amostras NaNTTi, HNTTi e NaNFTi. O *inset* mostra os espectros EDS das amostras NaNTTi e HNTTi.

Além disso, pode ser observado que o pico em torno de 10° está deslocado para valores de 2θ menores para a amostra NaNTTi, o que indica um aumento da distância interlamelar, o que pode ser atribuído ao efeito de curvatura e balanço iônico nas camadas. Para o caso das amostras NaNTTi o efeito de curvatura induz uma distorção na cela unitária, a qual é um dos responsáveis pelo alargamento assimétrico dos picos se comparado aos titanatos *bulk*^{19e}.

Ainda em relação ao XRD, nos difratogramas da amostra NaNFTi pode ser observado picos mais bem definidos do que as outras duas amostras, o que pode

estar relacionado ao fato das nanopartículas desta amostra serem maiores que as nanopartículas das demais.

Análises de EDS foram realizadas para investigar o processo de troca iônica da amostra NaNTTi. No espectro EDS (*inset* Figura 2) pode ser identificada a presença de sódio na amostra NaNTTi, através do pico em torno de 1 keV, que é a emissão de raios X característica deste elemento, corroborando com os dados obtidos pelas análises de XRD, que mostra a presença da estrutura titanato de sódio para esta amostra. A presença de Ti foi detectada pelos picos entre 4 e 5 keV. O espectro EDS do produto da reação de troca iônica com H^+ (*inset* Figura 2 HNTTi) mostra apenas a presença de Ti e O, no limite de detecção do EDS, este resultado indica que a substituição do Na^+ por próton foi, praticamente, completa.

Na Figura 3 são apresentados os espectros de FTIR obtidos das diferentes amostras de titanatos sintetizados.

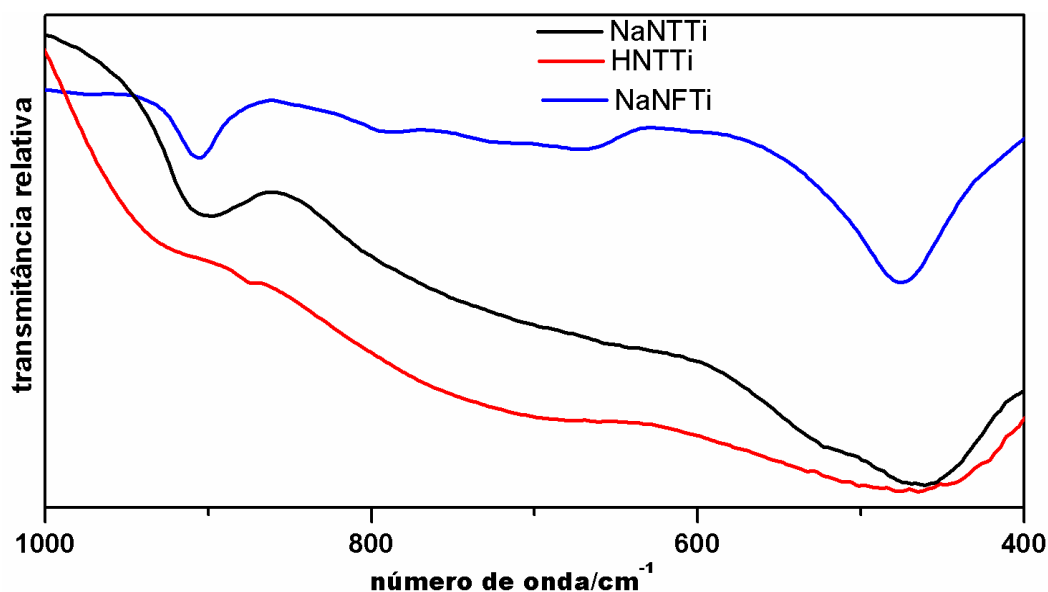


Figura 3: Espectros FTIR em pastilha de KBr das amostras NaNTTi, HNTTi e NaNFTi.

No espectro FTIR da amostra NaNTTi (Figura 3) pode ser observado duas bandas em aproximadamente 470 e 900 cm^{-1} , podendo a primeira ser atribuída ao estiramento Ti-O-Ti da rede de octaedros interconectados, que são os blocos construtores das paredes¹⁴; a segunda pode ser atribuída ao estiramento Ti-O não

compartilhados. Esta ligação apontaria para fora das paredes, e desta forma poderia interagir com os cátions da região interparedes^{31a}. Comparando o espectro da amostra NaNTTi com o da HNTTi, observa-se que o último não possui a banda em torno de 900 cm^{-1} , esta banda indica a presença de sódio na estrutura⁸⁶. A ausência desta banda mostra que a substituição de sódio por próton foi completa como foi sugerido pelos resultados de EDS (*inset* Figura 2). No espectro da amostra NaNFTi pode ser observado três bandas em 472, 669 e 906 cm^{-1} . A presença da banda em 900 cm^{-1} , mais uma vez, indica a presença de sódio na amostra.

A Figura 4 apresenta as imagens TEM das nanoestruturas de titanato com sódio preparadas em diferentes temperaturas.

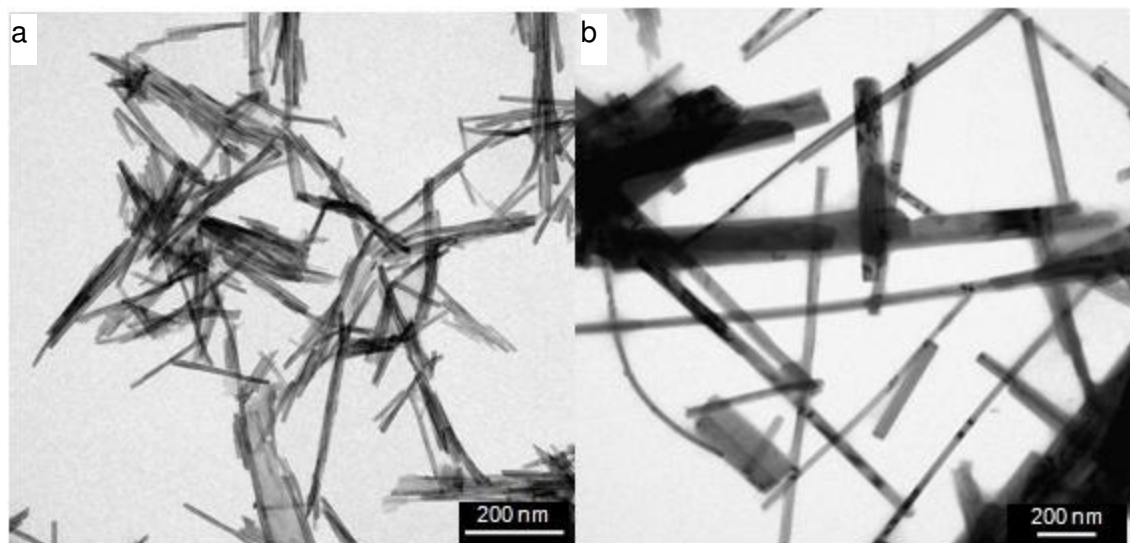


Figura 4: Imagens de TEM das amostras: **(a)** NaNTTi e **(b)** NaNFTi.

Na imagem TEM da amostra NaNTTi (Figura 4 (a)) pode ser observado os nanotubos de titanato de sódio, os quais possuem o diâmetro de cerca de 10 nm e comprimentos maiores ou iguais a 100 nm. Os resultados apresentados são concordantes com a literatura^{11, 14, 69}. As imagens TEM da amostra HNTTi (não mostradas aqui) são semelhantes à da amostra NaNTTi.

Para a amostra NaNFTi (Figura 4 (b)), pode ser observado na imagem TEM as nanofitas. Tais nanopartículas possuem uma largura que varia de 20 a 200 nm e comprimento de centenas de microns. As imagens de TEM mostram que os

nanotubos são partículas bem menores do que as nanofitas, o que é concordante com a discussão realizada sobre o alargamento dos picos de XRD das amostras NaNTTi e HNTTi e apresentados na Figura 2.

Análise de área superficial de cada nanoestrutura foi realizada e os resultados estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores das medidas de área superficial das nanoestruturas de titanato.

amostra	Área Superficial (m²/g)
NaNTTi	131 ± 13
NaNFTi	27 ± 3
HNTTi	181 ± 18

Os resultados de área superficial apresentados são concordantes com os dados relatados na literatura^{19i, 87}. As amostras apresentam diferenças significativas nos valores de área superficial. Dentre as nanoestruturas, as nanofitas são as que possuem menor área superficial, o que pode estar relacionado ao tamanho das nanopartículas.

Comparando as amostras de nanotubos com composição química diferente, nota-se que o HNTTi apresenta área superficial maior. Este aumento na área superficial, para amostras com menos sódio na estrutura, também foi observado por outros autores⁸⁷. Morgado e col.^{87b} atribuem este efeito a duas possíveis causas: primeira, aumento no diâmetro interno e/ou diminuição da densidade das paredes; e segunda, diminuição da densidade do esqueleto da estrutura titanato devido às mudanças de composição química, visto que a medida de BET é baseada na massa pesada. Além destas causas, Lee e col.^{87a} também atribuem o aumento da área superficial ao fato do sódio estar coordenado com moléculas de água dentro do espaço interlamelar depois do tratamento hidrotérmico. Quando o sódio é trocado pelo próton na estrutura, isto ocorre através da formação de fortes ligações Ti-O-H deixando as moléculas de água livres, o que resultaria em aumento na área superficial dos nanotubos de titanato.

Assim, uma dessas causas ou ambas poderiam estar contribuindo para este aumento de área superficial quando o teor de sódio decresce na estrutura.

4.2. Modificação das Nanoestruturas de Titanato com as Moléculas Orgânicas

Wang e col.^{70b} estudaram a modificação dos nanotubos de titanato protonado empregando ácidos orgânicos de cadeias lineares de diferentes tamanhos. Os autores observaram que quando a modificação foi realizada com ácido de cadeia muito pequena (ácido propanóico) houve uma mudança da estrutura cristalina para TiO₂ anatásio e a formação de partículas de tamanhos irregulares. Os autores atribuíram este efeito ao tamanho da cadeia da molécula, que por ser muito pequena poderia ser adsorvida nas paredes do nanotubo levando, portanto, ao colapso da morfologia tubular e formação da fase anatásio.

Frente aos resultados obtidos por estes autores e a alguns trabalhos que vem sendo relatados na literatura^{68, 70a, b, 72-74, 75a-c} sobre a modificação das nanoestruturas de titanato, pode ser constatado que pouco se tem discutido a respeito do tipo de morfologia e composição química destas nanoestruturas no processo de modificação. Desta maneira, nesta Tese será avaliado se a morfologia e a composição química das nanoestruturas são fatores relevantes no processo de modificação e interação de moléculas orgânicas com nanoestruturas de titanato. Para a realização destes estudos, foram avaliados dois tipos de moléculas: um surfactante (CTAB) e um ácido (ácido oléico (OAC)), ambos de cadeias lineares longas. Essas moléculas foram escolhidas também com o objetivo de melhorar a dispersão dessas nanoestruturas em solventes orgânicos.

Apenas para facilitar o entendimento, as estruturas moleculares dos compostos utilizados são apresentadas na Figura 5.

Para avaliar se o processo de modificação promoveu alteração na estrutura cristalina das nanoestruturas foram feitas medidas de XRD. Os difratogramas dos

produtos obtidos do processo de modificação são apresentados na Figura 6 (A) e em (B) são apresentados os espectros FTIR.



Figura 5: Fórmula estrutural: (a) OAC e (b) CTAB.

Pelos difratogramas das amostras obtidas pelo processo de modificação das nanoestruturas com OAC (Figura 6 (A): NaNTTi_OAC, HNTTi_OAC e NaNFTi_OAC) observa-se a preservação da estrutura cristalina da nanoestrutura de partida.

Este mesmo comportamento foi observado para as nanoestruturas NaNTTi e NaNFTi modificadas com CTAB (Figura 6 (A): NaNTTi_CTAB e NaNFTi_CTAB). Entretanto, para a modificação do HNTTi com CTAB (Figura 6 (A) HNTTi_CTAB), pode ser observado também a mesma estrutura cristalina, porém, com um deslocamento do pico em torno de 10° em 2θ para ângulos maiores, o que pode estar relacionado à perda de água estrutural.

Como essas nanopartículas possuem estrutura lamelar, poderia ocorrer o processo de intercalação das moléculas orgânicas. Se este fenômeno acontecesse, seria observado um alargamento e deslocamento do pico em torno de 10° em 2θ (pico referente à distância entre as lamelas) para ângulos menores, o que não foi observado nos difratogramas dos produtos obtidos pelo processo de modificação, indicando somente a adsorção/ligação da molécula sobre a superfície da nanopartícula. Para avaliar a presença das moléculas orgânicas na nanoestrutura de titanato foram realizadas medidas de FTIR (Figura 6 (B)).

Para a amostra NaNTTi que interagiu com o surfactante (CTAB) (Figura 6 (B) NaNTTi_CTAB) observa-se a presença de novas bandas nos espectros. As bandas nas regiões em 2917 , 2850 e 1467 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas aos estiramentos e deformação de grupos C-H da amina. Ainda em relação ao espectro FTIR da amostra NaNTTi_CTAB, pode ser observado também uma banda em 1486 cm^{-1} que pode ser atribuída à deformação simétrica de grupos

NR_3^+ ($\text{R} = \text{CH}_3$). Tais bandas sugerem a presença da molécula orgânica após o processo de modificação.

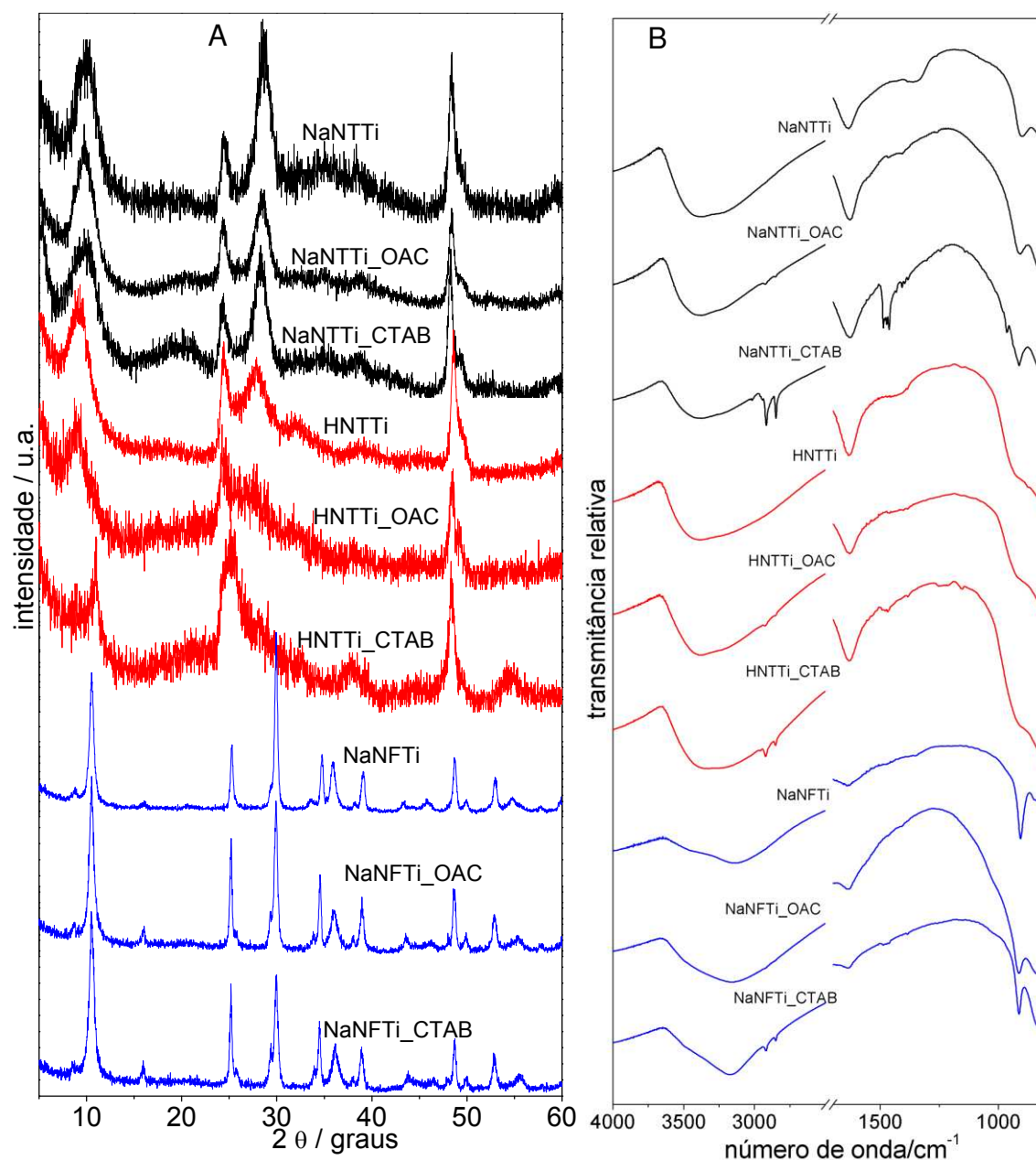


Figura 6: (A) XRD e (B) FTIR das nanoestruturas de titanato antes e após a modificação com as moléculas orgânicas.

Para as amostras HNTTi e NaNFTi que interagiram com CTAB (Figura 6 (B): HNTTi_CTAB e NaNFTi_CTAB, respectivamente) também há algumas das bandas citadas anteriormente, porém apresentando intensidade mais baixa.

Para o caso das modificações feitas com OAC, para ambos os tipos de nanoestruturas não foi possível identificar a presença de novas bandas, o que pode indicar a ausência ou menor interação desta molécula com as nanoestruturas (Figura 6 (B): NaNTTi_OAC, HNTTi_OAC e NaNFTi_OAC).

Medidas de análise elementar CHN foram realizadas no intuito de verificar a presença e quantidade da molécula modificadora que permaneceu após o processo. Para NaNTTi com OAC foi detectado 2,29 % do ácido (1,67 % de C). Como pode ser observado, a quantidade de moléculas adsorvidas/ligadas é muito baixa, provavelmente por isso não foi possível identificar as bandas destas moléculas no FTIR (Figura 6 (B)). Para NaNTTi que interagiu com CTAB: 29,67 % do surfactante (18,60 % de C) permaneceu ligado/adsorvido na estrutura. Para este último caso, observa-se uma quantidade significativamente maior da molécula empregada no processo de modificação quando comparado à amostra que interagiu com o OAC, o que é concordante, mais uma vez, com os dados de FTIR. Tal resultado nos indica que a interação deste surfactante com NaNTTi é mais forte do que com a molécula ácida aqui empregada.

Assim como foi feito para a amostra NaNTTi, também foram realizadas medidas de análise elementar CHN para as amostras HNTTi modificadas. Para HNTTi com OAC: 4,06 % do ácido (3,11 % de C) permaneceu no nanotubo. Por último, para HNTTi com CTAB: 6,90 % do surfactante (4,23 % de C).

Comparando as quantidades de moléculas que permaneceram nas amostras NaNTTi e HNTTi, pode ser verificado que o nanotubo protonado adsorve/liga uma quantidade de ácido um pouco maior se comparada com NaNTTi, enquanto que para o caso do surfactante o efeito contrário foi observado e de forma bastante significativa, o que já indica uma importância da composição química da nanoestrutura no processo de modificação.

Por último, análises de CHN das nanofitas após o processo de modificação foram realizadas, para NaNFTi com OAC: 0,77 % do ácido (0,58 % de C) e para NaNFTi com CTAB: 4,43 % do surfactante (2,52 % de C).

Comparando os resultados de CHN das amostras NaNFTi modificada com os resultados do NaNTTi modificado, observa-se uma menor quantidade de

moléculas orgânicas adsorvidas/ligadas na NaNFTi, este fato pode estar relacionado à diferença de área superficial, uma vez que as nanofitas, quando comparada aos nanotubos, apresentam área superficial muito menor (Tabela 2).

Na Figura 7 são apresentados os resultados de TGA das nanoestruturas antes e após o processo de modificação com as moléculas orgânicas.

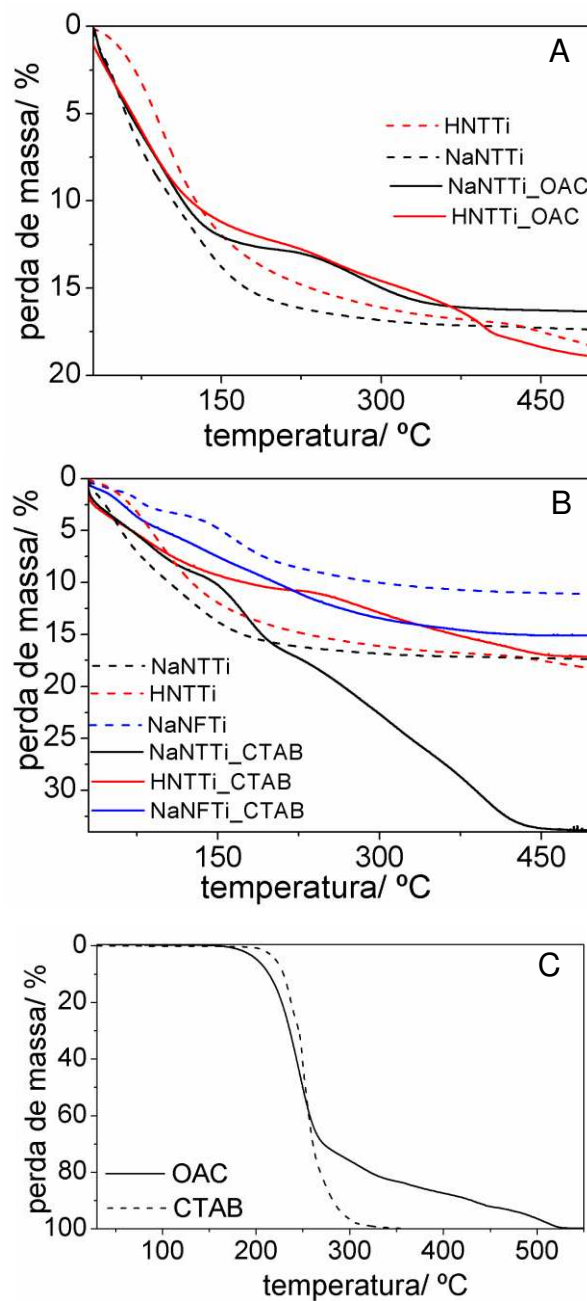
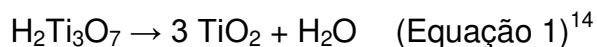


Figura 7: TGA das nanoestruturas após a modificação com: **(A)** OAC, **(B)** CTAB e **(C)** moléculas orgânicas.

Os termogramas das nanoestruturas de titanato da Figura 7 mostram uma perda de massa até aproximadamente 200°C, a qual pode estar relacionada à perda de água adsorvida e estrutural. Além disso, a perda de massa abaixo de 100°C indica a presença de água adsorvida. Foi assumido, então, que as perdas de água estrutural e intercadas ocorreram até 200°C.

Além disso, a amostra HNTTi apresenta uma perda de massa em aproximadamente 400°C. Considerando, novamente, a fórmula química dos nanotubos como $H_2Ti_3O_7 \cdot nH_2O$, esse evento pode ser creditado à formação da fase de dióxido de titânio, que leva a uma perda de massa pela eliminação de moléculas de água (Equação 1).



Comparando os resultados de TGA das nanoestruturas antes e após o processo de interação com OAC (Figura 7 (A)) e CTAB (Figura 7 (B)), também se observa perda de massa até em torno de 200°C, o qual pode ser atribuído a perda de água adsorvida e estrutural das nanoestruturas. Para as amostras NaNTTi_OAC e HNTTi_OAC, pode ser observado um segundo evento de perda de massa, provavelmente a decomposição da cadeia orgânica por volta de 270°C. A perda de massa que ocorre neste evento foi de 4 e 5 % nas amostras NaNTTi_OAC e HNTTi_OAC, respectivamente. Estes valores são razoavelmente concordantes com aqueles determinados pelo CHN. Comparando as curvas de TGA das amostras NaNTTi_OAC e HNTTi_OAC (Figura 7(A)) com OAC (Figura 7 (C)) pode ser observado que o processo de oxidação do OAC presente nos nanotubos ocorreu em temperaturas maiores. O perfil de perda de massa ao longo da liberação da cadeia orgânica das amostras NaNTTi_OAC e HNTTi_OAC são diferentes. Para HNTTi_OAC a queda é um pouco mais suave do que para NaNTTi_OAC, ou seja: o processo de oxidação do ácido na amostra HNTTi_OAC é mais lento, o que pode estar relacionado a uma interação mais forte entre o OAC e o HNTTi.

Para o caso da modificação do NaNTTi com CTAB (Figura 7 (B)) podem ser observados mais dois eventos de perda de massa. Esses dois eventos se devem à oxidação do CTAB, o primeiro que acontece de forma mais rápida por volta de

150°C, provavelmente se deve à oxidação das moléculas que se encontram apenas adsorvidas ou com interação mais fraca. O segundo, que começa por volta de 210°C, estaria relacionado à oxidação das moléculas ligadas ou com interação mais forte, o que ocorre de forma mais lenta e em maiores temperaturas. Esse comportamento só foi observado para o caso do NaNTTi modificado com CTAB. O valor da perda de massa referente à oxidação do CTAB por volta de 150°C foi em torno de 5 % e de 18 % para a oxidação do CTAB a temperaturas maiores.

Para a amostra HNTTi_CTAB, além da perda de massa referente à água adsorvida e ligada, foi observado somente mais um evento de perda de massa em torno de 230°C, essa perda de massa foi de cerca de 7 %.

Por último, na amostra NaFTTi_CTAB, dado não ter sido observado diferenças de patamares durante o processo de perda de massa desta amostra, admite-se que, provavelmente, a oxidação do CTAB acontece simultaneamente com a perda de água adsorvida e estrutural. Sendo assim, para quantificar o CTAB que permaneceu na amostra, foi realizado o seguinte cálculo: do valor da perda de massa total da amostra NaNFTi_CTAB foi subtraído o valor referente à perda de água estrutural presente nas nanofitas de partida. O valor calculado foi de 5 %, que corresponde, portanto a quantidade de CTAB que permaneceu na nanoestrutura após a modificação.

Para as nanoestruturas modificadas, foram também realizadas medidas de TGA onde a amostra foi aquecida até 180°C e mantida nesta temperatura por 15 minutos. Em seguida a amostra foi resfriada até 30°C e aquecida novamente até 600°C. Este procedimento foi feito com o intuito de remover a água adsorvida/ligada das nanoestruturas modificadas e observar somente o comportamento de perda da molécula orgânica. A perda de massa referente à oxidação da molécula orgânica observada na curva de TGA obtida através deste protocolo experimental foi semelhante àquelas mostradas na Figura 7.

Com os dados de CHN e TGA pode-se deduzir que tanto a composição química quanto o tipo de morfologia influenciam diretamente na quantidade de moléculas que se adsorve/liga na nanoestrutura.

Como já observado pelos resultados apresentados até o momento, os tipos de morfologia e composição química estão diretamente relacionados à quantidade de moléculas orgânicas que se adsorvem ou ligam à superfície da nanoestrutura de titanato. Este efeito pode estar relacionado à diferença do valor de área superficial que as diferentes nanoestruturas apresentam.

Porém, para o caso dos nanotubos de composição química diferente quando modificados com CTAB, a quantidade de CTAB que permaneceu no produto final não está relacionada somente ao efeito de área superficial. O NaNTTi apresentou maior quantidade de CTAB em sua superfície do que o HNTTi, como já discutido. Neste caso, o NaNTTi que obteve maior adsorção/ligação é o que possui menor área superficial (Tabela 2). Como o CTAB é um surfactante catiônico, poderia ocorrer uma interação eletrostática entre o CTAB e as nanoestruturas. Sendo assim, a carga da superfície destas nanoestruturas seria um fator importante a ser investigado.

Na Figura 8 é apresentado o gráfico com os valores de potencial zeta obtido das nanoestruturas antes do processo de modificação em diferentes pHs.

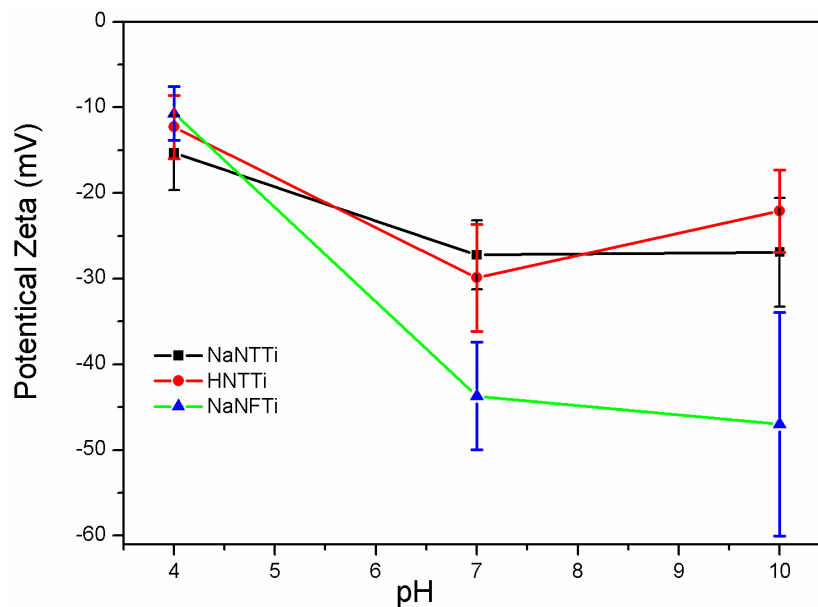


Figura 8: Potencial Zeta das nanoestruturas antes da modificação.

Analisando o potencial zeta das nanoestruturas em diferentes pHs (Figura 8), verifica-se que as nanoestruturas possuem um potencial zeta bastante

próximo, exceto a amostra NaNFTi que apresentou um valor de potencial zeta mais negativo do que as demais nanoestruturas em pH 7 e 10. A variação do potencial zeta para NaNFTi em pH 10 foi muito grande, este efeito pode estar relacionada à baixa estabilidade da dispersão de NaNFTi neste pH.

Como a modificação destas nanoestruturas com CTAB foi realizada em solução aquosa, o pH desta solução na qual as nanoestruturas foram suspensas, pode ser um fator importante.

Sendo assim, o pH das dispersões das nanoestruturas antes do processo de modificação foi medido. A dispersão das nanoestruturas apresentaram os seguintes pHs: NaNTTi pH em torno de 9, HNTTi pH em torno de 4 e por último o da NaNFTi pH em torno de 9. Como pode ser observado a dispersão das nanoestruturas de titanato de sódio apresenta um pH altamente alcalino.

Comparando os valores de potencial zeta das nanoestruturas empregadas de acordo com o pH que cada dispersão apresentou pode ser observado que o potencial negativo aumenta na seguinte ordem: HNTTi < NaNTTi < NaNFTi. O aumento do potencial negativo pode estar relacionado à maior quantidade de grupos OH adsorvidos na superfície destas nanoestruturas^{32, 88}.

Para o caso da modificação dos nanotubos de titanato protonado e de sódio com CTAB, o fato das dispersões apresentarem pHs diferentes, resultou em nanotubos com valores de carga superficial diferentes. Sendo assim, como o NaNTTi apresentou uma carga negativa muito maior do que o HNTTi houve maior adsorção/ligação de CTAB, devido à maior interação eletrostática. Do ponto de vista morfológico, as nanofitas, mesmo possuindo um potencial mais negativo, o fato de possuírem menor área superficial resultou em menor adsorção/ligação de CTAB.

A Figura 9 apresenta as imagens TEM dos produtos obtidos após o processo de modificação das nanoestruturas.

Comparando as imagens TEM dos nanotubos como preparados (Figura 4 (a)) com as imagens dos produtos obtidos após a modificação com o ácido e o surfactante, Figura 9 (a)-(d), observa-se a preservação da morfologia tubular.

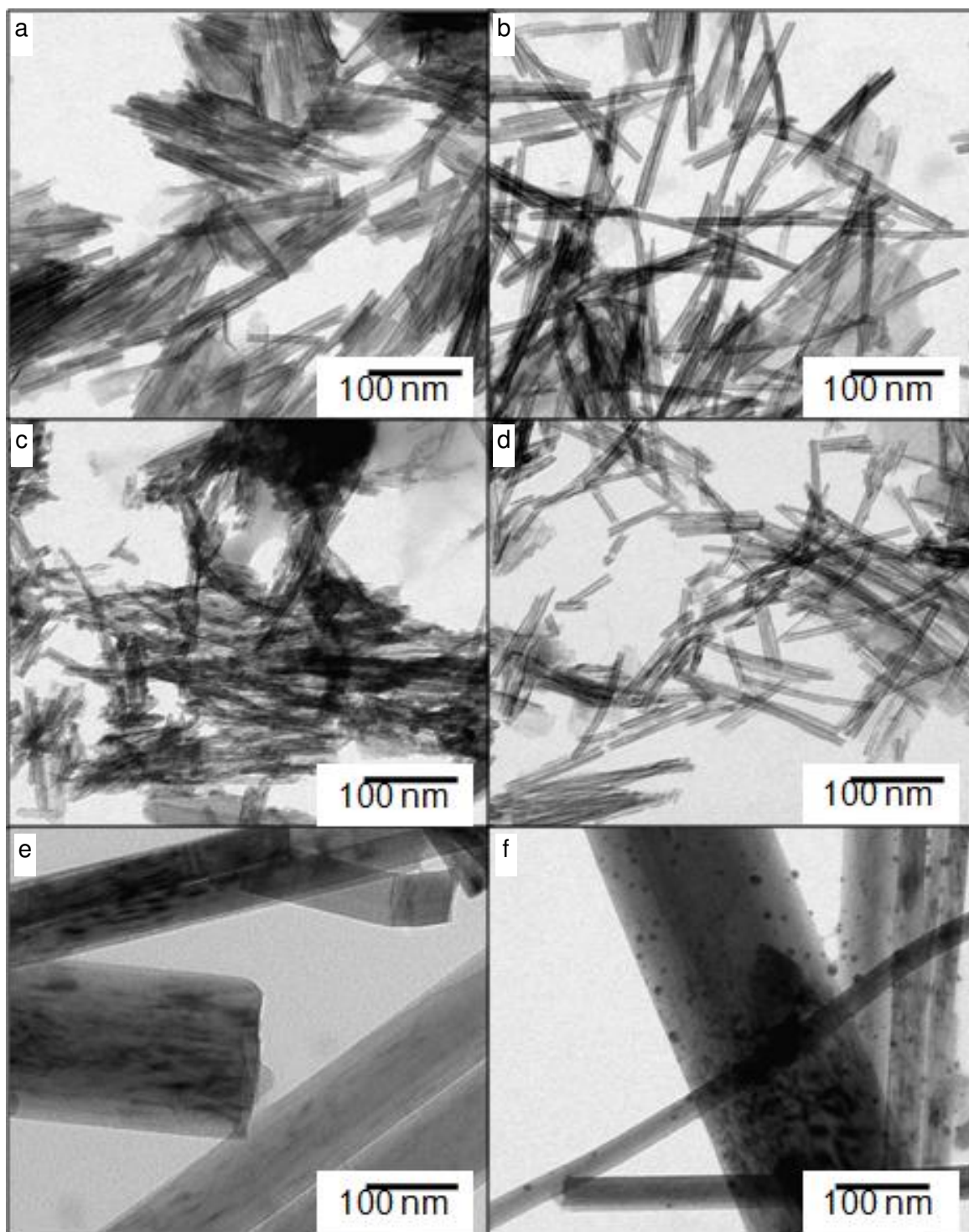


Figura 9: Imagens de TEM das nanoestruturas após modificação: (a) NaNTTi_CTAB (b) NaNTTi_OAC, (c) HNTTi_CTAB (d) HNTTi_OAC, (e) NaNFTi_CTAB, (f) NaNFTi_OAC.

Na amostra NaNFTi_CTAB (Figura 9 (e)), também foi mantida a morfologia da nanopartícula de partida. Porém, para o caso da modificação das nanofitas com OAC (Figura 9 (f)), há uma mistura de nanopartículas esféricas e de fitas.

Dos resultados aqui apresentados fica claro que, tanto a morfologia quanto à composição química das nanoestruturas de titanato são fatores importantes a serem considerados em um processo de modificação. Portanto, o tipo de morfologia e composição química das nanoestruturas de titanato são fatores que estão diretamente relacionados com a quantidade de moléculas que permanecem na nanoestrutura após o processo de modificação. Para o caso das nanofitas estas diferenças podem estar relacionadas ao fato das nanofitas apresentarem menor área superficial.

4.3. Nanocompósitos com Nanoestruturas de Titanato

4.3.1. Nanocompósitos de PMMA com Nanoestruturas de Titanato

O PMMA, dentre os metacrilatos, é o que apresenta maiores possibilidades de aplicações tecnológicas. Sua resistividade superficial é maior que a de muitos outros polímeros, sendo que as suas características mais importantes são: semelhança com o vidro, resistência a agentes atmosféricos, ao impacto e ao risco, aliados ao baixo custo e à alta transparência⁸⁹.

Devido às suas características ópticas é muito usado em vidraças, painéis, letreiros e principalmente em outdoors, pois sua resistência à radiação solar é de suprema importância. Além disso, é comumente usado na fabricação de lentes de contato, cosméticos, embalagens de alimentos, nas áreas de odontologia e medicina⁹⁰. A estrutura do PMMA é apresentada na Figura 10.

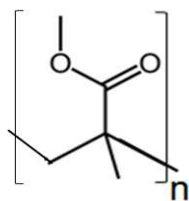


Figura 10: Fórmula estrutural do poli (metacrilato de metila).

Na literatura podem ser encontrados trabalhos que estudam a preparação e também as propriedades de nanocompósitos poliméricos com nanoestruturas de titanato, como já foi relatado na Introdução desta Tese.

Dentre estes trabalhos, Umek e col.^{75d} investigaram a importância do tipo de morfologia da nanoestrutura de titanato na obtenção de nanocompósitos de poliestireno. Estes autores observaram que no processo de extrusão os nanotubos de titanato têm uma tendência maior de formar aglomerados do que as nanofitas, o que afeta as propriedades mecânicas do nanocompósito. Desta maneira, assim como foi avaliado o efeito da morfologia e da composição química das nanoestruturas de titanato no processo de modificação, esses fatores também serão avaliados nos resultados referentes à preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos.

4.3.1.1. Nanocompósitos de PMMA com Nanotubos de Titanato de Sódio

O objetivo nesta etapa foi investigar a influência da quantidade de nanotubo de titanato de sódio nas propriedades mecânicas e térmicas do PMMA.

Os filmes finos foram obtidos em placas de Petri de vidro com diâmetro de 9 cm. A espessura destes filmes foi em média de 0,08 mm. A quantidade de nanotubos variou de 0 a 6,00 % m/m.

Na Figura 11 são apresentadas as fotos dos filmes obtidos após a secagem.

Nas fotos dos nanocompósitos observa-se a presença de pontos brancos, o que caracteriza o grande número de aglomerados de nanotubos de titanato mal distribuídos ao longo da matriz de PMMA. O número de pontos brancos aumenta de acordo com a concentração de nanotubos na matriz. Vale comentar que estes pontos já estavam presentes antes da secagem, o que indica a baixa dispersão destes nanotubos no solvente.

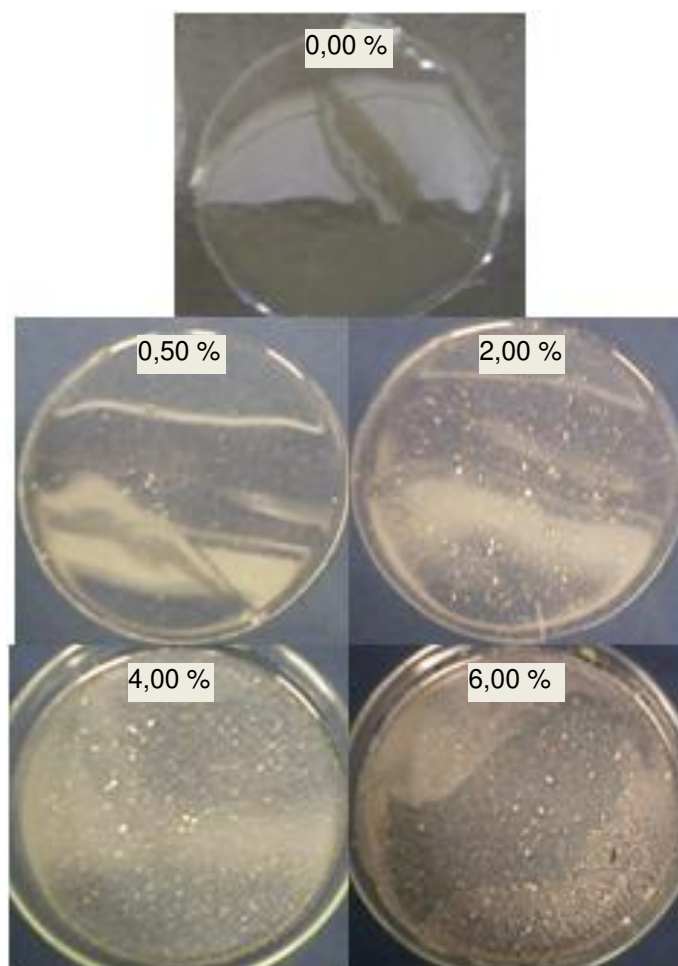


Figura 11: Fotografia dos filmes de PMMA puro (0,00 %) e dos nanocompósitos de PMMA/NaNTTi produzidos com diferentes concentrações de NaNTTi.

No intuito de investigar os aglomerados destas nanoestruturas no PMMA, imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos filmes foram realizadas e são apresentadas na Figura 12.

A imagem SEM do filme de PMMA puro (Figura 12 (a)) mostra que o material possui uma superfície de fratura lisa, o que caracteriza um material duro e quebradiço. Para os nanocompósitos (Figura 12 (b-d)), as imagens SEM indicam a presença dos nanotubos em forma de aglomerados (o que já havia sido observado nas fotografias), indicando baixa dispersão e adesão destas nanopartículas na matriz polimérica.

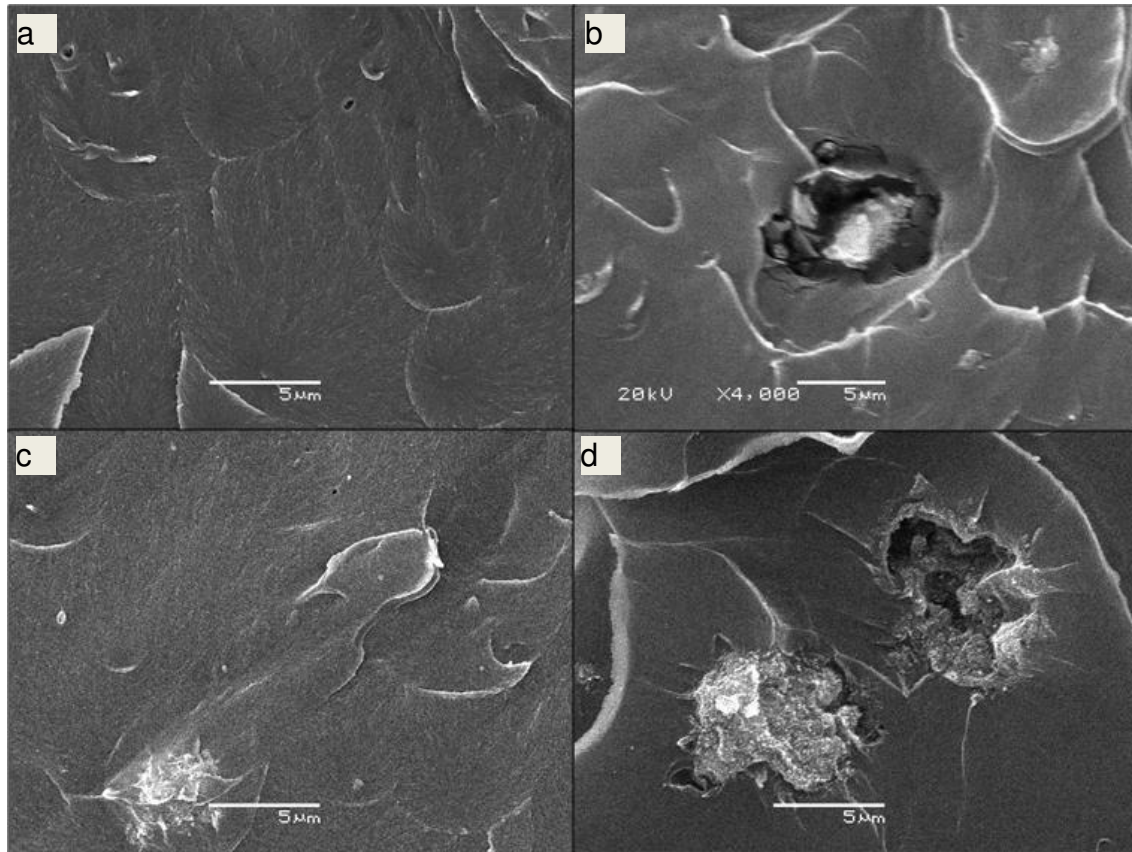


Figura 12: Imagens de SEM da superfície de fratura dos filmes de PMMA com NaNTTi: **(a)** 0; **(b)** 0,50 %, **(c)** 2,00 % e **(d)** 6,00 %.

Ainda em relação aos aglomerados de nanotubos, estes são encontrados em pontos isolados ao longo da fratura com diferentes tamanhos. Entretanto, foi verificado que à medida que a concentração de nanotubos aumenta, aglomerados grandes (maiores que 5 μm) começam a surgir em maior número em diferentes regiões da amostra.

Estes resultados indicam que os nanotubos de titanato possuem baixa dispersão na matriz polimérica, ou que o processo empregado para dispersar estes nanotubos não foi eficiente. É importante destacar que estes nanotubos, como preparados, se apresentam na forma de grandes aglomerados e que métodos como dispersão em ultrassom ajudam a diminuir o tamanho destes aglomerados, e que quanto maior o tempo mais eficiente é a diminuição destes aglomerados. Todavia, tempos muito longos de ultrassom acabam resultando na

diminuição do comprimento dos nanotubos e até mesmo na destruição da morfologia tubular^{12d}.

Uma vez observada nas imagens de SEM a presença de aglomerados, a microtomografia de raios X foi utilizada para investigar sua distribuição ao longo da matriz. Como os filmes utilizados nas imagens de SEM são muito finos, não foi possível obter imagens no microtomógrafo de tais filmes. Desta forma, foram preparados filmes com espessura de 1 mm de PMMA puro e contendo 1,00 % m/m de NaNTTi. Para a obtenção das imagens, o filme puro e do nanocompósito foram colocados lado a lado, neste caso o filme puro foi utilizado como referência. As imagens destes filmes são apresentadas na Figura 13.

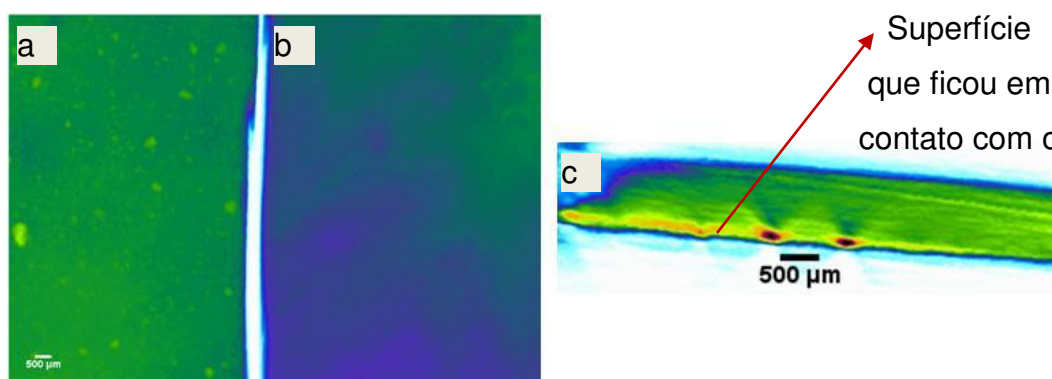


Figura 13: Microtomografias de raios X dos filmes de PMMA: **(a)** com 1,00 % NaNTTi, **(b)** puro e **(c)** seção transversal do nanocompósito.

A microtomografia de raios X da superfície do nanocompósito apresentada na Figura 13 (a) mostra no filme pontos verdes de diferentes tamanhos, estes pontos que correspondem à maior absorção de raios X, o que indica uma variação da concentração dos aglomerados de nanotubos, o que é concordante com as imagens SEM. Esses pontos podem ser observados ao longo do filme.

Ao analisar a seção transversal do nanocompósito (Figura 13 (c)), pode ser observado que os aglomerados maiores estão mais próximos da superfície que ficou em contato com o vidro, o que indica a sedimentação dos aglomerados grandes durante a evaporação do solvente. Esse resultado sugere que o tempo em que a sedimentação dos aglomerados ocorre está relacionado com o tamanho do aglomerado: quanto maior o aglomerado mais rápido será a sua sedimentação.

Com o objetivo de melhorar a dispersão destas nanopartículas na matriz, foram preparados filmes com nanotubos de titanato de sódio modificados com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e ácido oléico (OAC). Na Figura 14 são apresentadas as fotos dos filmes obtidos.

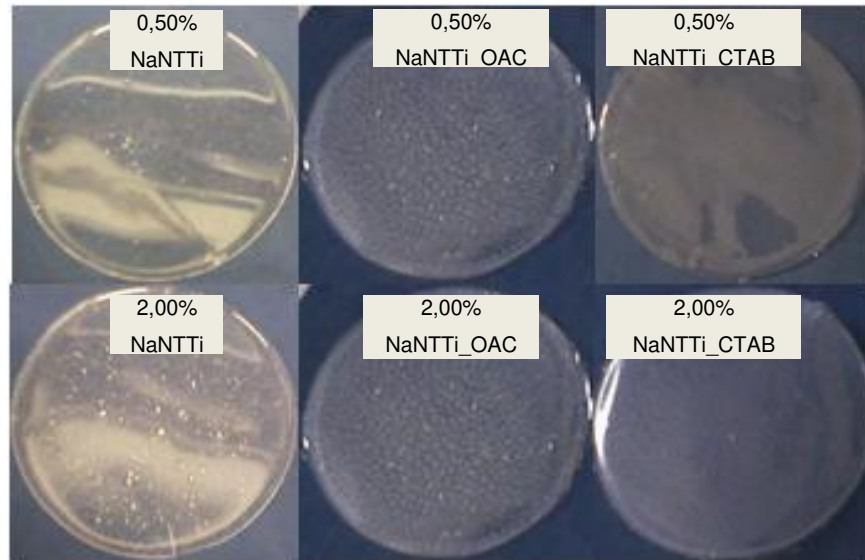


Figura 14: Fotografia dos filmes de PMMA com NaNTTi modificados com OAC e CTAB, produzidos com diferentes concentrações de NaNTTi modificados.

As fotos os filmes de PMMA com 0,50 e 2,00 % NaNTTi_CTAB (Figura 14) apresentaram ausência e diminuição de pontos brancos, respectivamente, o que mostra que a modificação destas nanopartículas com CTAB resulta em uma melhor dispersão dos nanotubos ao longo da matriz de PMMA.

Por outro lado, nos filmes obtidos com NaNTTi_OAC observa-se a presença dos pontos brancos, o que indica que esta modificação não foi eficiente para promover uma boa dispersão dos nanotubos na matriz polimérica.

A melhor dispersão do NaNTTi alcançada com a modificação da superfície com CTAB pode estar relacionada ao fato dos nanotubos modificados com CTAB terem uma maior quantidade de cadeias hidrofóbicas em sua superfície do que os nanotubos modificados com OAC, de tal forma, que a superfície dos nanotubos modificados com CTAB teria uma maior interação com o PMMA.

Na Figura 15 são apresentadas imagens de SEM das superfícies de fratura dos nanocompósitos.

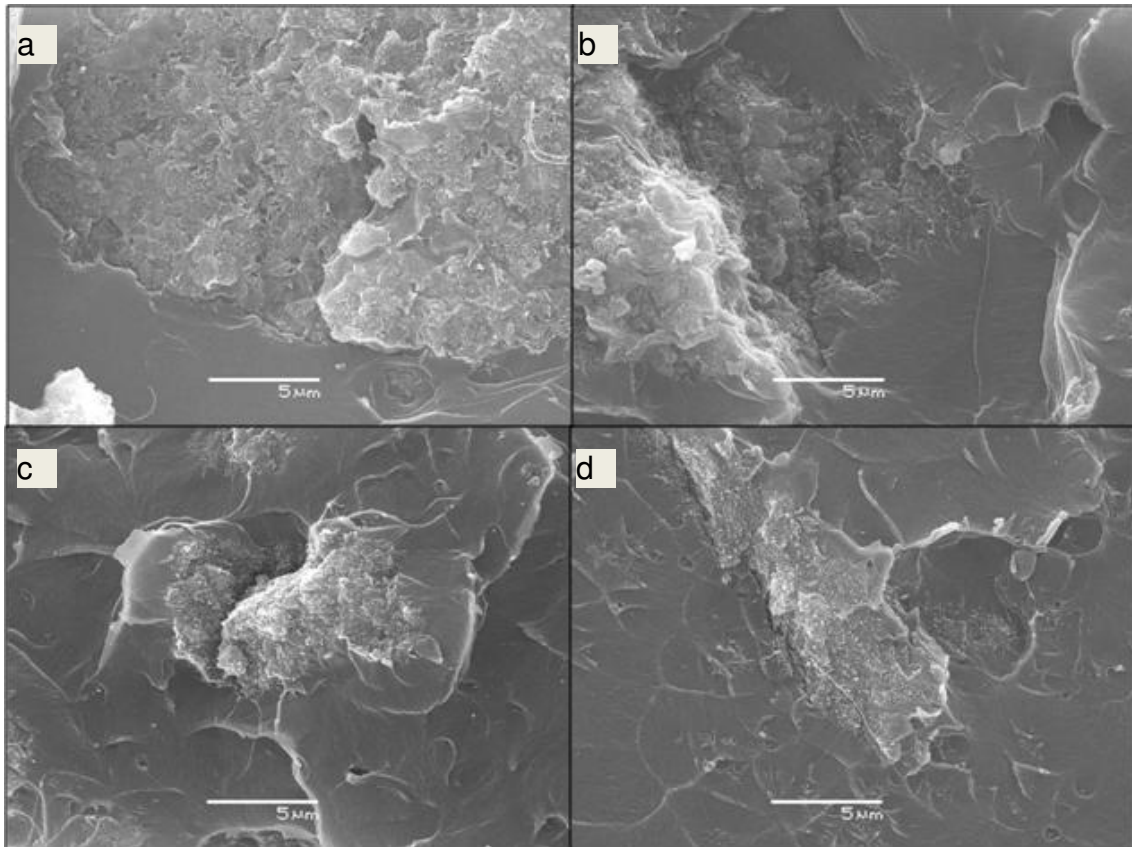


Figura 15: Imagens de SEM da superfície de fratura dos filmes de PMMA com: **(a)** 0,50 % NaNTTi_OAC; **(b)** 2,00 % NaNTTi_OAC, **(c)** 0,50 % NaNTTi_CTAB e **(d)** 2,00 % NaNTTi_CTAB.

Como pode ser visto pelas imagens de SEM, mesmo usando NaNTTi modificado ainda observa-se a presença de aglomerados maiores que 5 μm . No processo de modificação as moléculas podem ter se ligado ou adsorvido sobre a superfície do aglomerado como um todo e não necessariamente estariam ligadas à superfície de um mesmo nanotubo isolado, mesmo porque os nanotubos se encontram aglomerados antes da modificação.

Para o caso do PMMA com NaNTTi_OAC, Figura 15 (a) e (b), os aglomerados estão distribuídos em alguns pontos ao longo da matriz, assim como foi observado para os filmes contendo NaNTTi não modificado. Porém, para os nanocompósitos preparados com NaNTTi_CTAB (Figura 15 (c) e (d)) pode ser identificada a presença de nanotubos em forma de pequenos aglomerados distribuídos por toda a superfície da fratura (o que é concordante com as

fotografias), o que indica que a modificação com CTAB resulta em melhor dispersão das nanopartículas na matriz polimérica e na diminuição da quantidade de aglomerados grandes.

Imagens de TEM de cortes ultrafinos do nanocompósito contendo 0,50 % de nanotubos de titanato de sódio modificados e não modificados foram também obtidas e são apresentados na Figura 16.

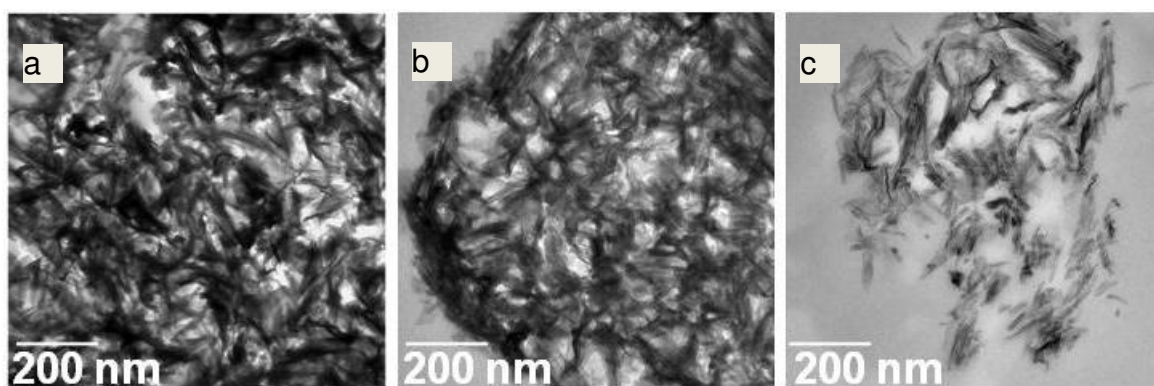


Figura 16: Imagens de TEM obtidas de cortes ultrafinos dos filmes de PMMA com: **(a)** 0,50 % NaNTTi; **(b)** 0,50 % NaNTTi_OAC e **(c)** 0,50 % NaNTTi_CTAB.

As imagens de TEM dos nanocompósitos contendo NaNTTi (Figura 16 (a)) e NaNTTi_OAC (Figura 16 (b)), mostram os nanotubos em forma de aglomerados grandes e densos, e localizados em alguns pontos da matriz.

Por outro lado, nas imagens TEM obtidas dos nanocompósitos contendo NaNTTi_CTAB, além de ser observado alguns aglomerados grandes como aqueles observados nos outros nanocompósitos, também foram identificados para este nanocompósito contendo NaNTTi_CTAB aglomerados menores e menos densos, como pode ser visto na Figura 16 (c).

A combinação das diferentes técnicas de obtenção de imagem, desde a escala micro (microtomografia de raios X) a nano (microscopias eletrônicas), mostra que os NaNTTi estão distribuídos ao longo do filme de PMMA na forma de aglomerados de diferentes tamanhos. Ao modificar estes nanotubos com CTAB foi possível obter uma diminuição significativa da quantidade de aglomerados grandes e também melhor dispersão destes nanotubos na matriz polimérica.

No intuito de avaliar as propriedades térmicas destes nanocompósitos medidas de TGA foram realizadas. Na Figura 17 são mostradas as curvas de TGA obtidas em atmosfera inerte.

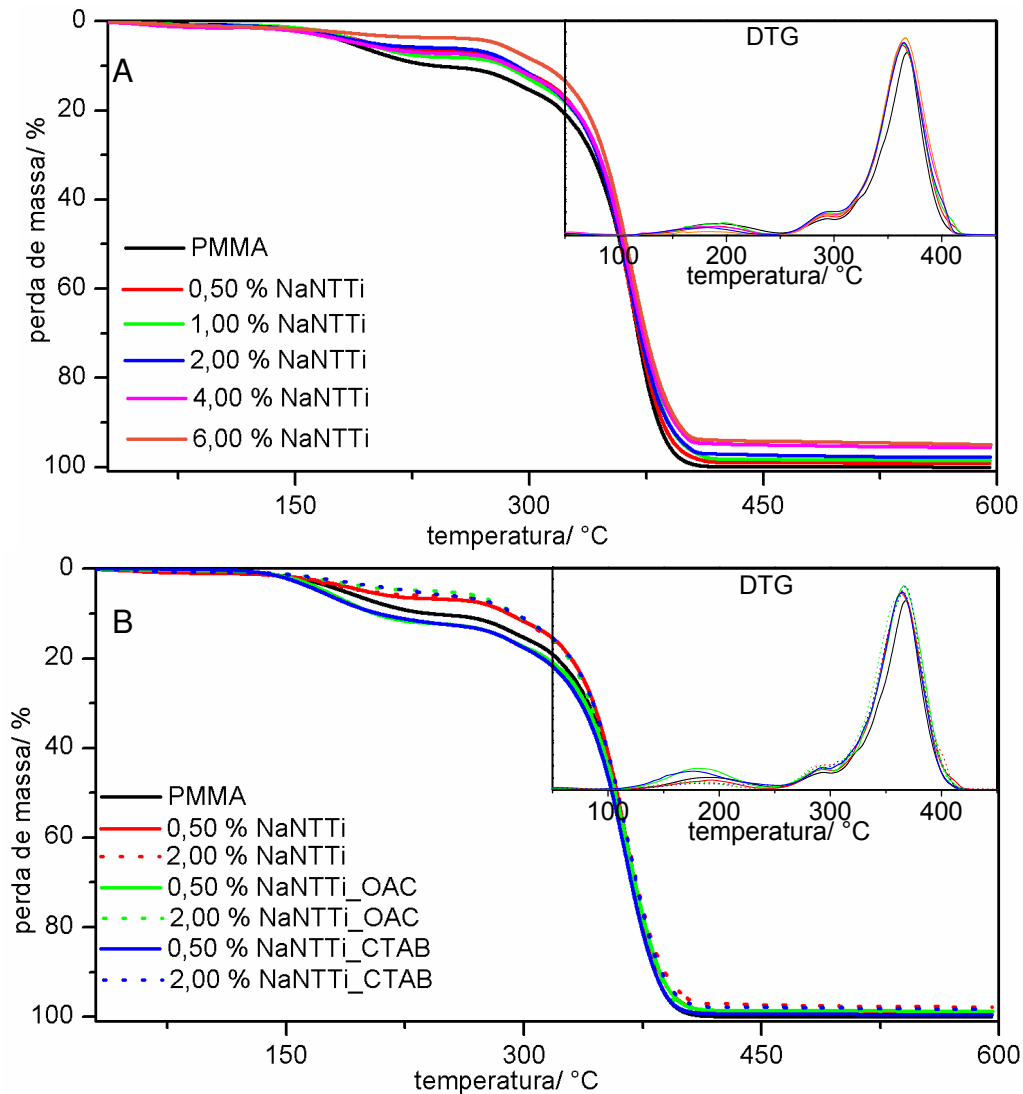


Figura 17: TGA em atmosfera inerte (nitrogênio) dos filmes de PMMA com: **(A)** NaNTTi não modificados e **(B)** NaNTTi modificados.

Analisando a derivada da curva de TGA do filme de PMMA puro em atmosfera inerte (Figura 17 (A) DTG no canto superior do gráfico), pode ser observada a perda de massa ocorrendo em duas faixas de temperatura. A primeira de 144 a 230 °C que corresponde a uma perda de massa em torno de 5 % pode estar relacionada à presença de solvente e monômero residual e também à degradação do oligômero de PMMA que se inicia por volta de 195 °C⁹¹. Uma

segunda faixa de perda de massa de 267 a 400°C pode ser observada, no início desta faixa observa-se na DTG um ombro que pode estar relacionado ao início da degradação dos finais insaturados (em aproximadamente 291°C) e, por último, a degradação da cadeia polimérica (por volta de 366°C)⁹¹.

Os nanocompósitos de PMMA com NaNTTi (tanto modificados, Figura 17(B), quanto os não modificados, Figura 17 (A)) apresentaram um padrão de degradação similar ao do PMMA puro em atmosfera inerte. Isto indica que o NaNTTi não altera o mecanismo de degradação térmica da matriz polimérica.

Na Figura 18 são mostradas as curvas de TGA em atmosfera oxidante.

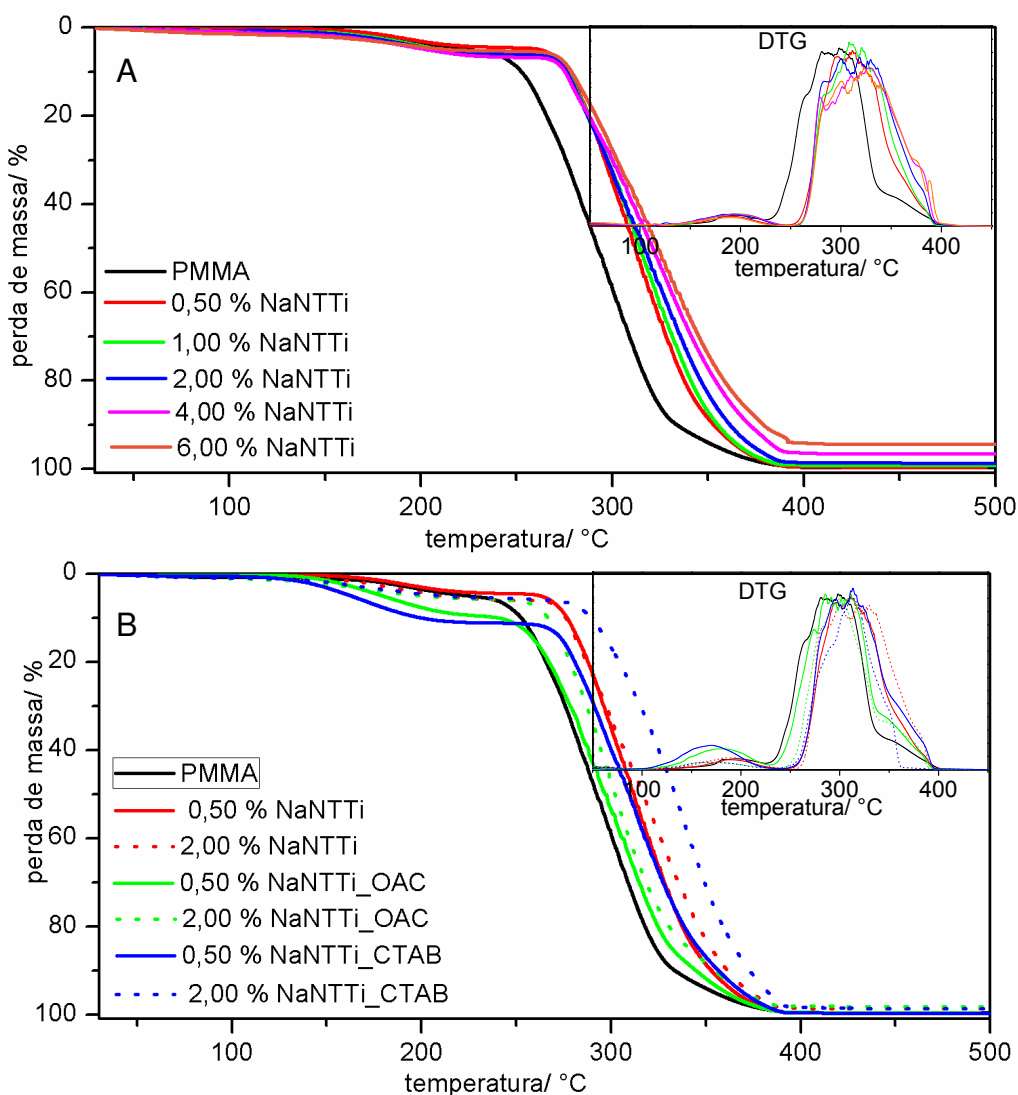


Figura 18: TGA em atmosfera oxidante (ar sintético) dos filmes de PMMA com: **(A)** NaNTTi não modificados e **(B)** NaNTTi modificados.

Quando a medida foi realizada na presença de oxigênio, Figura 18 (A) e (B), foi observado para os nanocompósitos um retardamento do início da degradação termo-oxidativa do polímero em torno de 30°C. O polímero livre (sem NaNTTi) tem seu início de degradação em torno de 235°C e para o filme, por exemplo, com 6,00 % de NaNTTi a temperatura foi de 268°C (Figura 18 (A)). Vale ressaltar que esse aumento não foi proporcional à quantidade de nanotubos nos filmes, pois para o filme com 0,50 % de NaNTTi a temperatura foi de 260°C (início da degradação).

Para o caso dos filmes de PMMA/NaNTTi modificados com ácido oléico (Figura 18 (B)), somente para a composição de 2,00 % foi observada alteração do início da temperatura de degradação (259°C). Essa temperatura ocorreu a 10°C abaixo se comparada à do filme com NaNTTi não modificado.

Para o filme com 2,00 % de NaNTTi modificado com CTAB (Figura 18 (B)) foi observado que o início da degradação ocorreu em temperaturas maiores (282°C). Comparando este resultado com o do polímero puro, verifica-se um aumento de 50°C na temperatura de degradação.

Este aumento na estabilidade térmica do PMMA na presença de NaNTTi (modificado ou não) pode ser devido à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas. É conhecido que a superfície das cargas tem um efeito pronunciado sobre a mobilidade molecular em uma matriz polimérica. Um outro ponto a ser considerado, é a possibilidade da adsorção do polímero sobre a superfície da carga via grupos metoxi-carbonila presentes na cadeia polimérica^{81e}.

Para os filmes de PMMA com NaNTTi (modificado ou não) também foram realizadas análises de medida de ângulo contato (θ) e DSC. Na Figura 19 são apresentadas as curvas de DSC do segundo aquecimento. Na

Tabela 3 encontra-se listados os valores do ângulo de contato e os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) determinados tomando a derivada primeira da curva de DSC.

A circunferência na Figura 19 mostra a faixa de temperatura que caracteriza a T_g de um polímero.

Tabela 3: Valores da T_g e de ângulo de contato dos filmes de PMMA com diferentes concentrações de nanotubo.

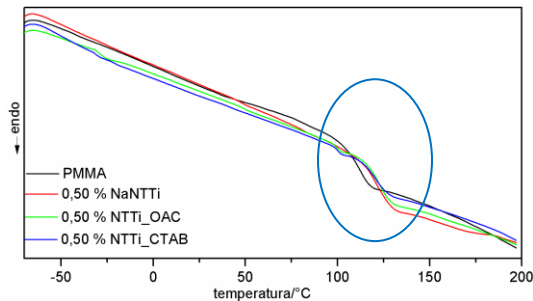


Figura 19: Curvas de DSC dos filmes de PMMA com 0,50 % NaNTTi modificados e não modificados do segundo aquecimento.

amostra	T_g (°C)	θ (°)
PMMA	112	$74,0 \pm 0,1$
0,50 % NaNTTi	120	$70,4 \pm 2,2$
1,00 % NaNTTi	117	$70,3 \pm 3,6$
2,00 % NaNTTi	124	$71,4 \pm 2,4$
4,00 % NaNTTi	125	$68,3 \pm 3,8$
6,00 % NaNTTi	122	$72,2 \pm 2,1$
0,50 % NaNTTi_OAC	122	$70,1 \pm 1,8$
2,00 % NaNTTi_OAC	126	$71,2 \pm 1,4$
0,50 % NaNTTi_CTAB	121	$71,2 \pm 1,1$
2,00 % NaNTTi_CTAB	124	$66,4 \pm 2,0$

Comparando os valores da T_g obtidos pela derivada primeira da curva de DSC, em todos os nanocompósitos houve um aumento não significativo em torno de 10°C . Mais, uma vez, assim como foi observado no TGA, essa variação não foi proporcional a quantidade de nanotubos nos filmes.

Avaliando os valores de ângulo de contato obtidos para os filmes de PMMA com NaNTTi, modificados ou não, observa-se que estes nanotubos não modificaram o caráter hidrofílico do PMMA, exceto o nanocompósito de PMMA com 2,00 % de NaNTTi_CTAB. Para esta amostra a diminuição do ângulo de contato foi um pouco mais acentuada. Essa diminuição sugere aumento do caráter hidrofílico da superfície do polímero.

Por último, neste conjunto de amostras foram avaliadas as propriedades mecânicas por ensaios de tração. Os resultados são apresentados na forma de gráficos na Figura 20.

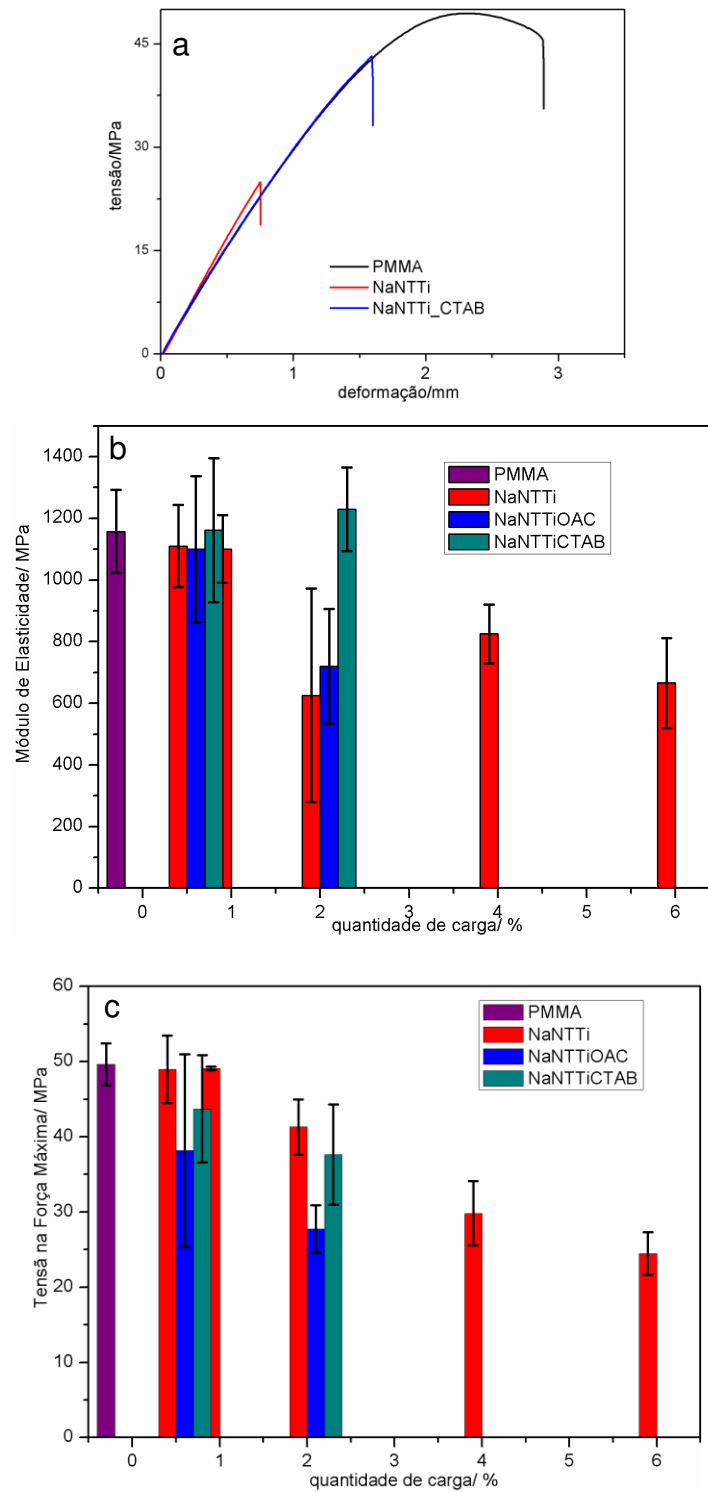


Figura 20: (a) curva de tensão-deformação (demonstrativa) obtida pelo ensaio de tração dos filmes de PMMA com 0,50% de NaNTTi e NaNTTi_CTAB. Valores médios de: (b) módulos de elasticidade e (c) tensão na força máxima dos nanocompósitos.

Os resultados do ensaio mecânico de tração dos nanocompósitos mostram uma drástica diminuição destas propriedades com adição de NaNTTi em quantidade igual ou maiores que 2,00 %.

Essa diminuição pode estar relacionada ao aumento de aglomerados grandes na matriz polimérica, o que, portanto, leva a pontos de fragilidade na matriz, maior concentração de tensões. Comparando as propriedades mecânicas dos nanocompósitos PMMA/NaNTTi_OAC e PMMA/NaNTTi, por exemplo, o módulo de elasticidade (Figura 20 (a)) entre estes nanocompósitos não apresentou diferença. Contudo, o filme PMMA/NaNTTi_OAC apresentou diminuição na tensão na força máxima (Figura 20 (b)), mostrando que o material ficou menos resistente.

Analisando os resultados dos ensaios mecânicos referentes aos filmes de PMMA/NaNTTi_CTAB verifica-se que para este filme o módulo de elasticidade apresentou discreto aumento quando comparado ao polímero puro (Figura 20 (a)).

A diminuição das propriedades mecânicas do PMMA quando se coloca NaNTTi pode estar relacionada ao fato destes nanotubos estarem muito aglomerados (identificados pelas imagens de microscopias eletrônicas e microtomografia de raios X). Estes aglomerados podem gerar pontos de concentração de tensão na matriz. Como já foi mencionado, estes nanotubos “como preparados” se apresentam na forma de aglomerados. Mesmo utilizando um processador ultrassônico, não foi possível “quebrar” tais aglomerados.

Contudo, quando se empregou nanotubos modificados com CTAB foi observado uma diminuição no tamanho dos aglomerados de nanotubos, além de uma distribuição mais homogênea na forma de pequenos aglomerados, o que resultou em uma significativa melhora no módulo de elasticidade, sendo o módulo de elasticidade deste nanocompósito superior ao do PMMA puro. Portanto, uma das dificuldades para se utilizar estes nanotubos como agentes de reforço, consiste em dispersar estas nanopartículas preservando principalmente a sua morfologia, haja visto que tempos muito longos de ultrassom provocam a destruição da morfologia tubular.

4.3.1.2. Nanocompósitos de PMMA com Nanotubos de Titanato Protonado

O objetivo nesta etapa foi investigar a influência da composição química dos nanotubos de titanato na dispersão e também nas propriedades mecânicas e térmicas do PMMA.

Os filmes finos foram obtidos em placas de Petri com espessura em média de 0,08 mm. As concentrações de HNTTi foram de 0,50 e 2,00 % m/m. Estas concentrações foram escolhidas porque o PMMA com 0,50 % de NaNTTi não teve as suas propriedades mecânicas significativamente alteradas, mas teve a estabilidade térmica aumentada. Por outro lado, no PMMA com 2,00 % de NaNTTi houve diminuição drástica nas propriedades mecânicas. Na Figura 21 são apresentadas as fotos dos filmes obtidos com HNTTi modificado e não modificado.

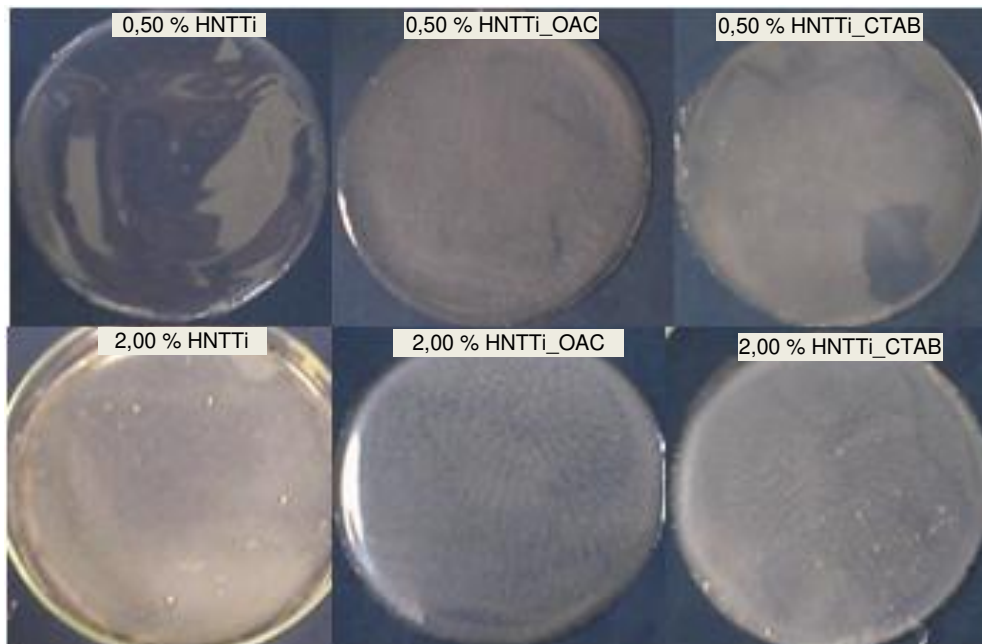


Figura 21: Fotografia dos filmes de PMMA com HNTTi não modificado e modificado produzidos com diferentes concentrações de HNTTi.

Comparando os filmes de PMMA/NaNTTi (Figura 11: 0,50 e 2,00 %) com os filmes de PMMA/HNTTi (Figura 21), nas mesmas concentrações, pode ser observada uma diferença significativa entre estes dois tipos de nanocompósitos.

No filme com 0,50 % de HNTTi ocorre uma diminuição do número de pontos brancos, o que indica que o HNTTi se dispersa melhor no PMMA do que o NaNTTi. Por outro lado, para os filmes obtidos com HNTTi modificados, seja com OAC ou CTAB, não há diferenças significativas quando comparados àqueles filmes de PMMA/HNTTi.

Imagens de microscopia da superfície de fratura destes nanocompósitos são apresentadas na Figura 22.

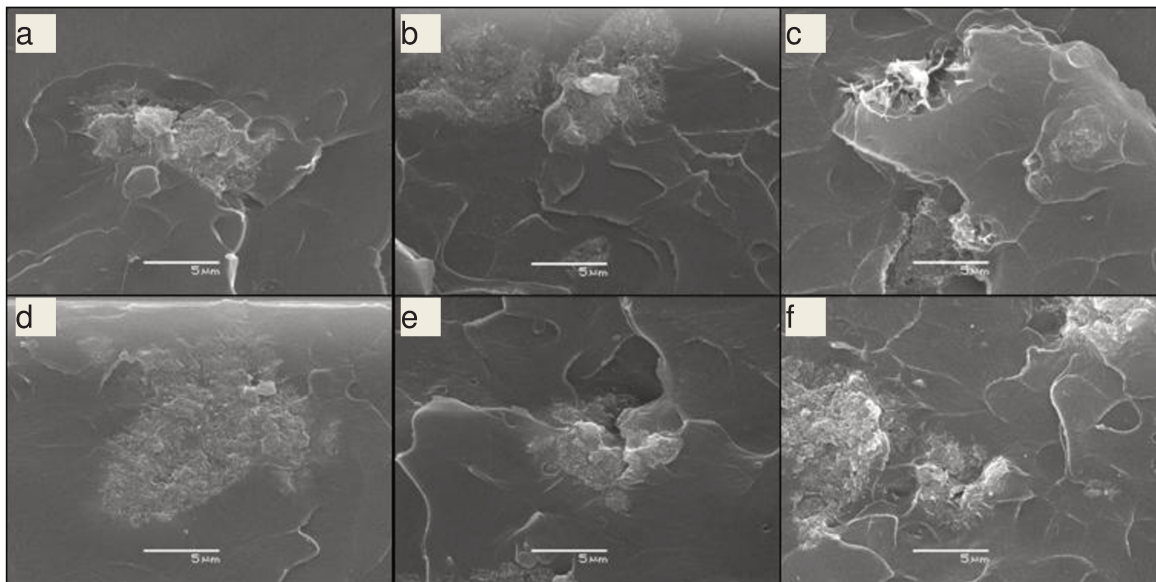


Figura 22: Imagens de SEM da superfície de fratura dos filmes de PMMA com: **(a)** 0,50 % HNTTi; **(b)** 0,50 % HNTTi_OAC, **(c)** 0,50 % HNTTi_CTAB, **(d)** 2,00 % HNTTi, **(e)** 2,00 % HNTTi_OAC e **(f)** 2,00 % HNTTi_CTAB.

As imagens de SEM da superfície de fratura dos filmes de PMMA/HNTTi (Figura 22 (a) e (d)) mostram os nanotubos em forma de aglomerados presentes em alguns pontos da matriz.

Para os nanocompósitos obtidos com HNTTi modificados, tanto com OAC quanto com CTAB (Figura 22 (b), (c), (e) e (f)), as imagens SEM mostram aglomerados grandes de nanotubos.

Ao comparar os filmes de PMMA com HNTTi_CTAB (Figura 22 (c) e (f)) com os filmes de PMMA com NaNTTi_CTAB (Figura 15 (c) e (d)), observa-se que o primeiro nanocompósito apresentou uma distribuição mais heterogênea dos

aglomerados ao longo da matriz. Isto pode ser devido ao fato do HNTTi apresentar em sua superfície um menor teor de CTAB do que o NaNTTi

Filmes de PMMA/HNTTi com espessura de 1 mm foram preparados e analisados por microtomografia. As imagens de microtomografia de raios X destes filmes são apresentadas na Figura 23.

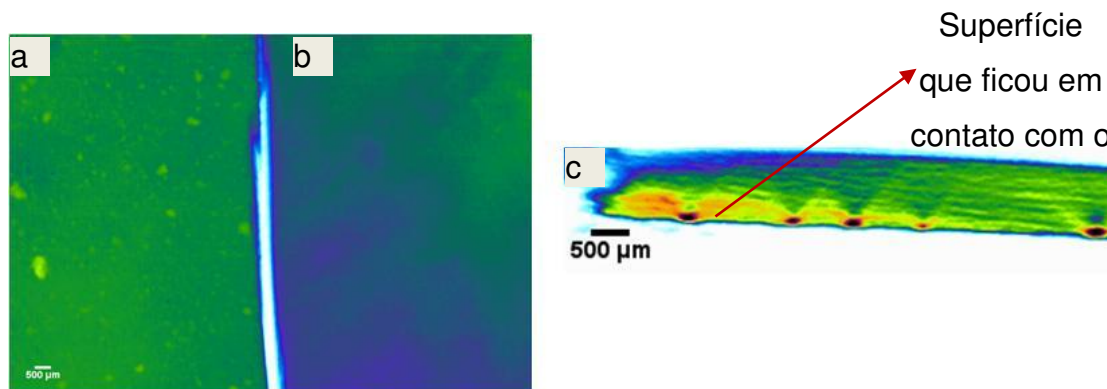


Figura 23: Microtomografias de raios X dos filmes de PMMA: **(a)** com 1,00 % HNTTi, **(b)** puro e **(c)** seção transversal do nanocompósito.

A imagem de microtomografia de raios X do nanocompósito mostrada na Figura 23 (a) mostra ao longo da superfície aglomerados de diferentes tamanhos e distribuídos por toda a matriz. Comparando essa imagem com aquela do filme de PMMA/NaNTTi pode ser observado a mesma característica.

Ao analisar a seção transversal do nanocompósito (Figura 23 (a)), assim como foi observado no filme de PMMA/NaNTTi, também se verifica no filme de PMMA/HNTTi, que os aglomerados maiores estão mais próximos da superfície que ficou em contato com o vidro, indicando novamente a sedimentação dos aglomerados durante a evaporação do solvente.

Imagens de TEM de cortes ultrafinos do filme de PMMA contendo 0,50 % de HNTTi modificado e não modificado foram obtidas e são mostradas na Figura 24. Comparando as imagens de TEM dos nanocompósitos PMMA/NaNTTi (Figura 16 (a)) com PMMA/HNTTi (Figura 24 (a)), no nanocompósito PMMA/HNTTi, além dos aglomerados grandes identificados nas imagens de SEM (Figura 21 (a)), foram encontrados também aglomerados menores, e localizados em alguns pontos da matriz.

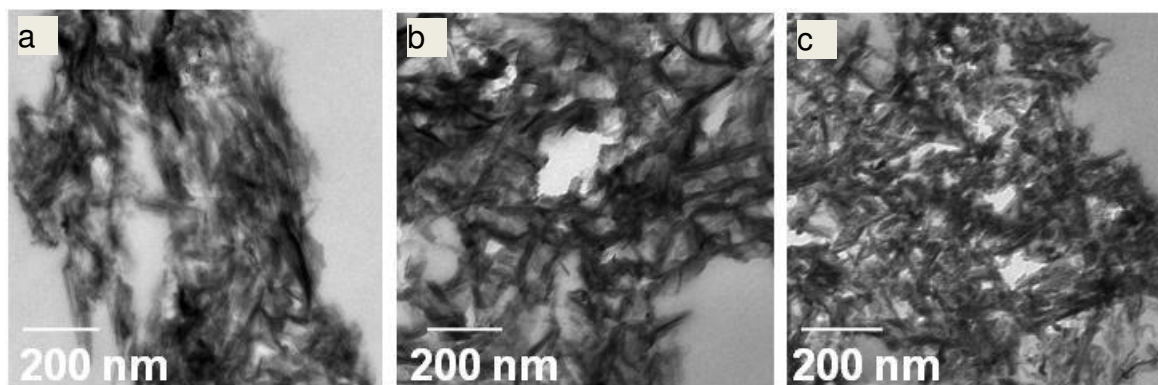


Figura 24: Imagens de TEM obtidas de cortes ultrafinos dos filmes de PMMA com: **(a)** 0,50 % HNTTi; **(b)** 0,50 % HNTTi_OAC e **(c)** 0,50 % HNTTi_CTAB.

Por outro lado, nas imagens de TEM obtidas dos nanocompósitos contendo HNTTi_CTAB e HNTTi_OAC (Figura 24 (b) e (c)), foi observado somente os aglomerados grandes como aqueles observados nos nanocompósitos contendo NaNTTi. Neste caso, a modificação não resultou em melhora da dispersão dos nanotubos.

No intuito de avaliar as propriedades térmicas destes nanocompósitos, foram realizadas medidas de análise termogravimétrica. Na Figura 25 são apresentadas as curvas de TGA obtidas em atmosfera inerte e oxidante.

Os gráficos de TGA em atmosfera inerte, Figura 25 (A), indicam que o HNTTi não altera o processo de degradação térmica da matriz, pois não houve alterações no perfil da curva de perda de massa, assim como foi observado no filmes de PMMA/NaNTTi.

As curvas de TGA em atmosfera oxidante, Figura 25 (A), mostram que o nanotubo de titanato protonado retarda o início da degradação termo-oxidativa do polímero em 20°C. Comparado ao nanotubo com sódio essa diferença foi de menos de 10°C.

Em relação aos nanotubos de titanato protonado modificados o comportamento termo-oxidativo foi o mesmo descrito para os nanotubos de titanato de sódio modificados, ou seja, a modificação dos nanotubos com CTAB proporcionou um aumento da temperatura de degradação térmica do polímero em atmosfera oxidante.

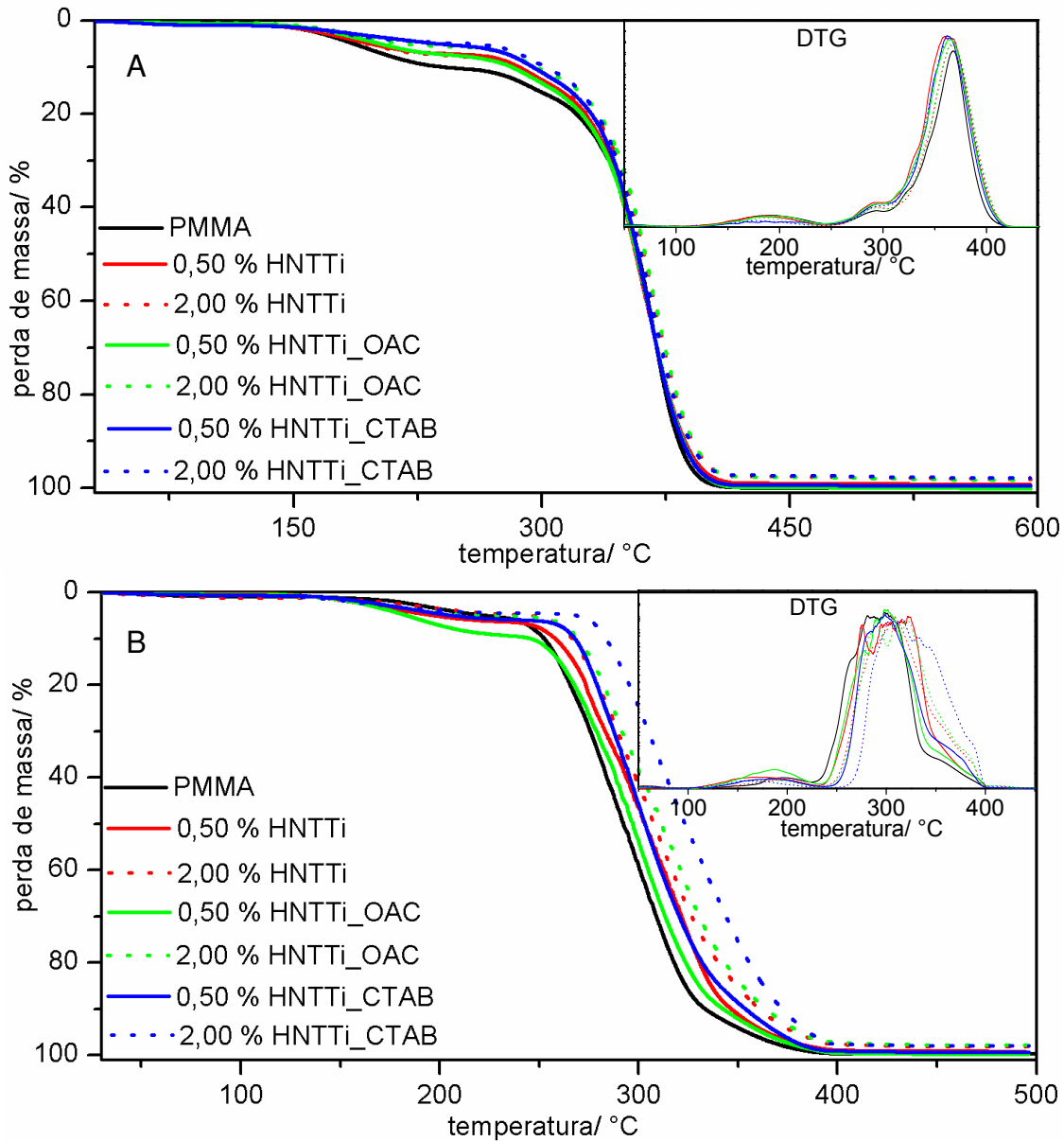


Figura 25: Análise termogravimétrica (TGA) dos filmes de PMMA com HNTTi: **(A)** em atmosfera inerte e **(B)** em atmosfera oxidante.

Na Figura 26 são apresentadas as curvas de DSC do segundo aquecimento dos filmes de PMMA com e sem HNTTi. Os valores de T_g determinados através da derivada primeira da curva de DSC e os valores do ângulo de contato são apresentados na Tabela 4.

Os dados de DSC do HNTTi, modificado ou não, mostram um aumento não significativo em torno de 10°C na T_g do polímero, assim como foi observado para

os nanocompósitos contendo NaNTTi. Mais uma vez a quantidade de nanotubo não guarda relação com o aumento da T_g .

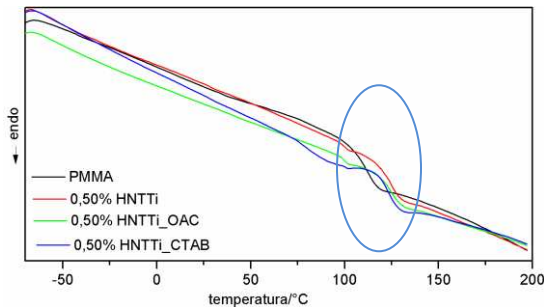


Figura 26: Curvas de DSC dos filmes de PMMA com 0,50 % HNTTi modificados e não modificado do segundo aquecimento.

Tabela 4: Valores da T_g e de ângulo de contato dos filmes de PMMA com diferentes concentrações de nanotubo.

amostra	T_g (°C)	θ (°)
PMMA	112	$74,0 \pm 0,1$
0,50 % HNTTi	124	$70,4 \pm 2,5$
2,00 % HNTTi	123	$72,4 \pm 2,1$
0,50 % HNTTi_OAC	125	$73,3 \pm 1,5$
2,00 % HNTTi_OAC	125	$70,4 \pm 1,1$
0,50 % HNTTi_CTAB	123	$74,0 \pm 1,6$
2,00 % HNTTi_CTAB	124	$72,4 \pm 3,3$

Avaliando-se os valores de ângulo de contato obtidos para os filmes de PMMA com HNTTi modificado ou não, observa-se que estes nanotubos não modificaram o caráter hidrofílico do PMMA, assim como foi observado para PMMA contendo NaNTTi. Vale ressaltar que a medida de ângulo de contato não só depende da tensão interfacial, mas também da rugosidade da superfície, superfícies rugosas tendem a aumentar o ângulo de contato.

Adicionalmente, neste conjunto de amostras foram avaliadas as propriedades mecânicas por ensaios de tração. Os resultados são apresentados na forma de gráficos na Figura 27.

Os resultados dos ensaios mecânicos mostram que a adição de 0,50 % de HNTTi resultou em um aumento não significativo da tensão na força máxima e no módulo de elasticidade (Figura 27), quando comparado ao PMMA puro e também ao nanocompósito PMMA/NaNTTi de mesma concentração.

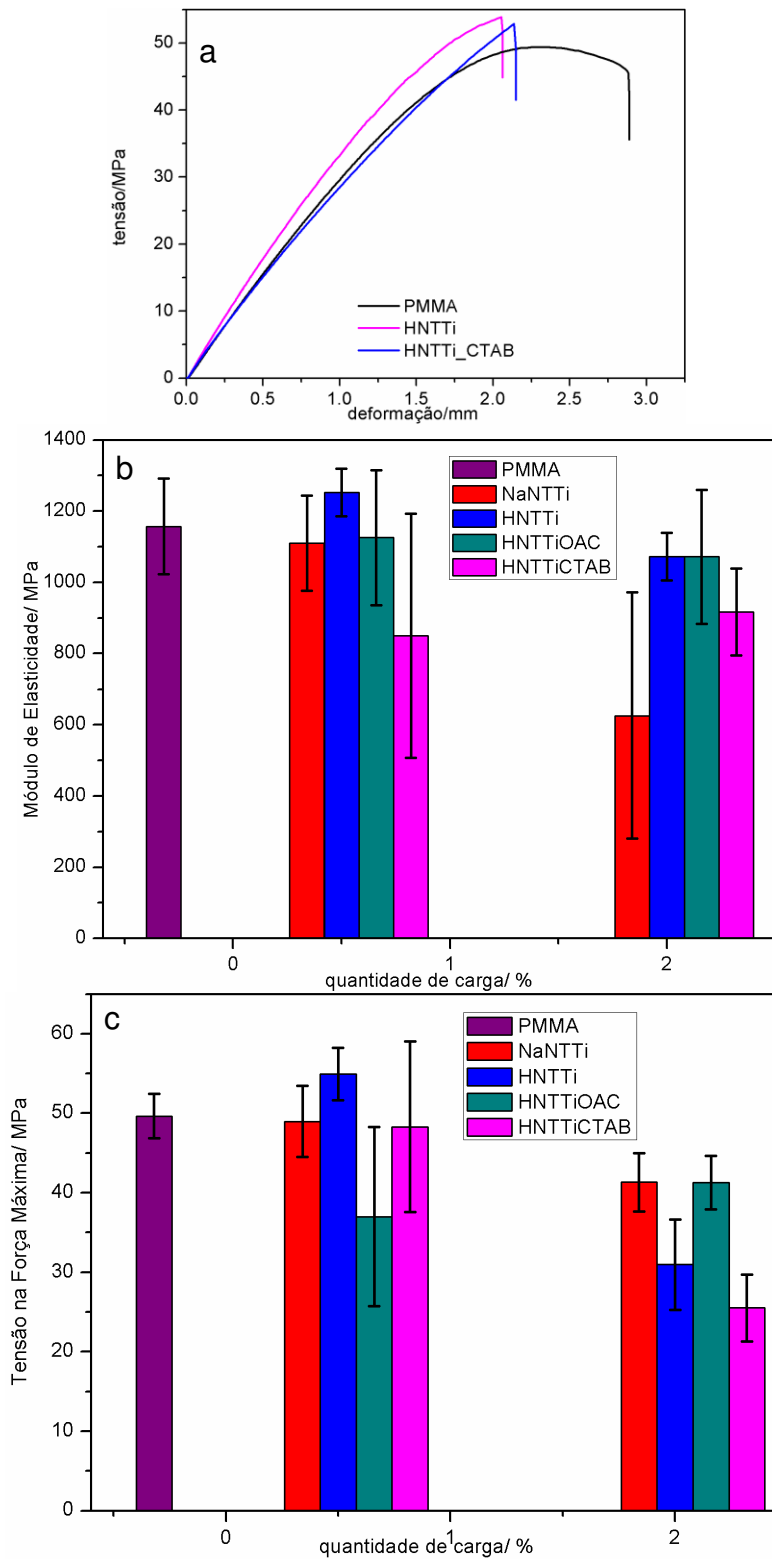


Figura 27: (a) curva de tensão-deformação (demonstrativa) obtida pelo ensaio de tração dos filmes de PMMA com 0,50% de HNTTi e HNTTi_CTAB. Valores médios de: (b) módulos de elasticidade e (c) tensão na força máxima dos nanocompósitos

Comparando o módulo de elasticidade entre os nanocompósitos contendo 2,00 % HNTTi e NaNTTi observa-se aumento de aproximadamente 40% desta propriedade para o PMMA/HNTTi (Figura 27 (a)).

Essa melhoria nas propriedades mecânicas, comparados ao filmes de PMMA/NaNTTi, pode estar relacionada a uma melhor interação e compatibilidade entre o HNTTi e o PMMA. Mais uma vez, o decréscimo das propriedades mecânicas aqui observadas para os filmes de PMMA com 2,00 % de HNTTi pode estar relacionado com o aumento do número de aglomerados maiores na matriz polimérica, o que, portanto, leva ao aumento dos pontos de concentração de tensão na matriz.

Analisando as propriedades mecânicas do filme de PMMA/HNTTi e as do filme PMMA/HNTTi_OAC a 2,00 %, por exemplo, o módulo de elasticidade para ambos os filmes é igual (Figura 27 (a)). No caso da tensão na força máxima o PMMA/HNTTi_OAC a 2,00 % aumentou em torno de 25 % (Figura 27 (b)).

Em relação ao HNTTi modificado com CTAB, tanto no módulo de elasticidade quanto na tensão na força máxima houve uma diminuição quando comparado às dos filmes de PMMA/HNTTi (Figura 27). Nas imagens de SEM e TEM dos filmes de PMMA/HNTTi_CTAB, (Figura 22 (c) e (f), Figura 24 (c), respectivamente), não foi observada a presença de aglomerados menores, talvez por isso não foi observada uma melhora nas propriedades mecânicas.

Comparando-se o conjunto de resultados apresentados para o PMMA com HNTTi com aqueles apresentados anteriormente para o PMMA com NaNTTi, observa-se que a composição química afeta diretamente as propriedades térmicas e mecânicas do polímero. Outro ponto importante: o nanocompósito contendo HNTTi apresentou algumas propriedades mecânicas superiores às dos nanocompósitos contendo os nanotubos de titanato de sódio. Essas diferenças podem estar relacionadas a uma maior quantidade de ligações Ti-O-H presentes na superfície do HNTTi, o que poderia estar gerando uma maior compatibilização da carga com a matriz através da interação entre estes grupos hidroxila do nanotubo e carbonila do polímero.

4.3.1.3. Preparação de Nanocompósitos de PMMA e Nanofitas de Titanato de Sódio

O objetivo nesta etapa foi investigar a influência da morfologia das nanopartículas de titanato de sódio nas propriedades mecânicas e térmicas do PMMA. Os filmes finos foram obtidos com espessura em média de 0,08 mm. As concentrações de nanofitas foram de 0,50 e 2,00 % m/m.

Na Figura 28 são apresentadas as fotos dos filmes obtidos contendo NaNFTi modificada e não modificada.

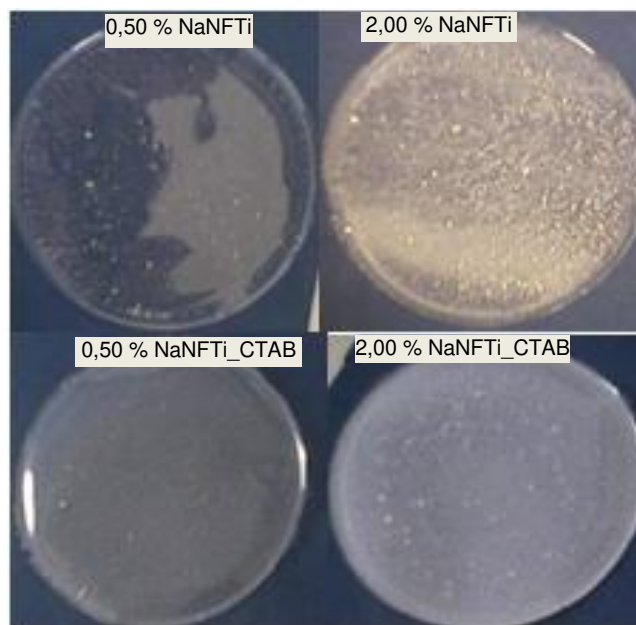


Figura 28: Fotografia dos filmes de PMMA com NaNFTi não modificada e modificada produzidos com diferentes concentrações de NaNFTi.

Comparando-se os filmes de PMMA/NaNFTi (Figura 11) com os filmes de PMMA/NaNFTi (Figura 28), ambas as nanoestruturas não modificadas e nas mesmas concentrações, pode ser observado que as NaNFTi possuem uma menor dispersão ao longo do PMMA do que os NaNFTi.

As fotos dos filmes obtidos com NaNFTi_CTAB mostram diminuição significativa do número de pontos brancos, quando comparado com os filmes de PMMA/NaNFTi, o que caracteriza mais uma vez, que o processo de modificação

das nanopartículas promove uma melhora no processo de dispersão das nanoestruturas na matriz polimérica.

Imagens de SEM da superfície de fratura dos filmes contendo NaNFTi não modificadas e modificadas foram realizadas e são apresentadas na Figura 29.

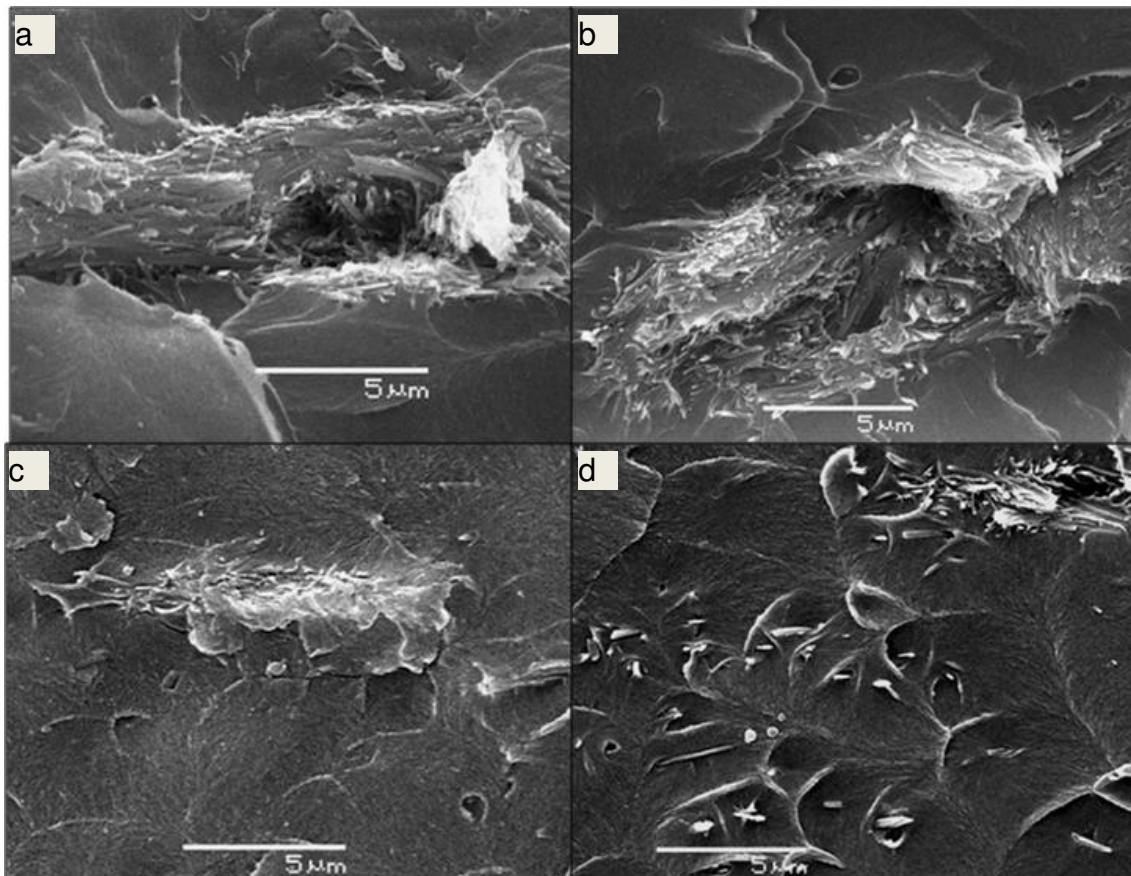


Figura 29: Imagens de SEM da superfície de fratura dos filmes de PMMA com: (a) 0,50 % NaNFTi, (b) 2,00 % NaNFTi, (c) 0,50 % NaNFTi_CTAB e (d) 2,00 % NaNFTi_CTAB.

Nas imagens de SEM, assim como nos casos anteriores, observa-se a presença de grandes aglomerados de nanofitas nos filmes de PMMA/NaNFTi de diferentes concentrações (Figura 29 (a) e (b)). Todavia, diferente dos outros casos, ao longo da fratura não foram encontrados aglomerados com tamanhos menores que 5 μm . Vale ressaltar também que estes aglomerados não estão distribuídos pela matriz homogeneamente. Tais resultados indicam que as NaNFTi possuem uma dispersão menor nesta matriz polimérica do que os NaNFTTi.

As imagens de SEM dos nanocompósitos com NaNFTi modificadas com CTAB, Figura 29 (c) e (d), mostram presença de aglomerados de nanofitas maiores que 5 μm , porém também foi possível observar ao longo da matriz nanofitas em forma de pequenos aglomerados. Esses resultados mostram que a modificação com CTAB resultou em uma melhora da dispersão das nanofitas, assim como foi observado para os nanocompósitos de PMMA/NaNFTi_CTAB.

Filmes de PMMA/NaNFTi com espessura de 1 mm também foram preparados e analisados por microtomografia. As imagens destes filmes são apresentadas na Figura 30.

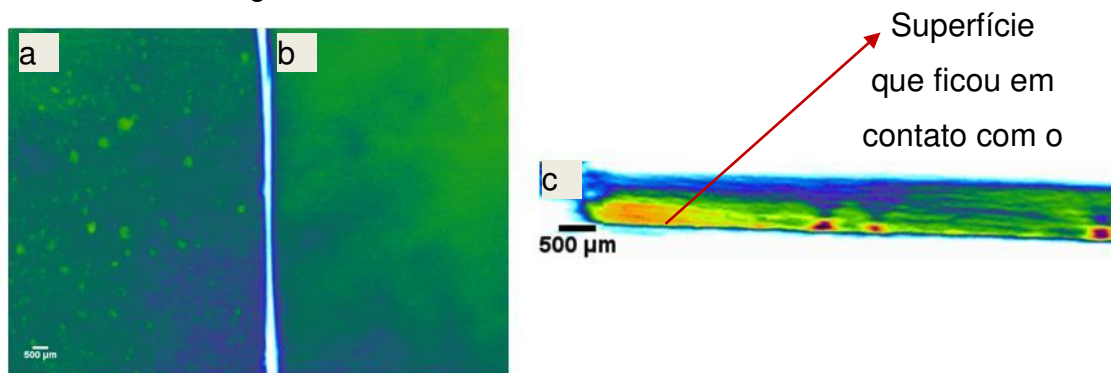


Figura 30: Microtomografias de raios X dos filmes de PMMA: **(a)** com 1,00 % NaNFTi, **(b)** puro e **(c)** seção transversal.

A imagem de microtomografia de raios X do nanocompósito apresentada na Figura 30 (a) mostra regiões da amostra onde a NaNFTi está aglomerada, o que é concordante com as imagens de SEM. Comparando-se essa imagem com aquela do filme de PMMA/NaNFTi pode ser observado uma diminuição, principalmente, dos pontos verdes pequenos, indicando que as nanofitas não estão distribuídas homogeneamente no nanocompósito.

Ao se analisar a seção transversal do nanocompósito (Figura 30 (c)), assim como foi observado no filme de PMMA/NaNFTi, destacam-se no filme de PMMA/NaNFTi aglomerados maiores próximos da superfície que ficou em contato com o vidro, indicando novamente, a sedimentação dos aglomerados durante o processo de evaporação do solvente.

Imagens de TEM de cortes ultrafinos do nanocompósito contendo 0,50 % de NaNFTi e NaNFTi_CTAB foram também obtidas e são mostradas na Figura 31.

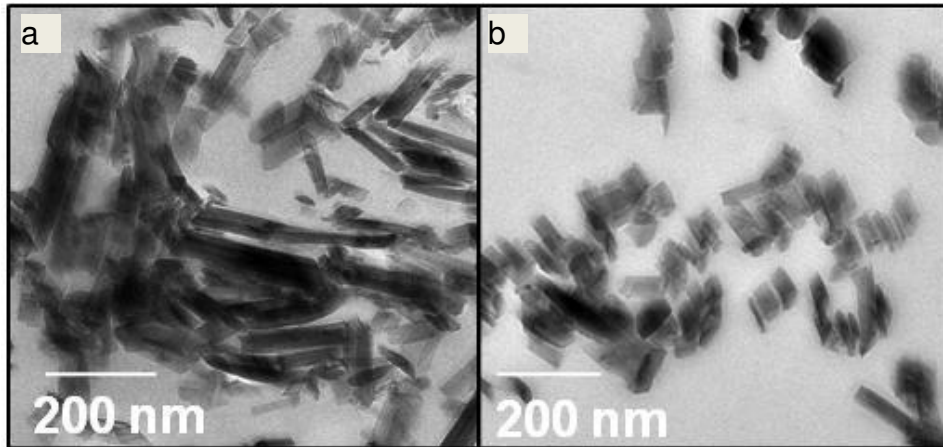


Figura 31: Imagens de TEM obtidas de cortes ultrafinos dos filmes de PMMA com: **(a)** 0,50 % NaNFTi; **(b)** 0,50 % NaNFTi_CTAB.

As imagens de TEM obtidas do nanocompósito de PMMA/NaNFTi mostram as nanofitas em forma de aglomerados (Figura 31 (a)), e estes aglomerados foram observados em pontos bastante isolados na amostra, quando comparados aos demais nanocompósitos com nanotubos de titanato.

Assim como a modificação do NaNFTi com CTAB resultou em melhor dispersão dos nanotubos na matriz polimérica (Figura 16 (c)), observa-se nas imagens TEM (Figura 31 (b)) o mesmo resultado para o nanocompósito contendo as nanofitas modificadas com CTAB.

Comparando-se o comprimento das nanofitas (modificadas ou não) antes e depois da incorporação na matriz polimérica, pode ser observada uma diminuição significativa no comprimento destas nanoestruturas. Este efeito pode ser atribuído ao tratamento de dispersão empregado na preparação dos filmes.

Medidas de TGA também foram obtidas em atmosfera inerte e oxidante e as curvas de TGA são apresentadas na Figura 32.

Assim como as demais nanoestruturas de titanato, em atmosfera inerte as NaNFTi não alteraram o processo de degradação térmica da matriz, Figura 32 (A).

A curva de TGA em atmosfera oxidante, Figura 32 (A), do nanocompósito obtido com a NaNFTi possui algumas diferenças daquela obtida com o nanocompósito com NaNFTi. Para o filme obtido com 0,50 % de nanofita o início da degradação foi em torno de 256°C, temperatura próxima à que foi observada

com o filme obtido na mesma concentração de nanotubo de titanato de sódio. Porém, para o PMMA com NaNFTi, quando se aumentou a concentração para 2,00 %, o início da degradação foi deslocado para 277°C, aproximadamente 10°C a mais se comparado com os resultados obtidos com o nanocompósito com NaNFTi. Neste caso, a concentração de NaNFTi influenciou de forma mais significativa na temperatura de degradação do que a dos nanotubos.

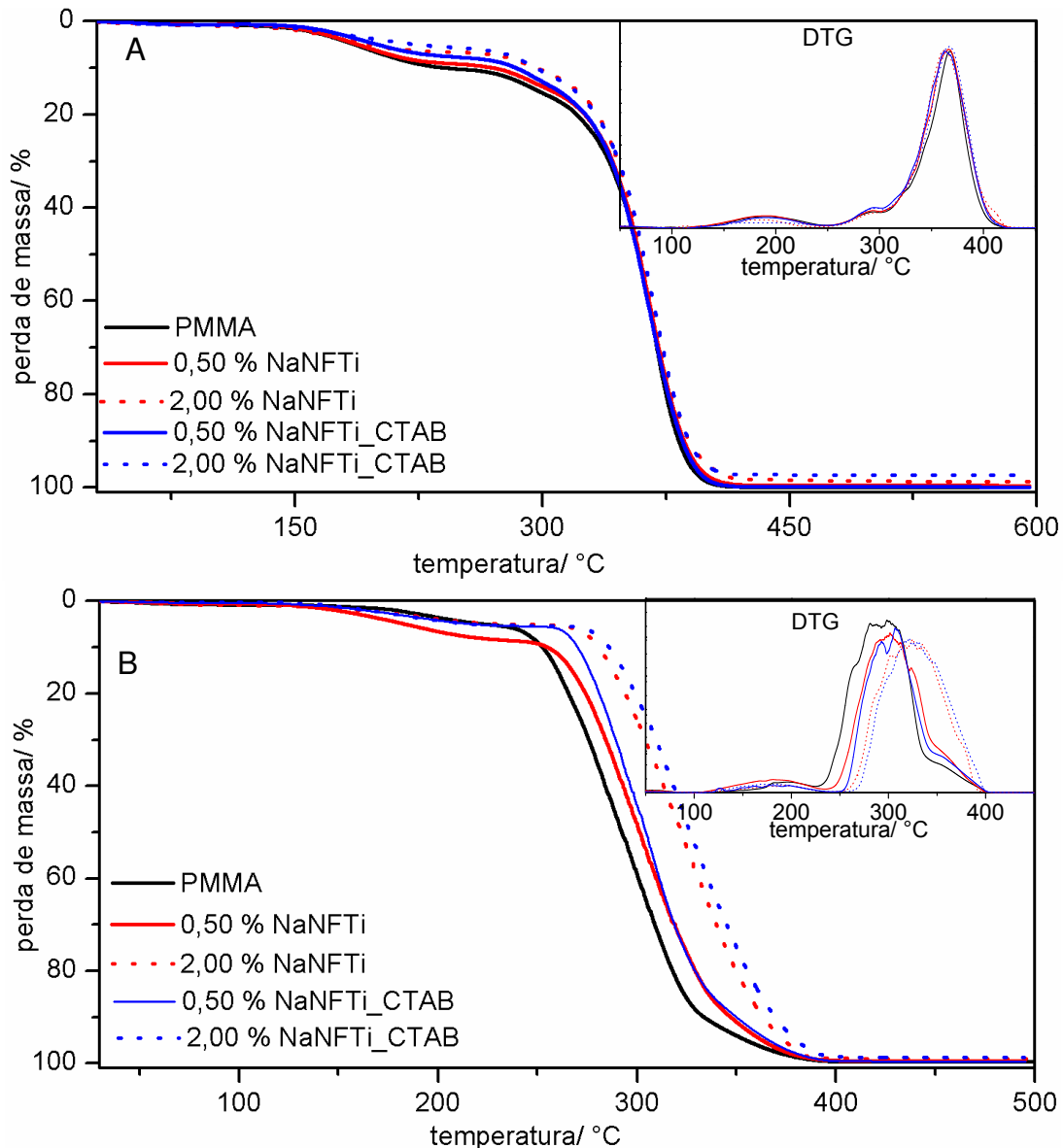


Figura 32: Análise termogravimétrica (TGA) dos filmes de PMMA com NaNFTi: **(A)** em atmosfera inerte e **(B)** em atmosfera oxidante.

Em relação aos filmes obtidos com as nanofitas de titanato modificadas com CTAB, não foram observadas diferenças na temperatura de degradação quando comparados com aqueles obtidos com os nanotubos de titanato modificados com CTAB.

Na Figura 33 são apresentadas as curvas de DSC do segundo aquecimento dos filmes de PMMA com e sem NaNFTi. Os valores de T_g determinados através da derivada primeira da curva de DSC e os valores do ângulo de contato são apresentados na Tabela 5.

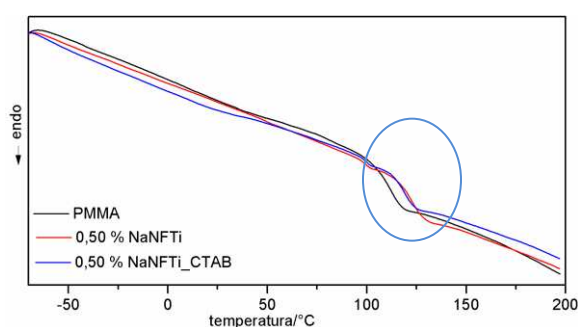


Figura 33: Curvas de DSC dos filmes de PMMA com 0,50 % NaNFTi modificados e não modificado do segundo aquecimento.

Tabela 5: Valores da T_g e de ângulo de contato dos filmes de PMMA com diferentes concentrações de nanofitas.

amostra	T_g (°C)	θ (°)
PMMA	112	$74,0 \pm 0,1$
0,50 % NaNFTi	124	$72,1 \pm 0,8$
2,00 % NaNFTi	126	$73,3 \pm 0,6$
0,50 % NaNFTi_CTAB	119	$69,4 \pm 1,9$
2,00 % NaNFTi_CTAB	122	$70,5 \pm 0,8$

Como observado na Figura 33 e Tabela 5 a NaNFTi, tanto a modificada quanto a não modificada, aumenta a T_g do polímero em torno de 10°C , valor este não muito significativo, assim como foi observado para os nanocompósitos contendo NaNFTi.

Assim como nos outros casos descritos, através dos valores de ângulos de contato da superfície encontrados, as nanofitas de titanato de sódio não alteram o caráter hidrofílico do polímero.

Por fim, neste conjunto de amostras foram avaliadas as propriedades mecânicas por ensaios de tração. Os resultados são apresentados na forma de gráficos na Figura 34.

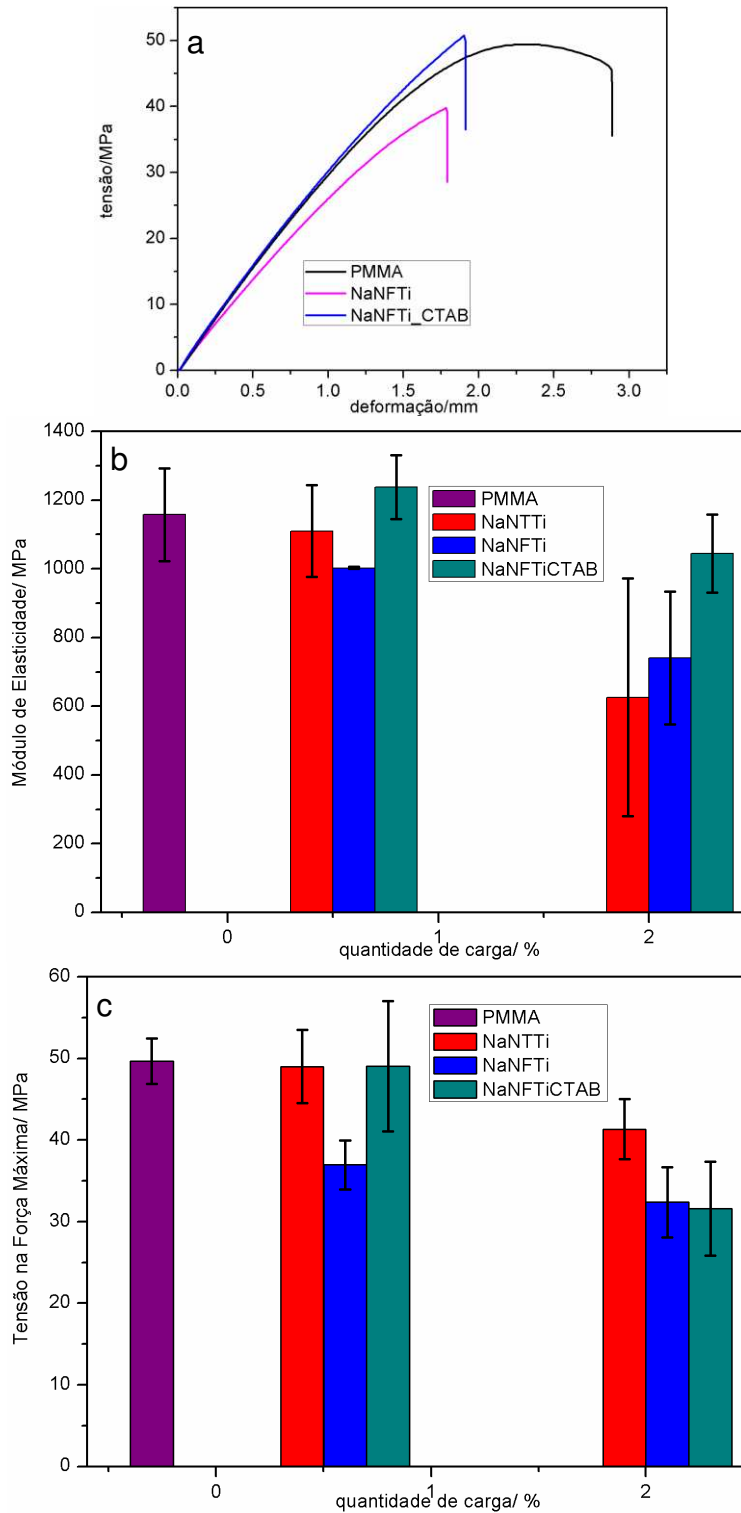


Figura 34: (a) curvas de tensão-deformação (demonstrativa) obtida pelo ensaio de tração dos filmes de PMMA com 0,50% de NaNFTi e NaNFTi_CTAB. Valores médios de: (b) módulos de elasticidade e (c) tensão na força máxima dos nanocompósitos

Os resultados dos ensaios mecânicos mostram que mesmo em pequena quantidade as nanofitas promovem uma redução das propriedades mecânicas mais acentuada que os nanotubos de titanato (Figura 34). Mais uma vez, essa diminuição pode estar relacionada à presença dos aglomerados na matriz polimérica, o que, portanto, leva a pontos de concentração de tensão na matriz.

Comparando-se os resultados de ensaio mecânico entre os filmes de PMMA com NaNFTi e NaNFTi_CTAB, observa-se que os filmes de PMMA/NaNFTi_CTAB resultaram em propriedades mecânicas melhores do que o filme de PMMA/NaNFTi. Por exemplo, o módulo de elasticidade do filme de PMMA/NaNFTi_CTAB (nas diferentes concentrações) foi aproximadamente 25 % maior do que do filme de PMMA/NaNFTi (Figura 34 (a)), e a tensão na força máxima do nanocompósito de PMMA/NaNFTi_CTAB (com 0,50 % m/m) foi também 25 % maior do que o do nanocompósito PMMA/NaNFTi na mesma concentração (Figura 34 (b)).

Os resultados aqui apresentados mostram que, assim como a composição química influencia as propriedades térmicas e mecânicas do PMMA, o tipo de morfologia também afeta essas propriedades. Neste caso a morfologia do tipo fita resultou em produto com propriedades mecânicas inferiores, quando comparado ao produto obtido com tubos. Mas por outro lado, as nanofitas resultaram em maior estabilidade térmica da matriz polimérica.

Dentro do conjunto de resultados aqui apresentados, foi possível verificar que, independente do tipo de nanoestrutura empregada, nenhuma resultou em aumento significativo das propriedades mecânicas do PMMA puro. Isto pode estar relacionado ao fato das nanoestruturas estarem aglomeradas. Mesmo usando agentes modificadores não foi possível obter uma melhora significativa nas propriedades mecânicas, o que reforça que o motivo de tal efeito esteja ligado à presença das nanoestruturas na forma de aglomerados.

Por outro lado, foi observado que ambas as nanoestruturas de titanato aumentam a estabilidade termo-oxidativa do polímero, sendo que, as nanofitas tiveram um aumento mais pronunciado. Sendo assim, uma outra possibilidade que surge para a aplicação destes materiais seria como retardantes de chama. Para

isso, foram feitos testes de LOI, os quais são indicativos da resistência do material à ação do fogo. Valores maiores de LOI significam que o material necessita de uma maior quantidade de oxigênio para entrar em ignição e sustentar o processo de queima. Assim, quanto menor o valor obtido, mais facilmente a queima ocorrerá. Por exemplo, para fios e cabos o teor de LOI aceito é de 30 % ou mais. Na atmosfera temos em torno de 19 % de oxigênio.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de LOI para cada amostra.

Tabela 6: Valores de índice limite de oxigênio obtidos para o polímero puro e os nanocompósitos.

amostra	LOI (%)
PMMA	17 ± 1
PMMA + 1,00 % NaNTTi	17 ± 1
PMMA + 1,00 % HNTTi	17 ± 1
PMMA + 1,00 % NaNFTi	19 ± 1

Os dados do ensaio mostram que somente a nanofita produziu aumento na quantidade de LOI de 17 %, o polímero puro, para 19 % o nanocompósito com NaNFTi.

4.3.2. Nanocompósitos de borracha natural com Nanoestruturas de Titanato

A borracha natural é um polímero de poli (cis-1,4-isopreno). A fórmula estrutural esta apresentada na Figura 35. Apresenta propriedades únicas devido à sua estrutura intrínseca, alta massa molar e presença de outros componentes minoritários como proteínas, carboidratos, lipídeos e minerais presentes no látex⁹².

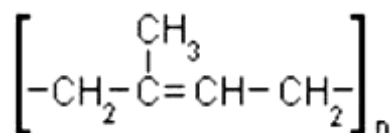


Figura 35: Fórmula estrutural do poli-isopreno.

A borracha natural é um material estratégico, pois não pode ser substituída por borrachas sintéticas em muitas aplicações. Isto se deve a dois fatores:

- i) suas propriedades especiais, como resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão, fácil adesão a tecidos e aços e impermeabilidade, propriedades isolantes de eletricidade, impermeabilidade à líquidos e gases, capacidade de dispersar calor e maleabilidade à baixas temperaturas;
- ii) relação preço *versus* desempenho das borrachas sintéticas que se equiparam à borracha natural⁹².

Estes aspectos têm feito com que a borracha natural seja utilizada em milhares de produtos, por exemplo, adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, material cirúrgico, preservativos, pisos, etc. Um exemplo prático da importância da borracha natural está na fabricação de pneus para caminhões, ônibus e aviões, que não podem ser feitos com borracha sintética devido à drástica diminuição de suas propriedades⁹².

A incorporação de nanopartículas à borracha natural pode proporcionar melhoria em propriedades como: módulo de elasticidade, resistência a solvente e radiação ultravioleta, propriedades de barreira, estabilidade dimensional e de resistência à chama⁹²⁻⁹³. A maioria dos trabalhos referentes a nanocompósitos de borracha natural utiliza argilas como cargas⁹²⁻⁹⁴, porém outras cargas também vêm sendo empregadas, tais como, nanopartículas de sílica⁹⁵, nanopartículas de celulose⁹⁶ e nanotubos de carbono⁹⁷.

O objetivo nesta etapa foi investigar o efeito da morfologia e da composição química das nanoestruturas de titanato nas propriedades mecânicas e térmicas da borracha natural.

Os filmes obtidos após a evaporação da água apresentaram espessura média de 1 mm. O teor de nanoestruturas nos filmes foi de 1,00 % m/m. Na Figura 36 são apresentadas as fotos dos filmes obtidos após a secagem. A fotografia do filme obtido com nanotubos de titanato de sódio (Figura 36 (b)) mostram regiões ricas em nanotubos (região marcada na foto com circunferências), enquanto que as nanofitas de titanato (Figura 36 (c)) resultaram em uma distribuição mais

homogênea ao longo do filme, ou seja, não existem “ilhas” de nanofitas, porém a parte do filme que ficou em contato com o molde apresentou-se mais branca, indicando separação da borracha ou sedimentação durante a etapa de secagem.

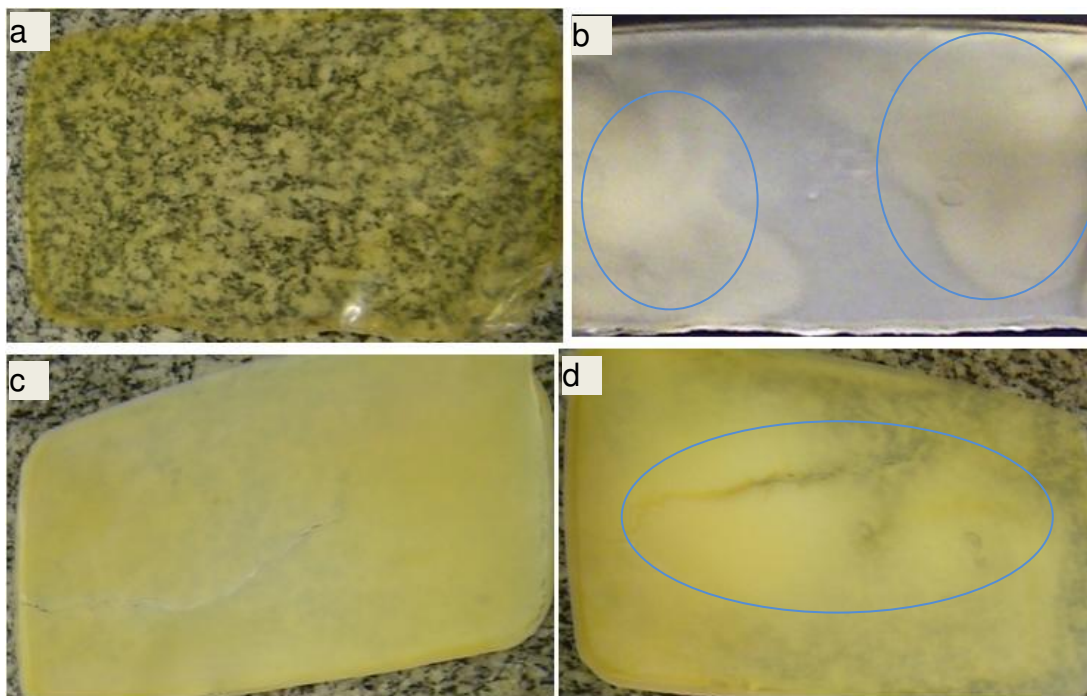


Figura 36: Fotografia dos filmes de borracha com 1,00 % de nanoestruturas de titânio: **(a)** borracha pura, **(b)** NaNTTi, **(c)** NaNFTi e **(d)** HNTTi.

A fotografia do filme com HNTTi (Figura 36 (d)), mostra os nanotubos concentrados no centro do filme (região marcada na foto com circunferência), sendo, portanto, um pouco diferente do que foi observado para os nanotubos de titanato de sódio. Em relação ao filme com HNTTi foi observado que a parte inferior do filme (parte que ficou em contato com a forma) estava bastante branca e com aspecto granular, sugerindo início de coagulação da borracha, que pode ter ocorrido devido ao baixo pH que a dispersão destes nanotubos apresenta.

Imagens de SEM usando elétrons retroespalhados são apresentadas na Figura 37. Essas imagens foram realizadas na superfície dos filmes obtidos da borracha com as nanoestruturas de titanato que ficou em contato com a forma e também para a amostra de borracha com HNTTi cuja superfície ficou em contato

com o ar. No caso da borracha pura, como o filme não apresentou contraste não foi possível obter imagens de SEM.

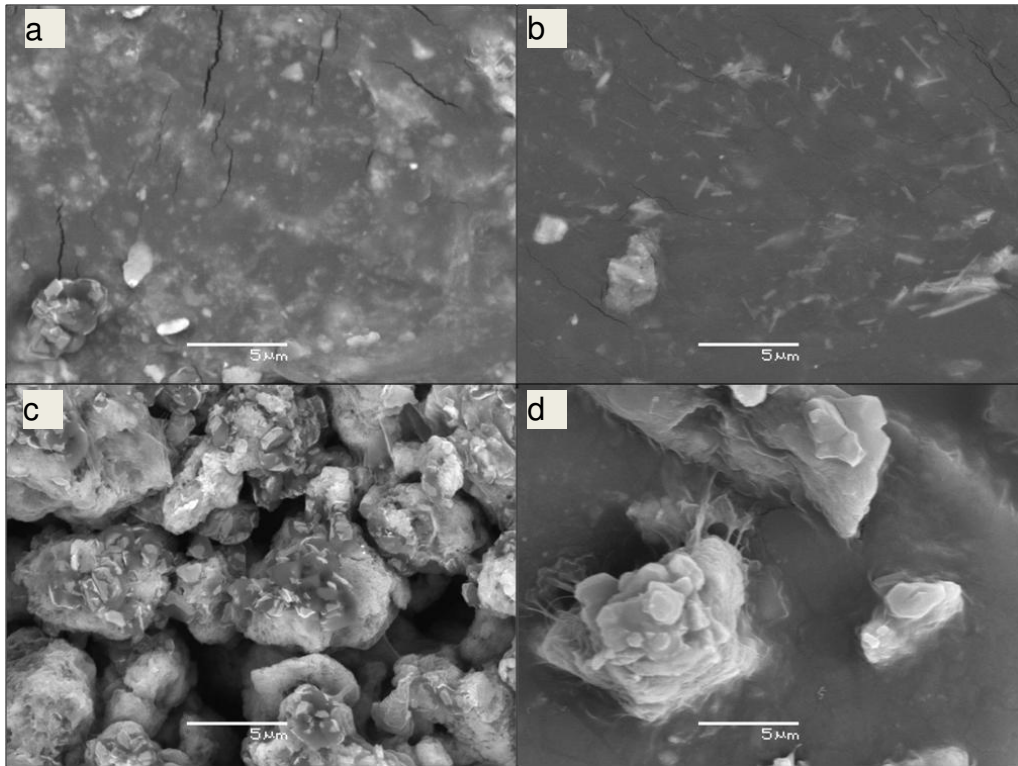


Figura 37: Imagens de SEM da superfície dos filmes de borracha com 1,00 % de nanoestruturas de titanato: **(a)** NaNTTi, **(b)** NaNFTi, **(c)** HNTTi (superfície em contato com a forma) e **(d)** HNTTi (superfície em contato com o ar).

As imagens da borracha com NaNFTi e NaNTTi, Figura 37 (a) e (b), mostram as nanoestruturas aglomeradas, porém bastante dispersas ao longo da matriz. Também pode ser observada a presença de trincas, indicando contração do filme durante a secagem. Essas trincas são resultados da secagem e da baixa coesão do filme. O filme sofre pequenas fraturas quando a água é liberada, o que leva a uma contração. Pode ser observado que as trincas estão sempre próximas aos agregados. Possivelmente eles são os últimos a perderem água, o que provoca o rompimento do filme que se estica.

Na borracha com nanotubo de titanato protonado, Figura 37 (c), esses nanotubos estão na forma de grandes aglomerados, os quais estão situados

acima do filme da borracha, indicando uma separação entre a nanoestrutura e o filme de borracha.

Nos nanocompósitos de borracha com as nanoestruturas de titanato de sódio, também foram encontrados alguns aglomerados das nanoestruturas acima do filme de borracha, porém a quantidade e tamanho é menor do que os aglomerados encontrados no filme de borracha com nanotubo de titanato protonado. Essas imagens mostram que dentre as nanoestruturas de titanato, o HNTTi foi o que apresentou menor interação com a borracha.

Com relação à dispersão das nanocargas, a NaNFTi foi a que apresentou melhor resultado, o que pode estar relacionado ao fato das nanofitas apresentarem potencial zeta mais negativo o que resultaria em uma interação mais forte entre a borracha e as nanoestruturas. Esta interação é beneficiada porque os íons sódio (que atuam como uma ponte iônica entre as nanoestruturas de titanato e a matriz polimérica, ambas contendo excesso de cargas negativas) estariam mais próximos da superfície da nanoestrutura, levando, portanto, a um aumento de sítios de interação^{94a, 98}. Portanto o mecanismo de interação é baseado em adesão eletrostática.

Imagens de SEM da superfície do filme de látex que ficou em contato com o ar também foram realizadas. As imagens desta superfície para os nanocompósitos com NaNTTi e NaNFTi foram semelhantes àquelas da superfície que ficou em contato com a forma. Porém para o nanocompósito com HNTTi observa-se diferenças (Figura 37 (d)). A imagem de SEM da superfície que ficou em contato com ar apresentou uma quantidade menor de aglomerados sobre a superfície do filme, o que indica que durante o processo de secagem os nanotubos de titanato protonado tendem a se separar da borracha.

Imagens de AFM de topografia e de contraste de fase da superfície de corte do filme de borracha com HNTTi foram obtidas e são apresentadas na Figura 38. A imagem de topografia sombreada dos filmes mostra com maior detalhe a presença de algumas depressões. Na imagem de microscopia de sonda de contraste de fase (Figura 38) pode ser observado que as elevações em formas de

linhas e também pontos são mais claras, ou seja, são mais duras, portanto, estas regiões podem ser atribuídas aos nanotubos de titanato.

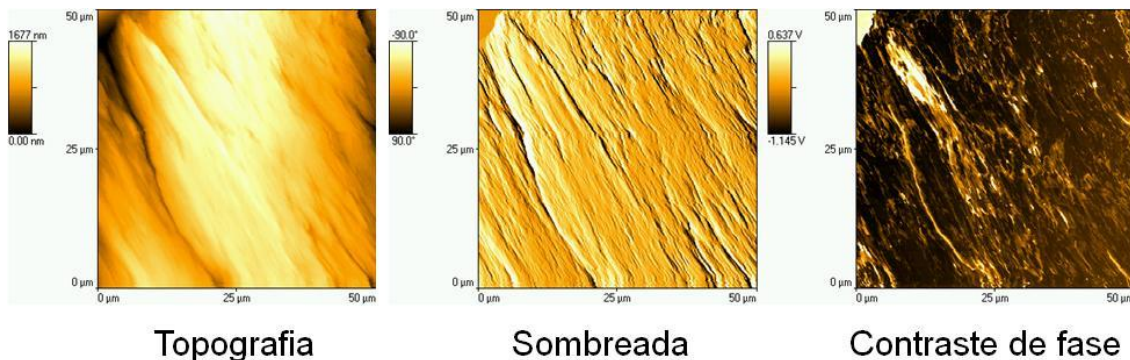


Figura 38: Imagens de AFM de contato periódico (topografia) e de contraste de fase do corte do filme de borracha com 1,00 % de HNTTi. As regiões claras e escuras na imagem de contraste de fase correspondem a domínios mais duros e moles, respectivamente.

Imagens de microscopia de varredura de força elétrica (EFM) foram obtidas da superfície de corte do filme de borracha contendo as nanoestruturas. Como os filmes de borracha com as nanoestruturas de titanato apresentaram, visualmente, separação de fases ou regiões com diferentes concentrações de nanoestruturas, serão mostradas a seguir nas Figura 39 e Figura 40 imagens topográficas e de EFM referentes à área com baixa (região borrachosa) e alta (região branca) concentração de nanoestruturas, respectivamente.

As imagens de AFM da região borrachosa (Figura 39) do filme com HNTTi mostra elevações e depressões. De acordo com a imagem de contraste de fase os pontos circulares e as linhas retas correspondem aos nanotubos, como já mencionado. A imagem de EFM mostra que estas estruturas possuem uma carga mais negativa do que a matriz. Esta carga se encontra dispersa ao longo da matriz.

As imagens de AFM e de EFM da região borrachosa do filme com NaNFTi mostram o mesmo comportamento do filme com HNTTi (Figura 39), ou seja, as nanofitas apresentam uma carga mais negativa do que a matriz. Entretanto, ao comparar as imagens de EFM dos filmes com NaNFTi e HNTTi, observa-se que

as nanofitas, ou as cargas negativas, estão distribuídas de forma mais homogênea nesta região borrachosa do filme do que no caso dos nanotubos protonados.

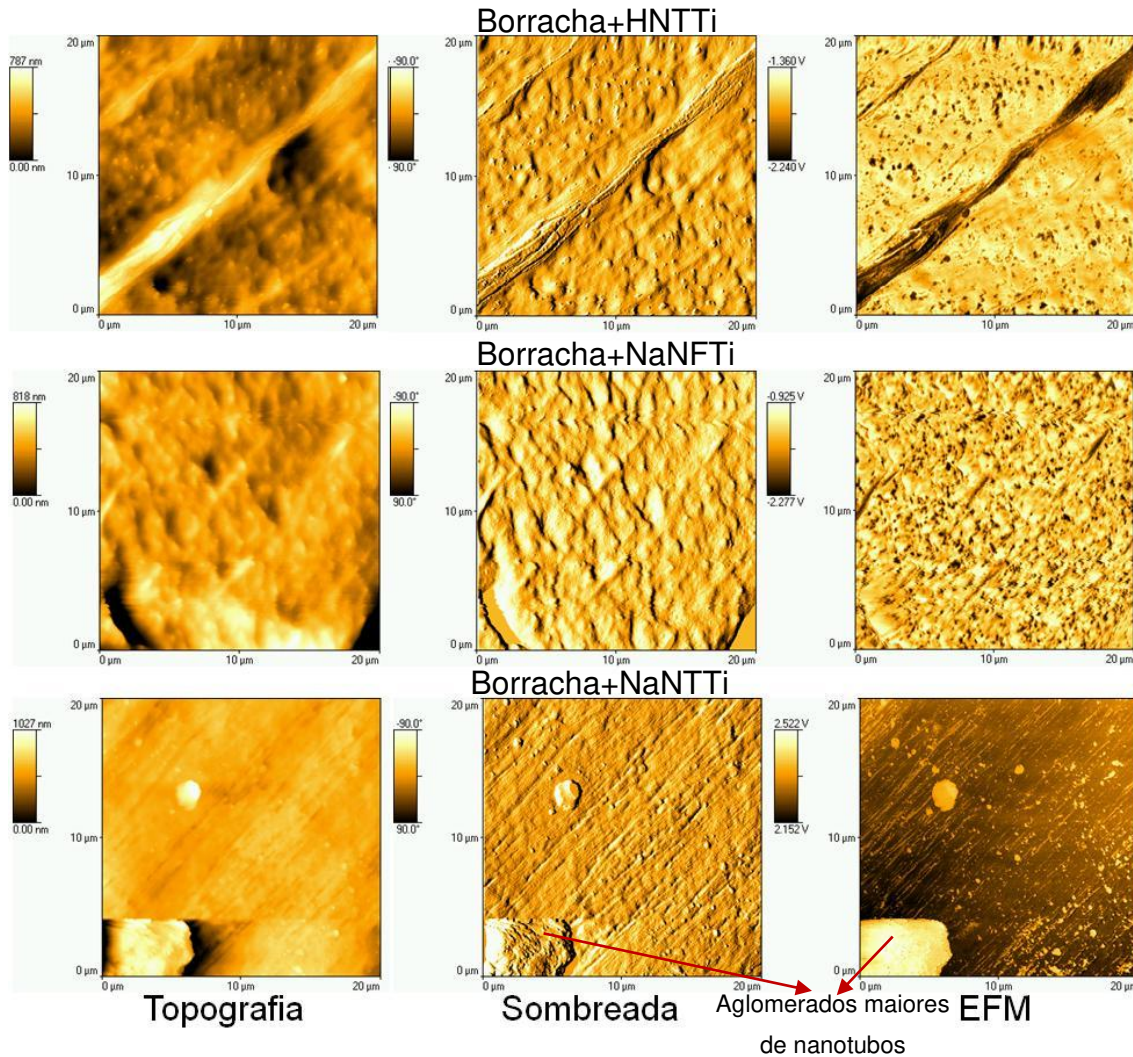


Figura 39: Imagens de AFM (topografia) e de EFM do corte do filme de borracha com as nanoestruturas de titanato (região borrachosa).

Por outro lado, as imagens de AFM e de EFM da região borrachosa do filme com NaNNTi (Figura 39) mostram um comportamento oposto aos demais casos. No caso do filme com NaNNTi, a imagem de EFM mostra que os nanotubos de titanato de sódio apresentam uma carga mais positiva do que a matriz. Esse comportamento oposto da distribuição de cargas observado para os filmes de borracha com NaNNTi, pode estar relacionado à diferença de mobilidade dos íons (sódio ou próton) presentes na nanoestrutura; Além disso, os aglomerados de

NaN₂Ti₂O₇ maiores que 5 μm observados na imagem SEM (Figura 37 a) podem ser identificados nas imagens AFM e EFM. No caso dos filmes contendo HNTTi e NaNFTi, os aglomerados maiores que 5 μm não foram identificados nas imagens de AFM e EFM.

Analisando as imagens topográficas do filme com NaNFTi, pode ser observado a presença de depressões bastante profundas, semelhantes a “buracos”. Essas depressões podem ser devido à retirada do aglomerado ao realizar o corte do filme. Esse resultado sugere que a NaNFTi, ou o aglomerado de NaNFTi, possui uma interação mais fraca com a matriz do que os nanotubos.

Na Figura 40 são apresentadas as imagens topográficas e de EFM referentes região de alta concentração de nanoestruturas.

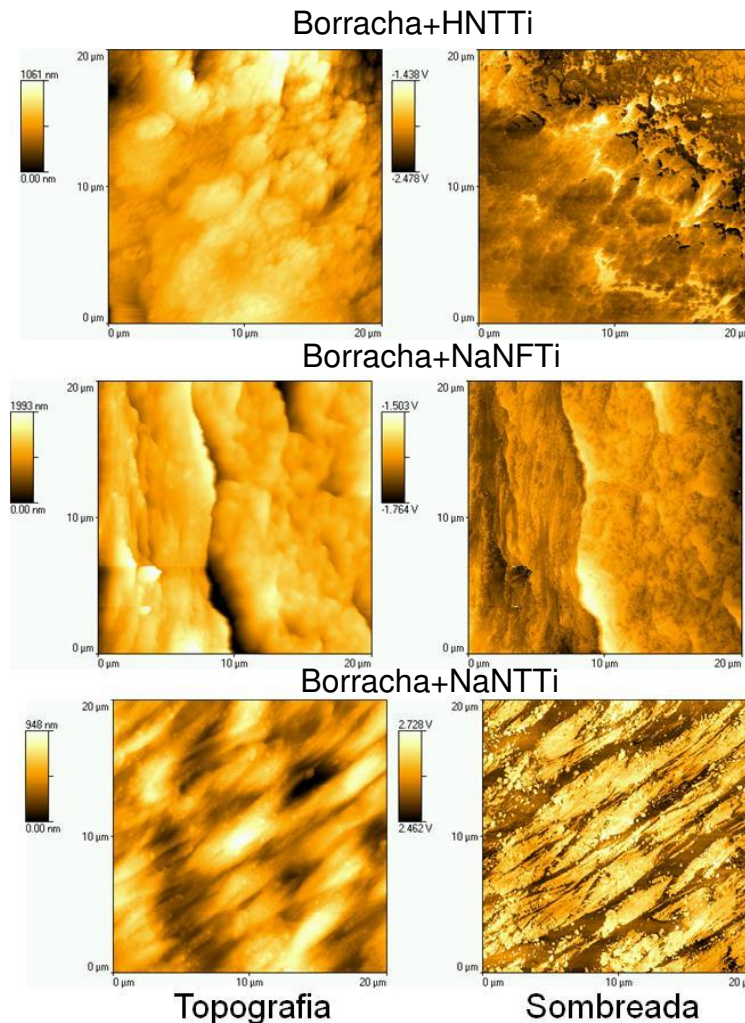


Figura 40: Imagens de AFM (topografia) e de EFM do corte do filme de borracha com as nanoestruturas de titanato (região branca).

As imagens de EFM da região branca dos filmes com as nanoestruturas (Figura 40) mostram uma maior quantidade destas nanoestruturas. Essa região branca pode ser relacionada à separação ou sedimentação das nanoestruturas durante a evaporação da água. Como as nanoestruturas apresentam aglomerados com diferentes tamanhos, durante a evaporação da água os aglomerados maiores (mais pesados) se sedimentam mais rápido do que os aglomerados menores.

Na Figura 41 são apresentadas as curvas de TGA obtidas para cada filme em atmosfera inerte e oxidante.

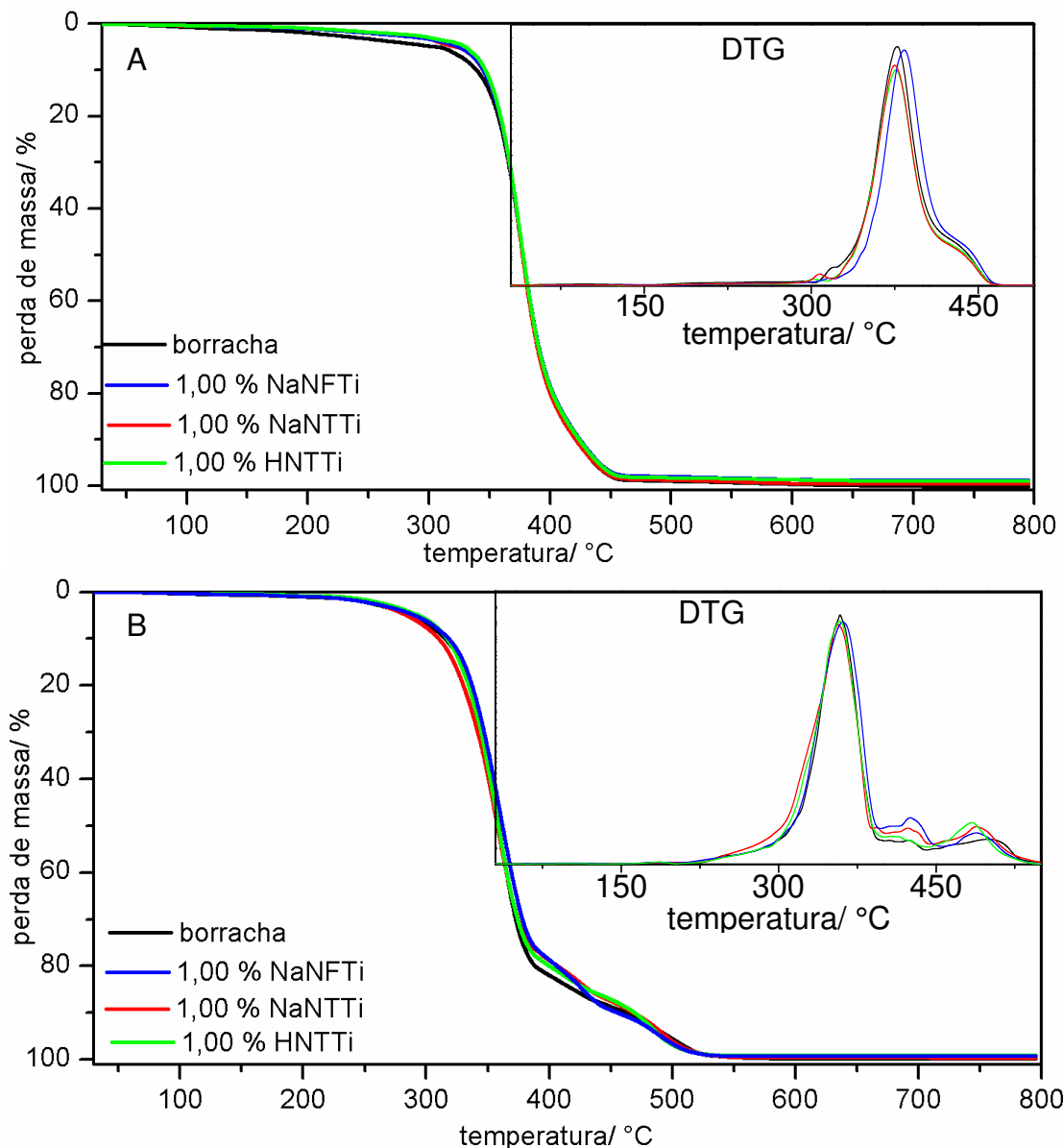


Figura 41: Análise termogravimétrica (TGA) dos filmes de borracha com 1,00 % nanoestruturas de titanato: **(A)** em atmosfera inerte e **(B)** em atmosfera oxidante.

As curvas termogravimétricas da borracha e dos nanocompósitos não apresentam perda de massa até a temperatura de 230°C mostrando que os materiais estão secos e não perdem massa por evaporação de água.

Pelas curvas de TGA observa-se que as nanoestruturas não alteram o comportamento térmico da borracha em atmosfera inerte (Figura 41 (A)).

Para o caso da medida em atmosfera oxidante (Figura 41 (B)) as amostras de borracha e de nanocompósitos mostram duas faixas de temperatura nas quais ocorrem perdas de massa significativas. A primeira faixa, entre as temperaturas de 250 e 400°C, na qual ocorre a degradação oxidativa da borracha e outra faixa entre 400 e 555°C, na qual ocorre a decomposição de produtos mais estáveis. Estes picos podem ser associados à produtos de carbonização ou reticulação ou ainda ciclização⁹⁹. Acima dessa temperatura não é observada perda de massa significativa, restando apenas à matéria inorgânica.

Comparando as derivadas da curva de TGA de cada amostra (Figura 41 (B) no canto superior) observa-se um aumento na intensidade dos picos que surgem em temperaturas superiores quando as nanoestruturas foram incorporadas à matriz. Essas pequenas mudanças nas faixas de temperatura poderiam ser devidas a catalise da decomposição da borracha pelas nanoestruturas de titanato. Portanto, o comportamento térmico dos nanocompósitos, revelado pelos ensaios de TGA, é complexo. A sua elucidação e, especialmente a detecção de oxidação da borracha irá requerer outros experimentos usando técnicas especificamente adequadas à detecção de produtos de oxidação e de compostos voláteis formados pela decomposição da borracha.

Na Figura 42 são apresentadas as curvas de DSC do segundo aquecimento dos filmes de borracha com e sem nanoestruturas. Os valores de T_g determinados através da derivada primeira da curva de DSC e os valores do ângulo de contato são apresentados na Tabela 7

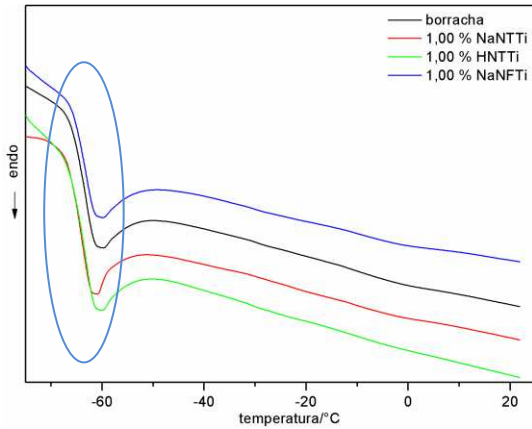


Figura 42: Curvas de DSC dos filmes de borracha com as nanoestruturas de titanato do segundo aquecimento.

Tabela 7: Valores da T_g obtidos por DSC dos filmes de borracha com diferentes concentrações de nanoestruturas.

Amostras	T_g (°C)
borracha	-64,1
NaNTTi	-63,8
HNTTi	-63,4
NaNFTi	-63,5

As T_g s dos filmes de borracha com as nanoestruturas de titanato obtidas das curvas do segundo aquecimento são muito próximas ao valor da borracha natural. Portanto, estas nanoestruturas não produzem, em princípio, nenhuma alteração na estrutura da borracha.

Neste conjunto de amostras foram avaliadas as propriedades mecânicas por ensaios de tração. Na Figura 43 é apresentada a curva de tensão-deformação (demonstrativa) obtida pelo ensaio de tração dos filmes de borracha com as nanoestruturas de titanato. Os valores médios e o erro padrão obtidos na tensão na força máxima, alongamento máximo e módulo de elasticidade são apresentados na Tabela 8.

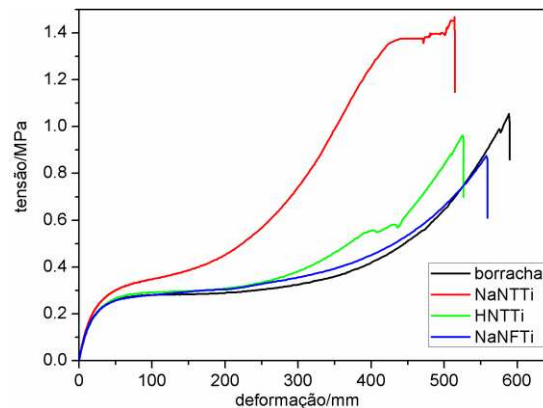


Figura 43: Curva de tensão-deformação (demonstrativa) dos nanocompósitos.

Tabela 8: Tensão na força máxima, alongamento máximo e módulo de elasticidade dos filmes preparados de borracha com nanoestruturas de titanato.

amostra	Tensão na força máxima (MPa)	Alongamento máximo (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
borracha	$1,15 \pm 0,21$	1117 ± 60	$0,734 \pm 0,068$
NaNTTi	$1,43 \pm 0,21$	1024 ± 94	$0,882 \pm 0,230$
NaNFTi	$0,92 \pm 0,10$	1075 ± 33	$0,754 \pm 0,078$
HNTTi	$0,94 \pm 0,19$	1037 ± 50	$0,784 \pm 0,069$

Pelos resultados do ensaio mecânico, observa-se que as nanoestruturas de titanato promovem um pequeno aumento no módulo de elasticidade, sendo que este aumento foi mais acentuado para o nanocompósito de borracha com NaNTTi. Para a tensão na força máxima, somente o nanotubo de titanato de sódio resultou em pequeno aumento desta propriedade. Por outro lado, para as demais nanoestruturas, foi observada uma diminuição na tensão na força máxima.

Estes resultados sugerem que as interações entre as cadeias de borracha e o nanotubo de titanato de sódio são mais fortes do que para as outras nanoestruturas, e como consequência desta interação foi observado um pequeno melhoramento nas propriedades mecânicas.

5. Conclusões

O desenvolvimento desta Tese permitiu chegar a conclusões gerais e específicas.

5.1. Conclusão Geral:

Dos resultados aqui apresentados, foi possível concluir que a morfologia e a composição química das nanoestruturas de titanato são fatores que exercem influência nas características finais dos produtos obtidos pelo processo de modificação com moléculas orgânicas e também nos nanocompósitos obtidos com matrizes poliméricas.

5.2. Conclusões Específicas

5.2.1. Obtenção de nanoestruturas de titanato com morfologias diferentes e com composição química variável.

A mudança de temperatura no processo hidrotérmico leva à formação de nanopartículas com morfologias diferentes.

Através de um simples processo de troca iônica foi possível obter uma troca completa de íons sódio por prótons.

5.2.2. O efeito da morfologia e da composição química das nanoestruturas de titanato nos produtos obtidos pelo processo de modificação com moléculas orgânicas

A morfologia e a composição química das nanoestruturas de titanato influenciam na quantidade de moléculas que podem ser ligadas ou adsorvidas na nanoestrutura. Essas diferenças nas quantidades de moléculas orgânicas adsorvidas/ligadas, provavelmente, ocorrem devido a diferenças da área superficial das nanoestruturas. Exceto, o nanotubo de titanato de sódio

adsorveu/ligou maior quantidade de CTAB do que o nanotubo protonado. Provavelmente, isto ocorreu por causa da diferença de potencial zeta que estas nanoestruturas apresentam.

Por fim, a quantidade de moléculas adsorvidas/ligadas é dependente da natureza da molécula usada, sendo que foi observada uma maior adsorção/ligação de CTAB nas nanoestruturas de titanato.

5.2.3. O efeito da morfologia e da composição química das nanoestruturas nas características finais dos nanocompósitos poliméricos

A morfologia e a composição química das nanoestruturas de titanato são fatores que exercem importante influência nas características finais dos nanocompósitos poliméricos.

Os nanocompósitos de PMMA com nanotubos de titanato protonados foram os que apresentaram melhores propriedades mecânicas.

Os nanocompósitos de PMMA com nanofitas apresentaram melhor estabilidade termo-oxidativa.

O uso de agentes modificadores na superfície das nanoestruturas de titanato resultou em nanocompósitos com propriedades mecânicas melhores.

Por último, referente aos nanocompósitos de borracha com as nanoestruturas de titanato, pode-se concluir que as nanofitas e os nanotubos de titanato de sódio foram os que apresentaram melhor dispersão, enquanto que os nanotubos de titanato protonado se apresentaram segregados na matriz, indicando baixa interação com a borracha. No que se refere às propriedades mecânicas, a borracha contendo nanotubos de titanato de sódio apresentou propriedades mecânicas melhores quando comparada às demais nanoestruturas de titanato.

6. Referências Bibliográficas

1. Wei, M. D.; Konishi, Y.; Zhou, H. S.; Sugihara, H.; Arakawa, H., Formation of nanotubes TiO_2 from layered titanate particles by a soft chemical process. *Solid State Commun* **2005**, *133* (8), 493-497.
2. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *nature* **1991**, *354* (6348), 56-58.
3. Tenne, R.; Margulis, L.; Genut, M.; Hodes, G., Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide. *Nature* **1992**, *360* (6403), 444-446.
4. Feldman, Y.; Wasserman, E.; Srolovitz, D. J.; Tenne, R., High-rate, gas-phase growth of MoS_2 nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science* **1995**, *267* (5195), 222-225.
5. Rao, C. N. R.; Govindaraj, A.; Gundiah, G.; Vivekchand, S. R. C., Nanotubes and nanowires. *Chem Eng Sci* **2004**, *59* (22-23), 4665-4671.
6. Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A., Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Rev* **2005**, *105* (4), 1025-1102.
7. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K., Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir* **1998**, *14* (12), 3160-3163.
8. Liu, S. M.; Gan, L. M.; Liu, L. H.; Zhang, W. D.; Zeng, H. C., Synthesis of single-crystalline TiO_2 nanotubes. *Chem Mater* **2002**, *14* (3), 1391-1397.
9. Li, X. H.; Liu, W. M.; Li, H. L., Template synthesis of well-aligned titanium dioxide nanotubes. *Appl Phys A Mater Sci Process* **2005**, *80* (2), 317-320.
10. Hoyer, P., Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir* **1996**, *12* (6), 1411-1413.
11. Zhou, W. J.; Liu, H.; Boughton, R. I.; Du, G. J.; Lin, J. J.; Wang, J. Y.; Liu, D., One-dimensional single-crystalline Ti-O based nanostructures: properties, synthesis, modifications and applications. *J Mater Chem* **2010**, *20* (29), 5993-6008.
12. (a) Yao, B. D.; Chan, Y. F.; Zhang, X. Y.; Zhang, W. F.; Yang, Z. Y.; Wang, N., Formation mechanism of TiO_2 nanotubes. *Appl Phys Lett* **2003**, *82* (2), 281-283; (b) Wang, Y. Q.; Hu, G. Q.; Duan, X. F.; Sun, H. L.; Xue, Q. K., Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chem Phys Lett* **2002**, *365* (5-6), 427-431; (c) Zhang, S.; Peng, L. M.; Chen, Q.; Du, G. H.; Dawson, G.; Zhou, W. Z., Formation mechanism of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes. *Phys Rev Lett* **2003**, *91* (25), 256103; (d) Bavykin, D. V.; Parmon, V. N.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C., The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes. *J Mater Chem* **2004**, *14* (22), 3370-3377; (e) Chen, Q.; Du, G. H.; Zhang, S.; Peng, L. M., The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci* **2002**, *58* (4), 587-593; (f) Chen, W. P.; Guo, X. Y.; Zhang, S. L.; Jin, Z. S., TEM study on the formation mechanism of sodium titanate nanotubes. *J Nanopart Res* **2007**, *9* (6), 1173-1180; (g) Mao, Y. B.; Kanungo, M.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. S., Synthesis and growth mechanism of titanate and titania one-dimensional nanostructures self-assembled into hollow micrometer-scale spherical aggregates. *J Phys Chem B* **2006**, *110* (2), 702-710; (h) Wu, D.; Liu, J.; Zhao, X. N.; Li, A. D.; Chen, Y. F.; Ming, N. B., Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts. *Chem Mater* **2006**, *18* (2), 547-553; (i) Nakahira, A.; Kubo, T.; Numako, C., Formation mechanism of TiO_2 -derived titanate nanotubes prepared by the hydrothermal process. *Inorg Chem* **2010**, *49* (13), 5845-5852; (j) Zhang, S.; Chen, Q.; Peng, L. M., Structure and formation of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes in an alkali environment. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **2005**, *71* (1), 014104.

13. Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C., Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. *Adv Mater* **2006**, *18* (21), 2807-2824.
14. Ferreira, O. P.; Souza, A. G.; Mendes, J.; Alves, O. L., Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. *J Braz Chem Soc* **2006**, *17* (2), 393-402.
15. Yang, J. J.; Jin, Z. S.; Wang, X. D.; Li, W.; Zhang, J. W.; Zhang, S. L.; Guo, X. Y.; Zhang, Z. J., Study on composition, structure and formation process of nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂. *Dalton Trans* **2003**, (20), 3898-3901.
16. Ma, R. Z.; Bando, Y.; Sasaki, T., Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chem Phys Lett* **2003**, *380* (5-6), 577-582.
17. Tsai, C. C.; Teng, H. S., Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO₂ with different post-treatments. *Chem Mater* **2006**, *18* (2), 367-373.
18. Zhang, M.; Jin, Z. S.; Zhang, J. W.; Guo, X. Y.; Yang, H. J.; Li, W.; Wang, X. D.; Zhang, Z. J., Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂. *J Mol Catal A Chem* **2004**, *217* (1-2), 203-210.
19. (a) Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K., Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Adv Mater* **1999**, *11* (15), 1307-1311; (b) Wei, M. D.; Qi, Z. M.; Ichihara, M.; Honma, I.; Zhou, H. S., Synthesis of one-dimensional sodium titanate nanostructures. *J Nanosci Nanotechnol* **2007**, *7* (3), 1065-1068; (c) Yuan, Z. Y.; Su, B. L., Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids Surf A* **2004**, *241* (1-3), 173-183; (d) Horvath, E.; Kukovecz, A.; Konya, Z.; Kiricsi, I., Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave. *Chem Mater* **2007**, *19* (4), 927-931; (e) Viana, B. C.; Ferreira, O. P.; Souza, A. G.; Mendes, J.; Alves, O. L., Structural, morphological and vibrational properties of titanate nanotubes and nanoribbons. *J Braz Chem Soc* **2009**, *20* (1), 167-175; (f) Menzel, R.; Peiro, A. M.; Durrant, J. R.; Shaffer, M. S. P., Impact of hydrothermal processing conditions on high aspect ratio titanate nanostructures. *Chem Mater* **2006**, *18* (25), 6059-6068; (g) Papa, A. L.; Millot, N.; Saviot, L.; Chassagnon, R.; Heintz, O., Effect of reaction parameters on composition and morphology of titanate nanomaterials. *J Phys Chem C* **2009**, *113* (29), 12682-12689; (h) Sikhwivhilu, L. M.; Ray, S. S.; Coville, N. J., Influence of bases on hydrothermal synthesis of titanate nanostructures. *Appl Phys A Mater Sci Process* **2009**, *94* (4), 963-973; (i) Morgan, D. L.; Liu, H. W.; Frost, R. L.; Waclawik, E. R., Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania/titanate nanostructures. *J Phys Chem C* **2010**, *114* (1), 101-110.
20. Bavykin, D. V.; Gordeev, S. N.; Moskalenko, A. V.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C., Apparent two-dimensional behavior of TiO₂ nanotubes revealed by light absorption and luminescence. *J Phys Chem B* **2005**, *109* (18), 8565-8569.
21. Thorne, A.; Kruth, A.; Tunstall, D.; Irvine, J. T. S.; Zhou, W. Z., Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity. *J Phys Chem B* **2005**, *109* (12), 5439-5444.
22. Zhen, L.; Xu, C. Y.; Wang, W. S.; Lao, C. S.; Kuang, Q., Electrical and photocatalytic properties of Na₂Ti₆O₁₃ nanobelts prepared by molten salt synthesis. *Appl Surf Sci* **2009**, *255* (7), 4149-4152.
23. Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C., Stability of aqueous suspensions of titanate nanotubes. *Chem Mater* **2006**, *18* (5), 1124-1129.
24. (a) Nian, J. N.; Teng, H. S., Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO₂ nanorods with nanotubes as the precursor. *J Phys Chem B* **2006**, *110* (9), 4193-4198; (b) Mao, Y. B.; Wong, S. S., Size- and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase titania nanostructures. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (25), 8217-8226; (c) Wang, N.; Lin, H.; Li, J. B.; Zhang, L. Z.; Lin, C. F.; Li, X.,

Crystalline transition from $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes to anatase nanocrystallines under low-temperature hydrothermal conditions. *J Am Ceram Soc* **2006**, *89* (11), 3564-3566.

25. Morgado, E.; Jardim, P. M.; Marinkovic, B. A.; Rizzo, F. C.; De Abreu, M. A. S.; Zotin, J. L.; Araujo, A. S., Multistep structural transition of hydrogen trititanate nanotubes into TiO_2 -B nanotubes: a comparison study between nanostructured and bulk materials. *Nanotechnology* **2007**, *18* (49), 495710.

26. Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R., Synthesis of titanate, TiO_2 (B), and anatase TiO_2 nanofibers from natural rutile sand. *J Solid State Chem* **2005**, *178* (10), 3110-3116.

27. Yu, H. G.; Yu, J. G.; Cheng, B.; Zhou, M. H., Effects of hydrothermal post-treatment on microstructures and morphology of titanate nanoribbons. *J Solid State Chem* **2006**, *179* (2), 349-354.

28. Riss, A.; Elser, M. J.; Bernardi, J.; Diwald, O., Stability and photoelectronic properties of layered titanate nanostructures. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (17), 6198-6206.

29. Suetake, J.; Nosaka, A. Y.; Hodouchi, K.; Matsubara, H.; Nosaka, Y., Characteristics of titanate nanotube and the states of the confined sodium ions. *J Phys Chem C* **2008**, *112* (47), 18474-18482.

30. Ma, R. Z.; Sasaki, T.; Bando, Y., Alkali metal cation intercalation properties of titanate nanotubes. *Chem Commun* **2005**, (7), 948-950.

31. (a) Sun, X. M.; Li, Y. D., Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chem Eur J* **2003**, *9* (10), 2229-2238; (b) Li, J. R.; Tang, Z. L.; Zhang, Z. T., H-titanate nanotube: a novel lithium intercalation host with large capacity and high rate capability. *Electrochem Commun* **2005**, *7* (1), 62-67.

32. Viana, B. C.; Ferreira, O. P.; Souza, A. G.; Rodrigues, C. M.; Moraes, S. G.; Mendes, J.; Alves, O. L., Decorating titanate nanotubes with CeO_2 nanoparticles. *J Phys Chem C* **2009**, *113* (47), 20234-20239.

33. (a) Xu, X. G.; Ding, X.; Chen, Q.; Peng, L. M., Electronic, optical, and magnetic properties of Fe-intercalated $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes: First-principles calculations and experiments. *Phys Rev B Condens Mater Mater Phys* **2006**, *73* (16), 165403; (b) Hoa, N. T. Q.; Lee, Z.; Kang, S. H.; Radmilovic, V.; Kim, E. T., Synthesis and ferromagnetism of Co-doped $\text{TiO}_{2-\delta}$ nanobelts by metallorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett* **2008**, *92* (12), 122508; (c) Zhang, H. Y.; Ji, T. H.; Li, L. L.; Qi, X. Y.; Liu, Y. F.; Cai, J. W.; Du, H. Y.; Sun, J. Y., Preparation and characterization of room-temperature ferromagnetic Ni-doped TiO_2 nanobelts. *Acta Phys-Chim Sin* **2008**, *24* (4), 607-611.

34. Dong, W.; Zhang, T.; Epstein, J.; Cooney, L.; Wang, H.; Li, Y.; Jiang, Y. B.; Cogbill, A.; Varadan, V.; Tian, Z. R., Multifunctional nanowire bioscaffolds on titanium. *Chem Mater* **2007**, *19* (18), 4454-4459.

35. (a) Joo, J.; Kwon, S. G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J.; Hyeon, T., Large-scale synthesis of TiO_2 nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of *E. coli*. *J Phys Chem B* **2005**, *105* (32), 15297-15302; (b) Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A., Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. *Nano Lett* **2005**, *5* (1), 191-195; (c) Takabayashi, S.; Nakamura, R.; Nakato, Y., A nano-modified Si/TiO_2 composite electrode for efficient solar water splitting. *J Photochem Photobiol A* **2004**, *166* (1-3), 107-113; (d) Alves, O. L.; Caballero, N. E. D.; Ferreira, O. P.; Moraes, S. G. Nanotubos de titanato aplicados em fotocatalise heterogênea e preparação de nanotubos de titanato aplicados em fotocatalise heterogênea. PI 0505217-3, 2005.

36. Sides, C. R.; Martin, C. R., Nanostructured electrodes and the low-temperature performance of Li-ion batteries. *Adv Mater* **2005**, *17* (1), 125-128.

37. Sugimoto, W.; Terabayashi, O.; Murakami, Y.; Takasu, Y., Electrophoretic deposition of negatively charged tetratitanate nanosheets and transformation into preferentially oriented TiO₂(B) film. *J Mater Chem* **2002**, *12* (12), 3814-3818.
38. (a) Bavykin, D. V.; Lapkin, A. A.; Plucinski, P. K.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C., Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO₂ nanotubes. *J Phys Chem B* **2005**, *109* (41), 19422-19427; (b) Lim, S. H.; Luo, J. Z.; Zhong, Z. Y.; Ji, W.; Lin, J. Y., Room-temperature hydrogen uptake by TiO₂ nanotubes. *Inorg Chem* **2005**, *44* (12), 4124-4126.
39. Gratzel, M., Dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol C* **2003**, *4* (2), 145-153.
40. Xu, J. C.; Lu, M.; Guo, X. Y.; Li, H. L., Zinc ions surface-doped titanium dioxide nanotubes and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water. *J Mol Catal A Chem* **2005**, *226* (1), 123-127.
41. Lin, C.-H.; Lee, C.-H.; Chao, J.-H.; Kuo, C.-Y.; Cheng, Y.-C.; Huang, W.-N.; Chang, H.-W.; Huang, Y.-M.; Shih, M.-K., Photocatalytic generation of H₂ gas from neat ethanol over Pt/TiO₂ nanotube catalysts. *Catal Lett* **2004**, *88* (1), 61-66.
42. Lin, C. H.; Chien, S. H.; Chao, J. H.; Sheu, C. Y.; Cheng, Y. C.; Huang, Y. J.; Tsai, C. H., The synthesis of sulfated titanium oxide nanotubes. *Catal Lett* **2002**, *80* (3-4), 153-159.
43. Cao, J.; Sun, J. Z.; Li, H. Y.; Hong, J.; Wang, M., A facile room-temperature chemical reduction method to TiO₂@CdS core/sheath heterostructure nanowires. *J Mater Chem* **2004**, *14* (7), 1203-1206.
44. Wang, M.; Guo, D. J.; Li, H. L., High activity of novel Pd/TiO₂ nanotube catalysts for methanol electro-oxidation. *J Solid State Chem* **2005**, *178* (6), 1996-2000.
45. Akita, T.; Okumura, M.; Tanaka, K.; Ohkuma, K.; Kohyama, M.; Koyanagi, T.; Date, M.; Tsubota, S.; Haruta, M., Transmission electron microscopy observation of the structure of TiO₂ nanotube and Au/TiO₂ nanotube catalyst. *Surf Interface Anal* **2005**, *37* (2), 265-269.
46. Wang, Y. G.; Zhang, X. G., Preparation and electrochemical capacitance of RuO₂/TiO₂ nanotubes composites. *Electrochim Acta* **2004**, *49* (12), 1957-1962.
47. Armstrong, A. R.; Armstrong, G.; Canales, J.; Bruce, P. G., TiO₂-B nanowires as negative electrodes for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources* **2005**, *146* (1-2), 501-506.
48. Bavykin, D. V.; Milsom, E. V.; Marken, F.; Kim, D. H.; Marsh, D. H.; Riley, D. J.; Walsh, F. C.; El-Abiary, K. H.; Lapkin, A. A., A novel cation-binding TiO₂ nanotube substrate for electro-catalysis and bioelectro-catalysis. *Electrochem Commun* **2005**, *7* (10), 1050-1058.
49. Swami, N.; Cui, Z. W.; Nair, L. S., Titania Nanotubes: Novel Nanostructures for Improved Osseointegration. *J Heat Transfer* **2011**, *133* (3), 034002.
50. Brammer, K. S.; Oh, S. H.; Gallagher, J. O.; Jin, S. H., Enhanced cellular mobility guided by TiO₂ nanotube surfaces. *Nano Lett* **2008**, *8* (3), 786-793.
51. Yada, M.; Inoue, Y.; Akihito, G.; Noda, I.; Torikai, T.; Watari, T.; Hotokebuchi, T., Apatite-forming ability of titanium compound nanotube thin films formed on a titanium metal plate in a simulated body fluid. *Colloids Surf B* **2010**, *80* (2), 116-124.
52. Inoue, Y.; Uota, M.; Torikai, T.; Watari, T.; Noda, I.; Hotokebuchi, T.; Yada, M., Antibacterial properties of nanostructured silver titanate thin films formed on a titanium plate. *J Biomed Mater Res Part A* **2010**, *92A* (3), 1171-1180.
53. Wang, Y. L.; Wang, J.; Deng, X. Y.; Wang, J.; Wang, H. F.; Wu, M. H.; Jiao, Z.; Liu, Y. F., Direct imaging of titania nanotubes located in mouse neural stem cell nuclei. *Nano Res* **2009**, *2* (7), 543-552.

54. Sasaki, K.; Asanuma, K.; Johkura, K.; Kasuga, T.; Okouchi, Y.; Ogiwara, N.; Kubota, S.; Teng, R. F.; Cui, L.; Zhao, X., Ultrastructural analysis of TiO₂ nanotubes with photodecomposition of water into O₂ and H₂ implanted in the nude mouse. *Ann Anat* **2006**, *188* (2), 137-142.
55. Suh, W. H.; Suslick, K. S.; Stucky, G. D.; Suh, Y. H., Nanotechnology, nanotoxicology, and neuroscience. *Prog Neurobiol* **2009**, *87* (3), 133-170.
56. Menard, A.; Drobne, D.; Jemec, A., Ecotoxicity of nanosized TiO₂. Review of in vivo data. *Environ Pollut* **2011**, *159* (3), 677-684.
57. Landsiedel, R.; Ma-Hock, L.; Kroll, A.; Hahn, D.; Schnekenburger, J.; Wiench, K.; Wohlleben, W., Testing metal-oxide nanomaterials for human safety. *Adv Mater* **2010**, *22* (24), 2601-2627.
58. Nemmar, A.; Melghit, K.; Ali, B. H., The acute proinflammatory and prothrombotic effects of pulmonary exposure to rutile TiO₂ nanorods in rats. *Exp Biol Med* **2008**, *233* (5), 610-619.
59. Nemmar, A.; Melghit, K.; Al-Salam, S.; Zia, S.; Dhanasekaran, S.; Attoub, S.; Al-Amri, I.; Ali, B. H., Acute respiratory and systemic toxicity of pulmonary exposure to rutile Fe-doped TiO₂ nanorods. *Toxicology* **2011**, *279* (1-3), 167-175.
60. Liu, A. H.; Wei, M. D.; Honma, I.; Zhou, H. S., Biosensing properties of titanate-nanotube films: Selective detection of dopamine in the presence of ascorbate and uric acid. *Adv Funct Mater* **2006**, *16* (3), 371-376.
61. Liu, A. H.; Wei, M. D.; Honma, I.; Zhou, H. S., Direct electrochemistry of myoglobin in titanate nanotubes film. *Anal Chem* **2005**, *77* (24), 8068-8074.
62. Ma, X. Q.; Feng, C. X.; Jin, Z. S.; Guo, X. Y.; Yang, J. J.; Zhang, Z. J., Insertion of platinum oxide into nanotube of sodium titanate. *J Nanopart Res* **2005**, *7* (6), 681-683.
63. Umek, P.; Cevc, P.; Jesih, A.; Gloter, A.; Ewels, C. P.; Arcon, D., Impact of structure and morphology on gas adsorption of titanate-based nanotubes and nanoribbons. *Chem Mater* **2005**, *17* (24), 5945-5950.
64. Wei, M. D.; Konishi, Y.; Zhou, H. S.; Sugihara, H.; Arakawa, H., Utilization of titanate nanotubes as an electrode material in dye-sensitized solar cells. *J Electrochem Soc* **2006**, *153* (6), A1232-A1236.
65. Tokudome, H.; Miyauchi, M., Electrochromism of titanate-based nanotubes. *Angew Chem Int Ed* **2005**, *44* (13), 1974-1977.
66. Chang, M.; Lin, C. H.; Deka, J. R.; Chang, F. C.; Chung, C. C., Nanomechanical characterization of microwave hydrothermally synthesized titania nanowires. *J Phys D Appl Phys* **2009**, *42* (14), 145105.
67. Neouze, M. A.; Schubert, U., Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands. *Monatsh Chem* **2008**, *139* (3), 183-195.
68. Zhang, C. M.; Jiang, X. H.; Tian, B. L.; Wang, X. J.; Zhang, X. T.; Du, Z. L., Modification and assembly of titanate sodium nanotubes. *Colloids Surf A* **2005**, *257-58*, 521-524.
69. Rodrigues, C. M.; Ferreira, O. P.; Alves, O. L., Interaction of sodium titanate nanotubes with organic acids and base: chemical, structural and morphological stabilities. *J Braz Chem Soc* **2010**, *21* (7), 1341-1348.
70. (a) Tang, X. P.; Mezick, B. K.; Kulkarni, H.; Wu, Y., Elevation of melting temperature for confined palmitic acid inside cylindrical nanopores. *J Phys Chem B* **2007**, *111* (7), 1507-1510; (b) Wang, W.; Zhang, J. W.; Huang, H. Z.; Wu, Z. S.; Zhang, Z. J., Investigation of monolayer dispersion of benzoic acid supported on the surface of H-titanate nanotubes. *Appl Surf Sci* **2007**, *253* (12), 5393-5399; (c) Wang, W.; Zhang, J. W.; Huang, H. Z.; Wu, Z. S.; Zhang, Z. J., Surface-modification and characterization of H-titanate nanotube. *Colloids Surf A* **2008**, *317* (1-3), 270-276.

71. Huang, L. H.; Sun, Z. X.; Liu, Y. L., N-doped TiO₂ nanotubes with visible light photo-activity for degradation of methyl orange in water. *J Ceram Soc Jpn* **2007**, *115* (1337), 28-31.
72. Niu, H.; Cai, Y.; Shi, Y.; Wei, F.; Mou, S.; Jiang, G., Cetyltrimethylammonium bromide-coated titanate nanotubes for solid-phase extraction of phthalate esters from natural waters prior to high-performance liquid chromatography analysis. *J Chromatogr A* **2007**, *1172* (2), 113-120.
73. Niu, H. Y.; Cai, Y. Q., Preparation of amino-modified titanate nanotubes and its striking adsorption ability to duplex DNA. *J Nanopart Res* **2011**, *13* (1), 39-43.
74. (a) Shi, Z. Q.; Gao, X. P.; Song, D. Y.; Zhou, Y. F.; Yan, D. Y., Preparation of poly(ϵ -caprolactone) grafted titanate nanotubes. *Polymer* **2007**, *48* (26), 7516-7522; (b) Gao, Y.; Gao, X. P.; Zhou, Y. F.; Yan, D. Y., Preparation of poly(methyl methacrylate) grafted titanate nanotubes by in situ atom transfer radical polymerization. *Nanotechnology* **2008**, *19* (49), 495604; (c) Gao, Y.; Zhou, Y. F.; Yan, D. Y., Preparation of polystyrene-grafted titanate nanotubes by in situ atom transfer radical polymerization. *Sci China Ser B Chem* **2009**, *52* (3), 344-350.
75. (a) Gai, L. G.; Du, G. J.; Zuo, Z. Y.; Wang, Y. M.; Liu, D.; Liu, H., Controlled synthesis of hydrogen titanate-polyaniline composite nanowires and their resistance-temperature characteristics. *J Phys Chem C* **2009**, *113* (18), 7610-7615; (b) Byrne, M. T.; McCarthy, J. E.; Bent, M.; Blake, R.; Gun'ko, Y. K.; Horvath, E.; Konya, Z.; Kukovec, A.; Kiricsi, I.; Coleman, J. N., Chemical functionalisation of titania nanotubes and their utilisation for the fabrication of reinforced polystyrene composites. *J Mater Chem* **2007**, *17* (22), 2351-2358; (c) Lu, M. D.; Yang, S. M., Synthesis of poly(3-hexylthiophene) grafted TiO₂ nanotube composite. *J Colloid Interface Sci* **2009**, *333* (1), 128-134; (d) Umek, P.; Huskic, M.; Skapin, A. S.; Florjancic, U.; Zupancic, B.; Emri, I.; Arcon, D., Structural and mechanical properties of polystyrene nanocomposites with 1D titanate nanostructures prepared by an extrusion process. *Polym Compos* **2009**, *30* (9), 1318-1325; (e) Cheng, Q. L.; Pavlinek, V.; He, Y.; Li, C. Z.; Lengalova, A.; Saha, P., Facile fabrication and characterization of novel polyaniline/titanate composite nanotubes directed by block copolymer. *Eur Polym J* **2007**, *43* (9), 3780-3786; (f) Wei, Y. S.; Shen, L. B.; Wang, Z. M.; Yang, W. D.; Zhu, H.; Liu, H. T., A novel membrane for DMFC-Na₂Ti₃O₇ nanotubes/Nafion® composite membrane. *Int J Hydrogen Energy* **2011**, *36* (8), 5088-5095; (g) Li, Q. O.; Xiao, C. A.; Li, W.; Zhang, H. N.; Chen, F. T.; Fang, P. F.; Pan, M., Enhanced proton conductivity of polymer electrolyte membrane doped with titanate nanotubes. *Colloid Polym Sci* **2010**, *288* (14-15), 1369-1374; (h) Kralova, D.; Slouf, M.; Klementova, M.; Kuzel, R.; Kelnar, I., Preparation of gram quantities of high-quality titanate nanotubes and their composites with polyamide 6. *Mater Chem Phys* **2010**, *124* (1), 652-657; (i) Han, Z. Y.; Zhang, J. C.; Yang, X. Y.; Zhu, H.; Cao, W. L., Synthesis and application in solar cell of poly(3-octylthiophene)/titania nanotubes composite. *Org Electron* **2010**, *11* (8), 1449-1460; (j) Ji, L. J.; Zhang, J. X., Synthesis, characterization and electrorheological properties of polyaniline/titanate core-shell composite. *J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem* **2009**, *46* (7), 688-693; (k) Li, X. Q.; Cheng, Y.; Mu, J., Preparation of a new composite consisted of titanate nanotubes and porphyrin oligomer by a capillary filling. *Colloids Surf A* **2009**, *348* (1-3), 24-27; (l) Chiang, C. Y.; Reddy, M. J.; Chu, P. P., Nano-tube TiO₂ composite PVdF/LiPF₆ solid membranes. *Solid State Ionics* **2004**, *175* (1-4), 631-635; (m) Wang, J. T.; Zhao, Y. N.; Hou, W. Q.; Geng, J. Q.; Xiao, L. L.; Wu, H.; Jiang, Z. Y., Simultaneously enhanced methanol barrier and proton conductive properties of phosphorylated titanate nanotubes embedded nanocomposite membranes. *J Power Sources* **2010**, *195* (4), 1015-1023; (n) Herrasti, P.; Kulak, A. N.; Bavykin, D. V.; de Leon, C. P.; Zekonyte, J.; Walsh, F. C., Electrodeposition of polypyrrole-titanate nanotube

- composites coatings and their corrosion resistance. *Electrochim Acta* **2011**, *56* (3), 1323-1328.
76. (a) Armentano, I.; Del Gaudio, C.; Bianco, A.; Dottori, M.; Nanni, F.; Fortunati, E.; Kenny, J. M., Processing and properties of poly(ϵ -caprolactone)/carbon nanofibre composite mats and films obtained by electrospinning and solvent casting. *J Mater Sci* **2009**, *44* (18), 4789-4795; (b) Lee, J. H.; Kim, S. K.; Kim, N. H., Effects of the addition of multi-walled carbon nanotubes on the positive temperature coefficient characteristics of carbon-black-filled high-density polyethylene nanocomposites. *Scr Mater* **2006**, *55* (12), 1119-1122.
77. Marrs, B.; Andrews, R.; Rantell, T.; Pienkowski, D., Augmentation of acrylic bone cement with multiwall carbon nanotubes. *J Biomed Mater Res Part A* **2006**, *77A* (2), 269-276.
78. Hill, J.; Orr, J.; Dunne, N., In vitro study investigating the mechanical properties of acrylic bone cement containing calcium carbonate nanoparticles. *J Mater Sci Mater Med* **2008**, *19* (11), 3327-3333.
79. Gomoll, A. H.; Fitz, W.; Scott, R. D.; Thornhill, T. S.; Bellare, A., Nanoparticulate fillers improve the mechanical strength of bone cement. *Acta Orthop* **2008**, *79* (3), 421-427.
80. Khaled, S. M. Z.; Charpentier, P. A.; Rizkalla, A. S., Physical and mechanical properties of PMMA bone cement reinforced with nano-sized titania fibers. *J Biomater Appl* **2011**, *25* (6), 515-537.
81. (a) Laachachi, A.; Cochez, M.; Leroy, E.; Ferriol, M.; Lopez-Cuesta, J. M., Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates. *Polym Degrad Stab* **2007**, *92* (1), 61-69; (b) Laachachi, A.; Leroy, E.; Cochez, M.; Ferriol, M.; Cuesta, J. M. L., Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate). *Polym Degrad Stab* **2005**, *89* (2), 344-352; (c) Cinausero, N.; Azema, N.; Cochez, M.; Ferriol, M.; Essahli, M.; Ganachaud, F.; Lopez-Cuesta, J. M., Influence of the surface modification of alumina nanoparticles on the thermal stability and fire reaction of PMMA composites. *Polym Adv Technol* **2008**, *19* (6), 701-709; (d) Daimatsu, K.; Sugimoto, H.; Kato, Y.; Nakanishi, E.; Inomata, K.; Amekawa, Y.; Takemura, K., Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide. *Polym Degrad Stab* **2007**, *92* (8), 1433-1438; (e) Laachachi, A.; Ferriol, M.; Cochez, M.; Cuesta, J. M. L.; Ruch, D., A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate). *Polym Degrad Stab* **2009**, *94* (9), 1373-1378.
82. Marinovic-Cincovic, M.; Popovic, M. C.; Novakovic, M. M.; Nedeljkovic, J. M., The influence of beta-FeOOH nanorods on the thermal stability of poly (methyl methacrylate). *Polym Degrad Stab* **2007**, *92* (1), 70-74.
83. Isitman, N. A.; Kaynak, C., Nanoclay and carbon nanotubes as potential synergists of an organophosphorus flame-retardant in poly(methyl methacrylate). *Polym Degrad Stab* **2010**, *95* (9), 1523-1532.
84. (a) Sahoo, P. K.; Samal, R., Fire retardancy and biodegradability of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite. *Polym Degrad Stab* **2007**, *92* (9), 1700-1707; (b) Kim, S.; Wilkie, C. A., Transparent and flame retardant PMMA nanocomposites. *Polym Adv Technol* **2008**, *19* (6), 496-506.
85. Feldkamp, L. A.; Davis, L. C.; Kress, J. W., Practical cone-beam algorithm. *J Opt Soc Am A* **1984**, *1* (6), 612-619.
86. Qian, L.; Du, Z. L.; Yang, S. Y.; Jin, Z. S., Raman study of titania nanotube by soft chemical process. *J Mol Struct* **2005**, *749* (1-3), 103-107.

87. (a) Lee, C. K.; Wang, C. C.; Juang, L. C.; Lyu, M. D.; Hung, S. H.; Liu, S. S., Effects of sodium content on the micro structures and basic dye cation exchange of titanate nanotubes. *Colloids Surf A* **2008**, *317* (1-3), 164-173; (b) Morgado, E.; de Abreu, M. A. S.; Pravia, O. R. C.; Marinkovic, B. A.; Jardim, P. M.; Rizzo, F. C.; Araujo, A. S., A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sci* **2006**, *8* (8), 888-900.
88. Niu, H. Y.; Wang, J. M.; Shi, Y. L.; Cai, Y. Q.; Wei, F. S., Adsorption behavior of arsenic onto protonated titanate nanotubes prepared via hydrothermal method. *Microporous Mesoporous Mater* **2009**, *122* (1-3), 28-35.
89. (a) De Angelis, F.; Cipolloni, S.; Mariucci, L.; Fortunato, G., High-field-effect-mobility pentacene thin-film transistors with polymethylmetacrylate buffer layer. *Appl Phys Lett* **2005**, *86* (20), 20350; (b) Lenk, R., Dependence of epr spectra of free radical species in polymethylmetacrylate on gamma-irradiation dose. *Czech J Phys* **1961**, *11* (12), 876-877.
90. Kaczmarek, H.; Chaberska, H., The influence of UV irradiation and support type on surface properties of poly(methyl methacrylate) thin films. *Appl Surf Sci* **2006**, *252* (23), 8185-8192.
91. Liu, Y. L.; Hsu, C. Y.; Hsu, K. Y., Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles. *Polymer* **2005**, *46* (6), 1851-1856.
92. Rippel, M. M.; Braganca, F. D., Natural rubber and nanocomposites with clay. *Quim Nova* **2009**, *32* (3), 818-826.
93. Rezende, C. A.; Braganca, F. C.; Doi, T. R.; Lee, L. T.; Galembeck, F.; Boue, F., Natural rubber-clay nanocomposites: mechanical and structural properties. *Polymer* **2010**, *51* (16), 3644-3652.
94. (a) Bragança, F. D.; Valadares, L. F.; Leite, C. A. D.; Galembeck, F., Counterion effect on the morphological and mechanical properties of polymer-clay nanocomposites prepared in an aqueous medium. *Chem Mater* **2007**, *19* (13), 3334-3342; (b) Carretero-Gonzalez, J.; Valentin, J. L.; Arroyo, M.; Saalwachter, K.; Lopez-Manchado, M. A., Natural rubber/clay nanocomposites: Influence of poly(ethylene glycol) on the silicate dispersion and local chain order of rubber network. *Eur Polym J* **2008**, *44* (11), 3493-3500.
95. (a) Chuayjuljit, S.; Boonmahitthisud, A., Natural rubber nanocomposites using polystyrene-encapsulated nanosilica prepared by differential microemulsion polymerization. *Appl Surf Sci* **2010**, *256* (23), 7211-7216; (b) Wang, N.; Fang, Q. H.; Zhang, J.; Chen, E. F.; Zhang, X. B., Incorporation of nano-sized mesoporous MCM-41 material used as fillers in natural rubber composite. *Mater Sci Eng A* **2011**, *528* (9), 3321-3325.
96. Ortiz-Serna, P.; Diaz-Calleja, R.; Sanchis, M. J.; Riande, E.; Nunes, R.; Martins, A.; Visconte, L., Dielectric spectroscopy of natural rubber-cellulose II nanocomposites. *J Non-Cryst Solids* **2011**, *357* (2), 598-604.
97. Tarawneh, M. A.; Ahmad, S. H.; Yahya, S. Y.; Rasid, R.; Noum, S. Y. E., Mechanical properties of thermoplastic natural rubber reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *J Reinf Plast Compos* **2011**, *30* (4), 363-368.
98. Rippel, M. M.; Galembeck, F., Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. *J Braz Chem Soc* **2009**, *20* (6), 1024-1030.
99. (a) Brazier, D. W., Applications of thermal analytical procedures in the study of elastomers and elastomer systems. *Rubber Chem Technol* **1980**, *53* (3), 437-511; (b) Bhowmick, A. K.; Rampalli, S.; Gallagher, K.; Seeger, R.; Mcintyre, D., The degradation of guayule rubber and the effect of resin components on degradation at high-temperature. *J Appl Polym Sci* **1987**, *33* (4), 1125-1139.