

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO ENGENHARIA DE MATERIAIS

LARISSA CAMPOS GONÇALVES LIMA

PROCESSAMENTO DE COMPÓSITO DE POLIPROPILENO E NANOTUBO DE
CARBONO UTILIZANDO O MISTURADOR INTERNO HAAKE

BELO HORIZONTE

2017

LARISSA CAMPOS GONÇALVES LIMA

SÍNTESE DE COMPÓSITO DE POLIPROPILENO E NANOTUBO DE CARBONO
UTILIZANDO O MISTURADOR INTERNO HAAKE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais com requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Marcello Rosa Dumont

BELO HORIZONTE

2017

LARISSA CAMPOS GONÇALVES LIMA

SÍNTESE DE COMPÓSITO DE POLIPROPILENO E NANOTUBO DE CARBONO
UTILIZANDO O MISTURADOR INTERNO HAAKE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Graduação de Engenharia de
Materiais do Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais com requisito
parcial para obtenção de título de Bacharel em
Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 11/12/2017

BANCA EXAMINADORA

Dr. Marcello Rosa Dumont

Profa. Dra. Aline Bruna da Silva

Profa. Dra. Roberta Viana Ferreira

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus professores Aline Bruna e Marcello Dumont por todo suporte, profissionalismo e atenção.

A professora Glaura por disponibilizar o CT Nanotubos para realização do processamento do compósito no Haake e ao Marcos Felisberto pelo apoio na utilização do equipamento.

Agradeço aos amigos do CEFET, principalmente à Bruna, Deborah, Iago, Lucas, Maggi e Paty pela amizade construída durante esses anos e pelos bons momentos que vivemos.

Meu maior agradecimento é aos meus pais, Aline e José Márcio, à minha irmã, Daniela, e à minha avó, Genésia, pelo amor, carinho e apoio em todas as etapas de minha vida.

RESUMO

A nanotecnologia é um dos principais destaques das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação entre os países industrializados. A utilização de materiais compósitos poliméricos reforçados com nanocargas em indústrias como a automobilística, náutica e aeronáutica vem ganhando destaque, ao longo dos anos, devido a possibilidade de substituir materiais convencionais para reduzir o peso dos componentes e elevar suas propriedades de forma geral. A utilização do nanotubo de carbono como reforço em matrizes poliméricas melhora a performance dos materiais devido suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Nesse contexto, o presente trabalho consiste no processamento de um material compósito de matriz de polipropileno reforçado com nanotubo de carbono funcionalizado, utilizando o misturador interno Haake. Após a utilização do equipamento foram analisados os parâmetros escolhidos no processamento do polipropileno puro e do compósito e, posteriormente as propriedades destes materiais foram comparadas às propriedades do polímero puro. Com os resultados foi possível concluir que ambos os materiais processados no Haake apresentaram alterações relevantes nos valores de alongamento e na temperatura de degradação térmica, quando comparados ao polipropileno puro, devido a degradação, por cisão das cadeias, do polipropileno. Além disso, não houveram melhorias das propriedades mecânicas do compósito, pois além da degradação do material, a dispersão dos nanotubos de carbono não foi eficiente.

Palavras-chaves: Polipropileno; Nanotubo de Carbono; Compósito; Processamento; Degradação;

ABSTRACT

Nanotechnology is one of the main highlights of research, development and innovation activities in all industrialized countries. Application of polymer nanocomposite materials in industries such as automotive, nautical and aeronautics has been growing up over the years due to the possibility of replacing conventional materials, by reducing the weight of the components and raising their properties. The use of carbon nanotube, as reinforcement in polymer matrices, improves material performance because it has excellent mechanical, electrical and thermal properties. In this context, the present work consists in the synthesis of a polypropylene matrix composite material reinforced with functionalized carbon nanotube, using the internal Haake. The influence of parameters established during the pure polypropylene and composite processing were analysed and properties of these materials were compared to the properties of the pure polymer. With the results, it was possible to conclude that both materials processed in Haake presented significant changes in the elongation values and in their thermal degradation temperature, when compared to the pure polypropylene, due slight degradation by cleavage of the polypropylene chains. In addition, there were no improvements in the mechanical properties of the composite, due it degradation and because the dispersion of the carbon nanotubes was not efficient.

Keywords: Polypropylene; Carbon Nanotube; Nanocomposite; Processing; Degradation;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos materiais compósitos.....	16
Figura 2 - Polimerização do polipropileno.....	18
Figura 3 - Polipropileno isotático.....	18
Figura 4 - polipropileno sindiotático.....	19
Figura 5 - Polipropileno atático.....	19
Figura 6 - Difratomogramas de raios-X do polipropileno.....	20
Figura 7 - Mecanismos de degradação sem cisão.....	24
Figura 8 - Mecanismo básico de formação de radicais livres.....	26
Figura 9- Reação do radical alquila com o oxigênio.....	26
Figura 10 - Formação de hidroperóxidos.....	26
Figura 11 - Cisão homolítica para formação de radicais hidróxi e alcóxi.....	27
Figura 12 – Formação de cetonas e insaturações.....	27
Figura 13 - Nanotubo de carbono.....	28
Figura 14 - Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafite.....	29
Figura 15 - Classificação do nanotubo de carbono de camada simples (SWNT), a partir da orientação dos átomos de carbono: (a) armchair (b) zig-zag (c) quirial.....	30
Figura 16 - Reação de carboxilação.....	35
Figura 17- Fluxograma com todas as etapas do trabalho.....	38
Figura 18 - Haake PolyLab QC, modelo Rheomix 600p, Thermo Scientific.....	39
Figura 19 - Polipropileno homopolímero H301.....	40
Figura 20 - Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas, funcionalizado por meio da rota ácida de HNO ₃ /H ₂ SO ₄	40
Figura 21 - Moinho de facas da marca KIE.....	42
Figura 22 – Etapas do procedimento para obter os corpos de prova.....	43
Figura 23 - PP puro à esquerda e compósito à direita, processados no Haake.....	44
Figura 24 - Gráfico de torque versus tempo e temperatura versus tempo resultante do processamento no Haake.....	45
Figura 25 - Espectro FTIR comparativo do PP puro, PP processado e do compósito.....	47
Figura 26 - Banda corresponde a grupos carbonílicos presentes no PP processado.....	48
Figura 27 - Banda corresponde a grupos carbonílicos presentes no PP processado.....	48
Figura 28 - Comparação entre os difratogramas de difração de raios-X do PP, PP processado e do compósito.....	49
Figura 29 - Comparação da estabilidade térmica do PP, PP processado e do compósito pela análise termogravimétrica.....	50
Figura 30 - DSC para primeiro aquecimento do PP, PP processado e do compósito.....	52
Figura 31 - Corpos de prova após ensaio de tração.....	53
Figura 32 - Curva tensão versus deformação característica de um corpo prova de PP puro.....	54

Figura 33 - Curva tensão versus deformação característica de um corpo prova de PP processado.	54
Figura 34- Curva tensão versus deformação característica de um corpo prova de compósito processado.	55
A figura 35 representa a curva tensão versus deformação do PP com deformação de apenas 5%.	
Figura 35 - Curva tensão versus deformação do PP, com deformação até de 5 %.	56
Figura 36 - Comparação entre os valores das médias do alongamento do PP, PP processado e do compósito.	59
Figura 37 - Comparação entre os valores das médias do módulo de elasticidade do PP, PP processado e do compósito.	60
Figura 38 - Comparação entre os valores das médias do limite de escoamento do PP, PP processado e do compósito.	60
Figura 39 - Comparação entre os valores das médias do limite de resistência à tração do PP, PP processado e do compósito.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estabilidade térmica de alguns polímeros comerciais em ausência de oxigênio.	25
Tabela 2 - Principais mecanismos de síntese de nanotubos de carbono.....	31
Tabela 3 - Propriedades mecânicas de materiais usados como reforço em compósitos poliméricos.	32
Tabela 4 - Temperatura inicial e final de degradação e a porcentagem de massa degradada dos materiais.	51
Tabela 5 - Valores de módulo de elasticidade, limite de escoamento, alongamento e de limite de resistência das amostras de PP puro ensaiadas.	56
Tabela 6 - Valores de módulo de elasticidade, limite de escoamento, alongamento e de limite de resistência das amostras de PP processado ensaiadas.....	57
Tabela 7 - Valores de módulo de elasticidade, limite de escoamento, alongamento e de limite de resistência das amostras de compósito ensaiadas.	58

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	9
SUMÁRIO.....	10
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivos Gerais.....	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Nanotecnologia	14
3.2 Compósitos	15
3.3 Polipropileno	17
3.4 Compósito Polimérico CNT	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1 Etapas de desenvolvimento do trabalho	38
4.2 Matérias primas	39
4.3 Processamento do polipropileno puro e do compósito	39
4.4 Caracterização das matérias primas.....	41
4.1.1 Caracterização do polipropileno puro, do polipropileno processado e do compósito.....	41
4.5 Ensaio mecânico.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
6 CONCLUSÃO	63
7 TRABALHOS FUTUROS.....	65

8	REFERÊNCIAS	66
----------	--------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Pesquisas no campo da nanotecnologia e nanociência atraem grande interesse por parte de cientistas e pesquisadores de todo o mundo na área de ciência dos materiais, o que faz dessa linha de estudo uma das mais atrativas e de maior crescimento nas últimas décadas (ARAÚJO, 2010). A “revolução nano”, quando comparada à revolução industrial do século XIX, promete o desenvolvimento de produtos com propriedades diferenciadas em diversas áreas, como a de energia, medicina, segurança, ambiental e industrial (MARTINS e TRINDADE, 2012).

A palavra nanotecnologia provém de nanômetro, medida que corresponde à bilionésima parte do metro, algo quase 100 mil vezes menor do que a espessura de um fio de cabelo. Também pode ser traduzida como a capacidade de manusear o material a nível atômico para obtenção de moléculas diferenciadas e com propriedades únicas que não são apresentadas pelos materiais convencionais e moléculas isoladas (Zanetti-Ramos). A nanotecnologia se destaca devido sua multidisciplinaridade, já que corresponde a junção de conhecimentos da química, física, engenharia, biologia e medicina (ABDI, 2010).

O mercado de plásticos, particularmente, o de materiais compósitos é um mercado com boas perspectivas de crescimento para o futuro próximo, e muito mais importante a longo prazo (ASENSI, 2015). Indústrias como a automobilística, náutica e aeronáutica utilizam materiais compósitos em diversas aplicações com o objetivo de reduzir o peso dos componentes e elevar a resistência mecânica e química. A adição de porcentagens reduzidas de nanopartículas em materiais poliméricos é uma das áreas de maior destaque no desenvolvimento de compósitos. A substituição de componentes automotivos metálicos por outros fabricados com compósitos de matriz polimérica são um exemplo de economia de energia e preservação do meio ambiente gerada com a utilização desses materiais (ARAÚJO, 2010).

Nanotubos são estruturas formadas por uma única folha de grafite enrolada formando um cilindro com diâmetro de alguns nanômetros e comprimento de vários micrometros (ARAÚJO, 2010). Esse material é ideal para ser utilizado como reforço, pois melhora a performance de compósitos poliméricos, devido suas excelentes propriedades (SOUZA, 2007). Nanotubos de carbono são novas estruturas versáteis que vem sendo aplicados como reforço em matrizes poliméricas devido sua elevada razão de aspecto, relação entre comprimento e diâmetro, e

excelentes propriedades mecânicas como alto módulo de elasticidade, elevada resistência a tração, elevada área superficial e baixa densidade (SALES, 2013; SPITALSKY, TESIS, *et al.*, 2010).

Dentre os polímeros termoplásticos mais consumidos no mundo, o polipropileno se destaca devido sua fácil processabilidade, bom equilíbrio de propriedades e custo reduzido. A possibilidade e interesse em modificá-lo ou de misturá-lo com outros materiais para alcançar propriedades equivalentes de polímeros específicos vem despertando o interesse de pesquisadores, engenheiros e empresas (HEMAIS, 2003).

Nesse contexto, o presente trabalho se trata do processamento, via mistura por fusão, de um material compósito de matriz de polipropileno reforçado com nanotubo de carbono com o intuito de avaliar o efeito do grau de dispersão das nanocargas na matriz do polímero e comparar as propriedades do compósito obtido com o polímero puro.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho é produzir e caracterizar um compósito de matriz polimérica constituído de polipropileno e reforçado com nanotubo de carbono processado no Haake.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- a) Processar, via mistura por fusão, o polipropileno e o nanotubo de carbono utilizando a câmara de mistura Haake.
- b) Avaliar as propriedades do compósito obtido em comparação com o polímero puro.
- c) Analisar o grau de dispersão do nanotubo de carbono na matriz polimérica.
- d) Avaliar os efeitos dos parâmetros escolhidos no processamento para obtenção do compósito.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia é um dos principais destaques das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados (ZANETTI-RAMOS e CRECZYNSKI-PASA, 2008). Hoje em dia, inúmeros produtos já utilizam componentes nanotecnológicos ou são produzidos a partir deles (WERNER, KOHLY e SIMIC, 2008). Dentre as tecnologias existentes é raridade encontrar uma que tenha o poder de influenciar fortemente quase todos os tipos de indústrias existentes no mundo. A nanotecnologia se encaixa nessa categoria e oferece a possibilidade de desenvolver uma nova gama de materiais, como materiais compósitos e estruturas na escala molecular. Ela possui potencial para promover a criação de novos métodos para o desenvolvimento de estruturas leves, fortes e com alta-performance e processos diferentes dos tradicionais com propriedades únicas (WALLNER, SARMA, *et al.*, 2010).

A ciência e tecnologia em nano-escala é definida como qualquer tecnologia que lida com estruturas ou características na escala nanométrica ou que possuem menos que 100 nanômetros e mais que 1 nanômetro. Nanoestruturas são capazes de realizar funções de forma mais eficiente e diversificada, as quais grandes estruturas e máquinas não são capazes. Além disso, devido seu tamanho nano, suas propriedades físico-químicas como exemplo, estabilidade, dureza, condutividade, reatividade e temperatura de fusão podem ser manipuladas para melhorar propriedades de materiais convencionais (WALLNER, SARMA, *et al.*, 2010).

Nanomateriais, por norma, apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, ou seja, na ordem de 10^{-9} m (SALES, 2013). Grande parte dos nanomateriais conhecidos são desenvolvidos por engenheiros, porém alguns são naturais, como no caso do efeito lótus que acontece em muitas plantas, o qual está associado a presença de nanoestruturas que fazem com que as superfícies das folhas fiquem hidrofóbicas (ABDI, 2010). A obtenção de nanoestrutura se dá de duas formas: “de cima para baixo” (*top-down*) e “de baixo para cima” (*botton-up*). Na *top-down* estruturas em nanoescala são obtidas a partir de estruturas maiores, por meio de processos físicos. Já a *botton-up* geralmente trata-se de um processo químico em que o material é obtido unindo-se átomo por átomo ou molécula por molécula (SALES, 2013).

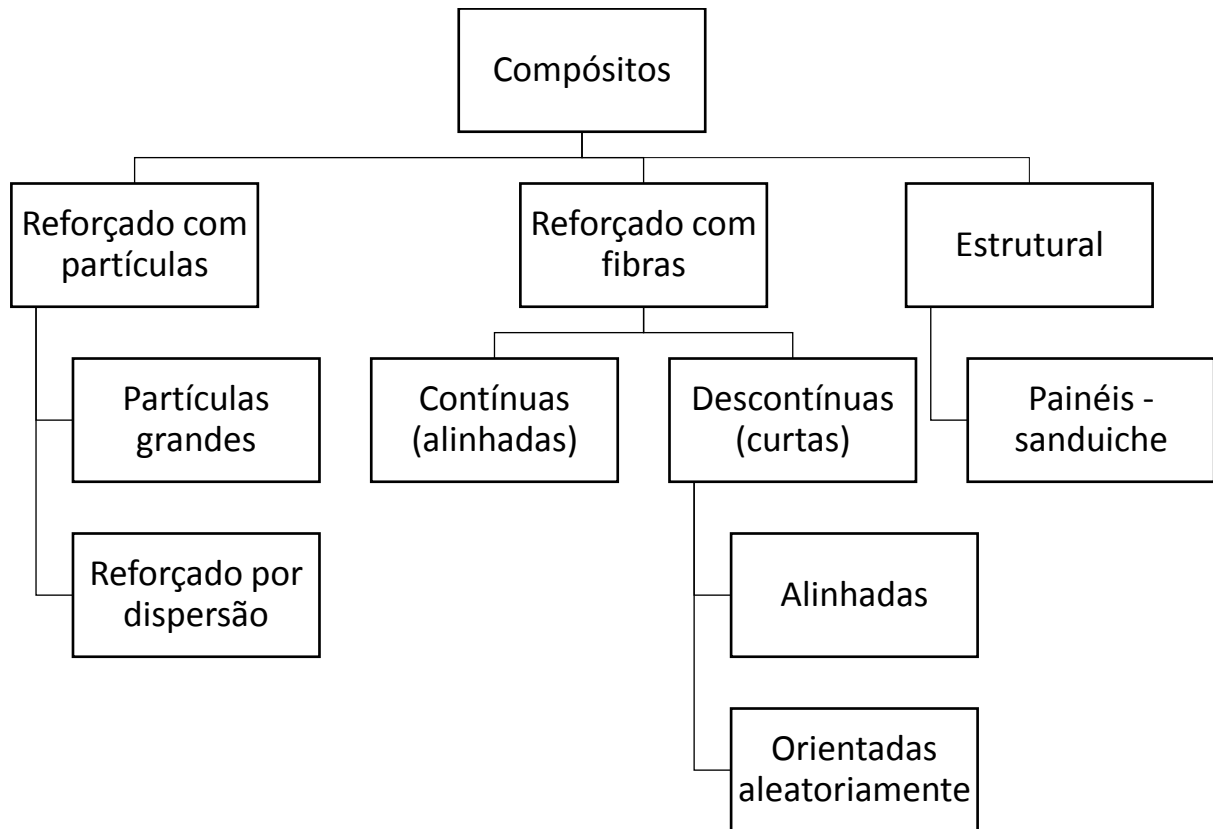
Segundo Sales (2013), o impulso dado a ciência e tecnologia em nano-escala se deve a comparação entre as propriedades físicas e químicas dos nanomateriais em relação ao mesmos materiais em escala micro e macro. De acordo com ABDI (2010), a nanotecnologia se destaca devido sua multidisciplinaridade, já que corresponde a junção de conhecimentos da química, física, engenharia, biologia e medicina.

A ciência em nano-escala não se trata de uma promessa de futuro, pois há uma nanotecnologia se difundindo em diferentes setores produtivos, como de energia (sistemas fotovoltaicos, células solares, baterias, pás para geradores eólicos), automobilístico (pinturas especiais que não riscam ou auto-limpantes, catalisadores para gases de escapamento), embalagens (embalagens com propriedade de barreira, inteligentes e sensíveis a gases de decomposição), cosméticos (protetores solares, maquiagem), esportivo (roupas esportivas antitranspirantes e antibacterianas, raquetes e tacos), têxtil (resistência a sujidades) e na área de fármacos (terapia de canceres) (ABDI, 2010).

3.2 Compósitos

Materiais compósitos são uma classe de materiais multifásicos que possuem propriedades de ambas as fases que o constituem. A grande maioria dos compósitos foi desenvolvida para elevar propriedades mecânicas, como rigidez, tenacidade e resistência as condições do ambiente e a altas temperaturas (CALLISTER, 2007). Muitos são constituídos por duas fases, uma delas é a contínua denominada matriz que envolve a fase descontínua conhecida como reforço ou fase dispersa (LÍBANO, VISCONTE e PACHECO, 2012). As propriedades resultantes dos compósitos são reflexo das propriedades das fases que o constituem, da quantidade das mesmas e da geometria da fase dispersa, que diz respeito ao tamanho, distribuição e orientação dessas partículas (CALLISTER, 2007). Na Figura 1 é mostrada a classificação desse grupo de materiais.

Figura 1 - Classificação dos materiais compósitos.



Fonte: Adaptado do CALLISTER, 2007.

O mercado de plásticos, particularmente, o de materiais compósitos é um mercado com boas perspectivas de crescimento para o futuro próximo, e muito mais importante a longo prazo. Materiais compósitos têm sido introduzidos em diferentes áreas da vida moderna por contribuírem com o campo de personalização e design. Além do mais, são materiais leves quando comparados aos materiais metálicos e possuem boas propriedades mecânicas (ASENSI, 2015).

Materiais compósitos poliméricos são utilizados em diversas aplicações industriais como em isolantes elétricos e na forma de compósitos de alta performance para a indústria automobilística e aeroespacial, entretanto são materiais com algumas limitações. A utilização de nanotubos de carbono como reforço em matrizes poliméricas mostrou um novo caminho para superar essas limitações (MITTAL, DHAND, *et al.*, 2015). O carbono devido sua baixa densidade, elevada resistência, alto módulo de elasticidade, boa condutividade térmica e excelente coeficiente

de dilatação térmica é um material desejável para ser aplicado como reforço nesse tipo de matriz (SALES, 2013).

Compósitos utilizam baixas concentrações de nanocargas e conseguem melhores propriedades que os compósitos convencionais que utilizam concentrações superiores (SILVANO, CANEVAROLO, *et al.*, 2011). Os compósitos são materiais que vem sendo testados constantemente e progressos significativos relacionados ao seu método de síntese e processamento vêm sendo alcançados. Porém, apesar de suas inúmeras vantagens, questões relativas a seu tamanho, forma, fração volumétrica, grau de dispersão e aglomeração da fase dispersa ainda devem ser avaliadas e estudadas (SALES, 2013).

3.3 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um polímero pertencente ao grupo das poliolefinas, ou seja, é proveniente de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado que possuem dupla ligação carbono-carbono reativa (CANEVALORO, 2010). O PP é um termoplástico versátil do tipo commodity, o que significa que é produzido e consumido em larga escala, de baixo valor agregado (HEMAIS, 2003). Dentre os polímeros termoplásticos mais consumidos no mundo, o PP se destaca devido sua fácil processabilidade, bom equilíbrio de propriedades e custo reduzido (CASTEL, DEMORI, *et al.*, 2009).

O polipropileno é sintetizado por meio da reação de polimerização estereoespecífica do propeno, monômero proveniente de constituintes do petróleo, como mostrado na Figura 2 (FRANCISCO, 2010). A polimerização do PP foi evidenciada em 1954 pelo italiano Giulio Natta, o qual utilizou catalizadores seletivos, constituídos por uma substância organometálica junto a um metal de transição, designados Ziegler-Natta (THOMPSON, 2009).

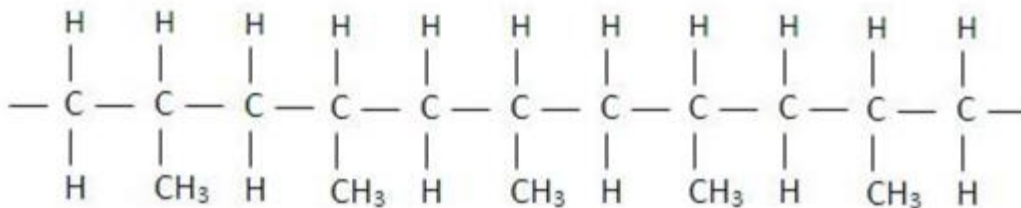
Figura 2 - Polimerização do polipropileno.



Fonte: FRANCISCO, 2010.

De acordo com Thompson (2009), pode-se observar que há uma variação na posição espacial do grupo metila (-CH₃) localizado em cada segundo átomo de carbono, ao longo da molécula de polipropileno. Na Figura 3 é possível observar o polipropileno isotático (PP-i). Nele todos os grupos metila se encontram no mesmo lado da cadeia molecular e sua estrutura regular facilita a obtenção de zonas cristalinas, em que a proporção varia entre 60 e 70%. Consta-se que em relação a questão comercial, o PP-i é o de maior aplicação nessa área. O PP-i cristaliza nas formas α , β e γ . A existência dessas formas depende principalmente do tratamento térmico submetido durante a cristalização e ao grau de isotaticidade. A principal forma é a α , segundo análises de difração de raios-X sua estrutura é monoclinica e suas cadeias assumem conformação helicoidal (BATALIOTTI, 2016).

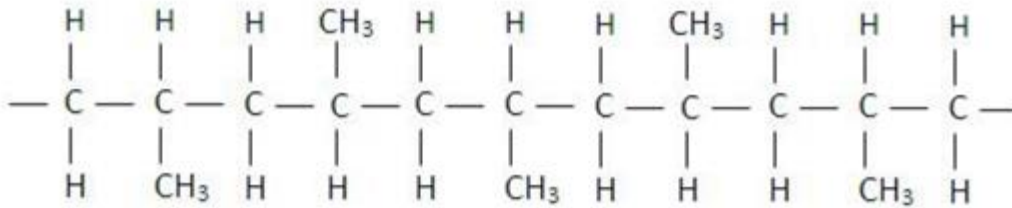
Figura 3 - Polipropileno isotático.



Fonte: THOMPSON, 2009.

O polipropileno sindiotático, representado pela Figura 4, apresenta grupos metila dispostos alternadamente ao longo da cadeia polimérica e comparando-o ao PP isotático contém cerca de 20 % menos regiões cristalinas. Isso justifica o fato dele ser mais flexível, menos denso, ter menor temperatura de fusão e, conseqüentemente menor resistência ao impacto (THOMPSON, 2009).

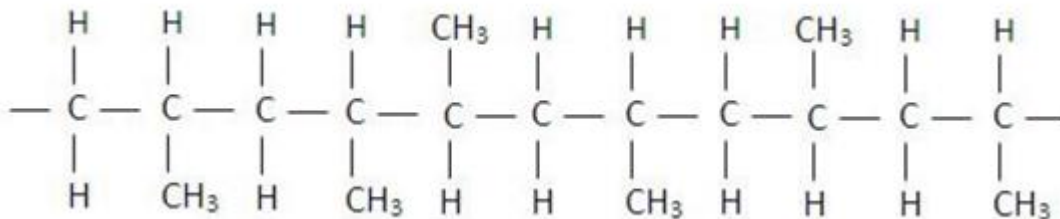
Figura 4 - polipropileno sindiotático.



Fonte: THOMPSON, 2009.

Já no polipropileno atático, demonstrado na Figura 5, os grupos metila encontram-se desordenados, eliminando a possibilidade de cristalização, o que leva a obtenção de um material amorfo com propriedades mecânicas limitadas. Esse tipo de PP é utilizado somente como adesivo e comumente, uma parcela de estrutura atática sempre é gerada em qualquer reação de polimerização (OTA, 2004).

Figura 5 - Polipropileno atático.



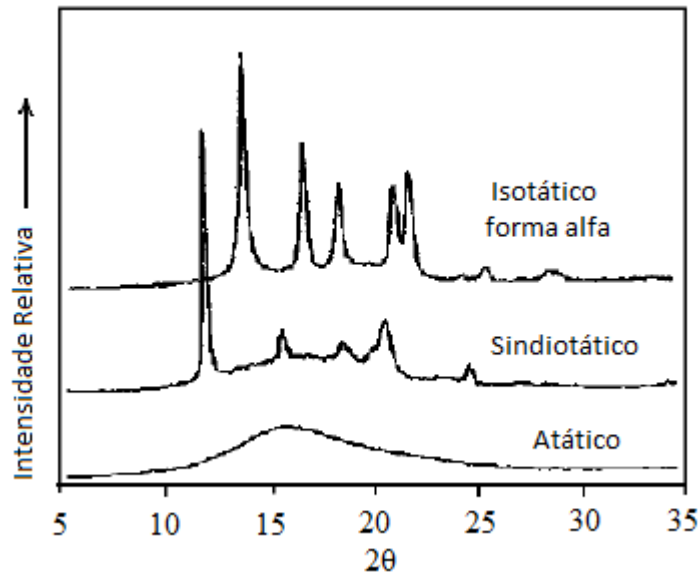
Fonte: THOMPSON, 2009.

Pode-se obter qualquer um desses arranjos a partir do controle das condições experimentais como catalisador, temperatura e solvente. A configuração estereoespecífica do PP influencia na cristalização do polímero e essa ocorre em cadeias isotáticas e sindiotáticas. O PP atático não cristaliza e por isso possui aspecto de cera. A presença de 100 % de uma das configurações não é algo comum de ser encontrado podendo haver a presença de defeitos na sequência da taticidade (SANTOS, 2011).

O índice de cristalinidade do polipropileno varia de 30 % a 65 % e essa característica depende de fatores tais como: cinética de cristalização, velocidade de resfriamento durante o processamento, peso molecular, distribuição de peso molecular, presença de aditivos, nível de orientação molecular e se o PP é um homopolímero ou copolímero (MANRICH, 2005). A

estereoquímica da cadeia do PP afeta intensamente a cristalinidade como está ilustrado nos difratogramas de raios-X na Figura 6 (TOKUMOTO, 2003).

Figura 6 - Difratogramas de raios-X do polipropileno.



Fonte: TOKUMOTO, 2003.

Levando em consideração os monômeros presentes na cadeia, o polipropileno é classificado em homopolímero, copolímero randômico ou aleatório e copolímero heterofásico, sendo que cada um deles possui características específicas que determinam suas propriedades (THOMPSON, 2009).

O polipropileno homopolímero compõe-se apenas do monômero propeno por toda a extensão de sua cadeia polimérica. Sua estrutura é altamente cristalina resultando em elevada rigidez e dureza, além de conter melhor resistência a elevadas temperaturas em relação aos copolímeros, porém suas propriedades quando aplicado a baixas temperaturas são limitadas (THOMPSON, 2009).

Já o polipropileno randômico é sintetizado por meio da adição de um comonômero (normalmente o eteno) aleatoriamente no decorrer da reação de polimerização. Como resultado, a cadeia polimérica passa a ser constituída por ambos, eteno e propeno. A adição desse comonômero leva a diminuição da tendência a cristalização e conseqüentemente eleva a resistência ao impacto

e ao dobramento e aumento da transparência do material. Além de que reduz a densidade e a temperatura de fusão do polímero (THOMPSON, 2009).

A terceira classificação do PP corresponde ao polipropileno copolímero heterofásico, o qual é obtido por meio da polimerização utilizando uma quantidade maior de eteno do que a dos copolímeros randômicos. Ele corresponde a uma matriz de PP homopolímero ou copolímero randômico em que se encontra inserido um copolímero de etileno-propileno (EPR - *Ethylene Propylene Rubber*) com aspecto elastomérico, o que o distingue do copolímero randômico (THOMPSON, 2009).

- Propriedades do Polipropileno

Grande parte das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas de polímeros semicristalinos relacionam-se com o grau de cristalinidade e com a morfologia das regiões cristalinas. Polímeros com maior grau de cristalinidade possuem maiores: rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência a abrasão, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de utilização. No entanto, propriedades como resistência ao impacto e alongação ficam comprometidas (MANRICH, 2005).

Como ocorre com grande parte dos termoplásticos, as propriedades do PP no estado fundido são resultado da massa molar média e da distribuição de massa molecular das cadeias de polímero. Por outro lado, quando no estado sólido, as propriedades do PP são consequência do tipo e quantidade das fases cristalina e amorfa presentes no mesmo. A quantidade presente de cada tipo de fase está relacionada aos aspectos estruturais e estereoquímicos das cadeias poliméricas, como também das condições estabelecidas no processamento do material até a aquisição do produto final (CASTEL, 2012).

O PP possui boas propriedades térmicas, químicas e elétricas associadas a uma resistência moderada. Sua elevada cristalinidade lhe confere elevada resistência a tração, rigidez e dureza (ALBUQUERQUE, 2001). De acordo com Castel (2012), o polímero possui rigidez consideravelmente alta relacionada a sua boa resistência ao impacto a temperatura ambiente e excelente transparência. As propriedades mais atrativas do PP dependem do objetivo da sua aplicação. Propriedades como baixa densidade ligada a boa rigidez, resistência a tensão e

resistência ao impacto são desejáveis pela indústria automotiva. Por outro lado, quando utilizado em embalagens, deseja-se que o polipropileno seja transparente, flexível e que possua reduzida permeabilidade a gases (CASTEL, 2012).

O PP, dentre os plásticos, é o mais leve com densidade igual a $0,905 \text{ g.cm}^{-3}$. É um polímero semicristalino com temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão em torno de, $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $165 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Seu módulo de elasticidade varia de 1,14 GPa a 1,55 GPa, sua resistência a tração de 31,0 MPa a 41,4 MPa, o limite de escoamento de 31,0 MPa a 37,2 Mpa e alongamento na ruptura de 100 % a 600 % (CALLISTER, 2007).

Sua aplicação é destinada a finalidades gerais, como na obtenção de embalagens rígidas e flexíveis, descartáveis, tubos, peças automotivas, piso tipo carpete, tubulações e na indústria de brinquedos (SOITONG e PUMCHUSAK, 2010). Todavia, sua baixa resistência ao impacto limita sua aplicação como termoplástico de engenharia (OTA, 2004). Para mudar essa realidade e torná-lo competitivo deve-se elevar, ao mesmo tempo, sua estabilidade dimensional, temperatura de distorção térmica, dureza e resistência ao impacto, sem modificar seu fácil processamento (CASTEL, DEMORI, *et al.*, 2009). Segundo Ota (2004), copolímeros de etileno-propileno (EPR) e etileno-propileno dieno (EPDM) são modificadores de impacto misturados ao PP para aumentar sua tenacidade.

A possibilidade e interesse em modificar o PP ou de misturá-lo com outros materiais para alcançar propriedades equivalentes de polímeros específicos vem despertando o interesse de pesquisadores, engenheiros e empresas. Já existem diversos *grades* do polipropileno que possibilitam sua utilização em aplicações diferentes das convencionais (HEMAIS, 2003). Devido suas propriedades esse polímero pode atuar como uma excelente matriz para compósitos poliméricos (KO, YOON e CHANG, 2010). A utilização de cargas no polipropileno para a obtenção de materiais compósitos tem mostrado melhoras em suas propriedades como rigidez, módulo de elasticidade, tensão de tração na ruptura e na viscosidade quando fundido (SOITONG e PUMCHUSAK, 2010).

O polipropileno, quando comparado a outras poliolefinas possui baixa estabilidade em relação à degradação, o que impõe limitações a sua aplicação. A degradação do PP é influenciada pelo seu grau de isotaticidade, pois as tensões internadas produzidas durante o processamento correspondem

a pontos em que as macromoléculas estão em estados de energia desfavoráveis. (COAQUIRA, 2004).

Esforços mecânicos, calor ou a presença de oxigênio promovem a quebra da ligação covalente carbono-carbono ou carbono-hidrogênio da cadeia e formam radicais livres. A degradação com apenas cisão das cadeias leva a redução do peso molecular e perda gradual das propriedades mecânicas do PP. Por outro lado, a combinação dos radicais livres pode levar ao aumento do peso, sendo esse caso menos provável de ocorrer no caso do polipropileno, pois a presença do radical metila gera um impedimento espacial para que os macroradicais se aproximem. Para que o processamento do mesmo seja realizado de forma adequada, o PP deve ser estabilizado utilizando-se, por exemplo, estabilizantes térmicos, absorventes de UV e antioxidantes (COAQUIRA, 2004).

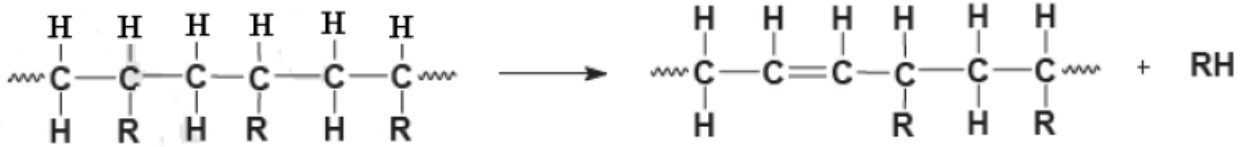
3.4 Degradação de polímeros

Degradação é um fenômeno que leva a cadeia polimérica a sofrer uma modificação química irreversível, associada à diminuição da massa molar e consequente queda de propriedades físico mecânicas do material (SANTOS, 2011).

Há dois principais processos de degradação: por cisão e sem cisão de cadeias. Na degradação por cisão a quebra da cadeia ou da ligação química acontece quando a energia fornecida nas formas de luz, radiação gama, calor ou cisalhamento (rompimento mecânicos) é superior a energia localizada na ligação química presente nas moléculas (SANTOS, 2011). Esse processo de degradação é típico de poliolefinas, como o PP, pois as cadeias desses polímeros são constituídas basicamente por ligação carbono-carbono simples, que são rompidas na degradação levando a redução da massa da cadeia polimérica (RABELLO, 2000).

Na degradação sem cisão de cadeias, ilustrada na Figura 7, há o rompimento da ligação do carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R), no caso do polipropileno seria o carbono ligado ao grupo metila, seguido da quebra de uma ligação C-H, dando origem a uma ligação dupla C=C. Nesse caso, não é verificada redução da massa molar média do polímero, mas uma significativa alteração de suas propriedades químicas e físicas. Nesse processo, o fenômeno de alteração de cor do polímero (amarelecimento) devido a formação de uma sequência de ligações duplas conjugadas é algo comum.

Figura 7 - Mecanismos de degradação sem cisão



Fonte: SANTOS, 2011.

Durante o processamento três mecanismos são os principais responsáveis pela degradação das macromoléculas: degradação térmica, mecânica e oxidativa. As reações de modificação sofridas pelo material são determinadas pela temperatura, cisalhamento e distribuição da taxa de cisalhamento, taxa de deformação, presença de agentes químicos (água, oxigênio) e presença de estabilizantes (COAQUIRA, 2004).

- Degradação térmica

A degradação térmica corresponde a ruptura das ligações químicas devido unicamente ao efeito da temperatura. Raramente ocorre durante o uso dos produtos poliméricos, mas tem grande influência durante o processamento, pois dá início a termo-oxidação (RABELLO, 2000). Cada polímero possui uma temperatura de início de degradação, que é afetada pelas interações intermoleculares e intramoleculares. O prejuízo causado pela degradação depende da forma como o calor é transportado na massa polimérica, ou seja, depende da condutividade térmica do material. (SANTOS, 2011). Na Tabela 1 estão representados os valores da temperatura de decomposição térmica (T_d) de alguns polímeros. Analisando os valores da tabela, nota-se que os valores de T_d aumentam com o aumento da força de interação intramolecular e não possui relação com a temperatura de fusão (RABELLO, 2000).

Tabela 1 - Estabilidade térmica de alguns polímeros comerciais em ausência de oxigênio.

Polímero	T_m (°C)	Energia de dissociação C-C (kcal.mol⁻¹)	T_d (°C)
PTFE	327	86	~500
Polietileno	137	71	400
Polipropileno	165	69	382

Fonte: Adaptado de Rabello, 2000.

- Degradação mecânica

A degradação mecânica de polímeros pode ocorrer no estado sólido, fundido ou em solução e resulta na cisão da cadeia polimérica devido a qualquer forma de indução mecânica aplicada, que pode ser cisalhante, elongacional ou uma combinação das mesmas. As cadeias ao serem esticadas sob cisalhamento, na direção da tensão aplicada, tendem a acumular a tensão principalmente na parte média e em seguida sofrem cisão (COAQUIRA, 2004)

A estrutura química e física do polímero afeta de forma significativa a degradação mecânica. Ligações secundárias, cruzadas e os diversos tipos de atração, que impossibilitam a movimentação de cadeias, aumentam a rigidez da estrutura polimérica e as chances de ocorrer cisão das cadeias (COAQUIRA, 2004).

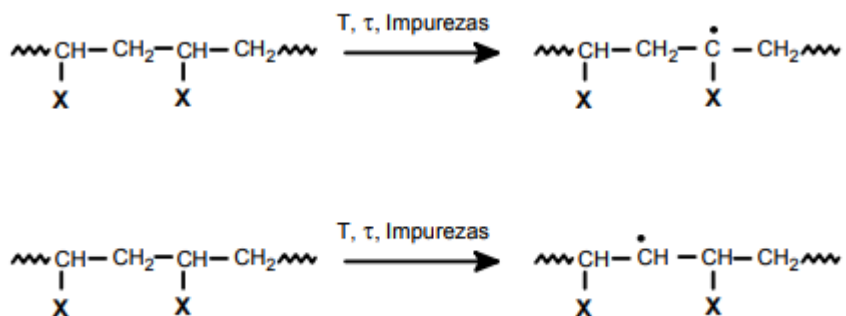
- Degradação oxidativa

Polímeros quando em contato com o oxigênio podem reagir quimicamente, abaixo de sua temperatura de fusão, e iniciar um processo de cisão, recombinação e substituição de cadeia. A degradação oxidativa em polímeros é um mecanismo de reação via radicais livres que leva ao decréscimo da massa molar e descoloração do material. O começo das reações pode ser devido a efeitos térmicos e pela presença de pequenas quantidades de peróxidos, compostos oxigenados e impurezas (COAQUIRA, 2008).

De acordo com Coaquira (2008), a degradação oxidativa via radicais livres envolve três etapas: iniciação, propagação e terminação.

A etapa de iniciação corresponde ao mecanismo básico de formação de radicais livres como está ilustrado na Figura 8. No caso do PP o grupo representado por X seria o grupo metila.

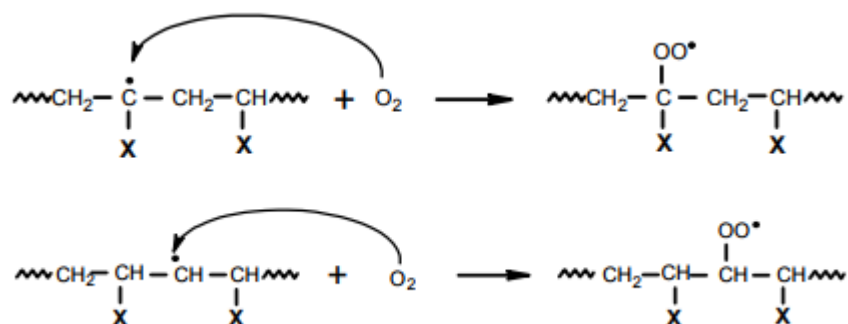
Figura 8 - Mecanismo básico de formação de radicais livres.



Fonte: Coaquira, 2008.

Na propagação ocorrem diversas reações como a reação do radical alquila com o oxigênio para formar radicais peróxi, como mostrado na Figura 9.

Figura 9- Reação do radical alquila com o oxigênio.



Fonte: Coaquira, 2008.

A Figura 10 ilustra o próximo passo dessa etapa, que condiz com a abstração de hidrogênio para formar os hidroperóxidos. Em qualquer etapa do processo, na presença do oxigênio, os radicais livres reagem para formar hidroperóxidos.

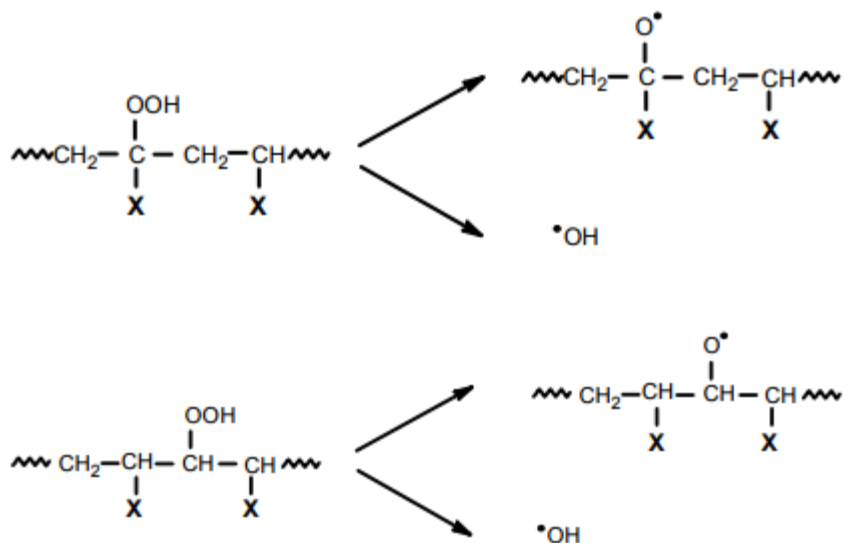
Figura 10 - Formação de hidroperóxidos.



Fonte: Coaquira, 2008.

Hidroperóxidos são responsáveis pela formação de outros produtos. Por meio de novos processos oxidativos são formados, por cisão homolítica, radicais hidróxi e alcóxi, ilustrados pela Figura 11. Ambos os radicais formados tendem a dar origem a compostos carbonílicos.

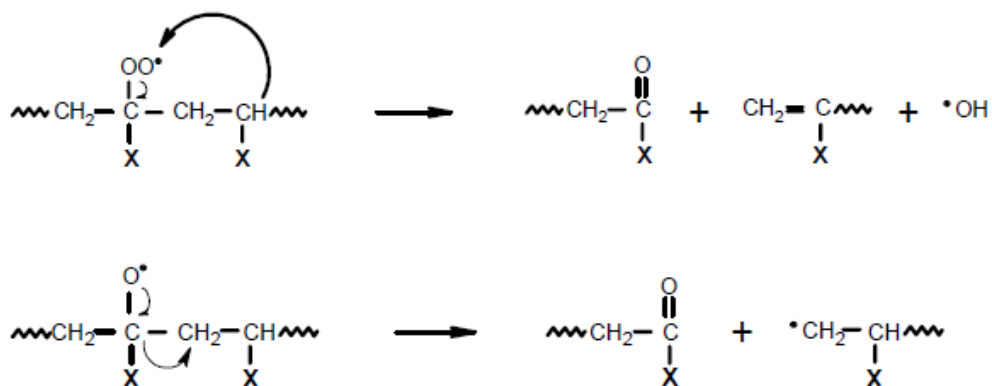
Figura 11 - Cisão homolítica para formação de radicais hidróxi e alcóxi.



Fonte: Coaquira, 2008.

Na etapa denominada terminação são obtidos produtos estáveis como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres e insaturações de carbono. A Figura 12 representa o rompimento da ligação do carbono terciário radicalar peróxi ou alcóxi para formar cetonas e insaturações.

Figura 12 – Formação de cetonas e insaturações.



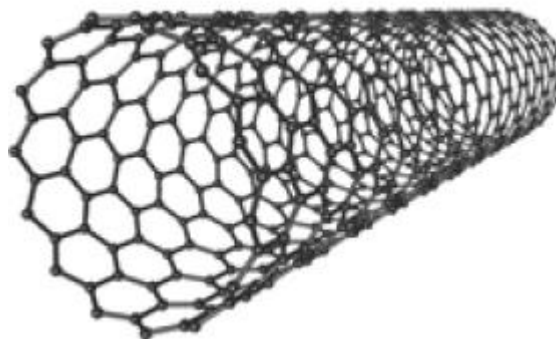
Fonte: Coaquira, 2008.

3.3 Nanotubo de Carbono

De acordo com Sales (2013), o nanotubo de carbono (CNT) foi uma das descobertas mais significativas na área dos nanomateriais. Esse material, por possuir surpreendente rigidez e resistência, que supera a de qualquer outro material que se conhece atualmente, apresenta importante papel para o desenvolvimento das diversas áreas da Engenharia (SALES, 2013; SPITALSKY, TESIS, *et al.*, 2010). Além disso, segundo Souza (2007), os nanotubos de carbono são novas estruturas versáteis que podem se enquadrar em diferentes áreas de conhecimento por apresentarem interessantes propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas. Desta forma são aplicados na montagem de diferentes dispositivos, como sensores de elétrons e sensores biológicos e também vêm ganhando destaque quando misturados a outros materiais, como polímeros, usados na forma de reforço para obtenção de materiais compósitos, com elevadas propriedades mecânicas.

Em 1991, o cientista japonês Sumio Iijima, a partir da técnica de descarga em arco, obteve uma nova forma alotrópica do carbono, associada a obtenção de fibras de carbono à nanoescala. Por meio de imagens de microscopia de transmissão eletrônica, ele pode observar estruturas tubulares com diâmetros nanométricos que correspondiam a paredes de camadas de grafite enroladas, comprovando o surgimento do nanotubo de carbono, representado na Figura 13 (SALES, 2013).

Figura 13 - Nanotubo de carbono.

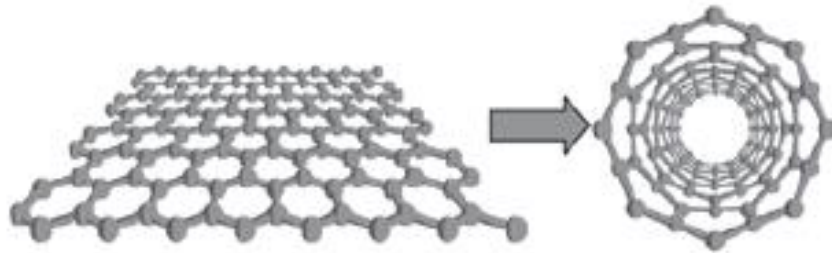


Fonte: SALES, 2013.

Um nanotubo de carbono consiste em folha de grafite (grafeno) enrolada em forma cilíndrica, com um átomo de espessura, representado pela Figura 14 (SOUZA, 2007). Nanotubos de carbono são materiais alotrópos do carbono, de estrutura cilíndrica, os quais apresentam diferenciadas relações comprimento/diâmetro, quando comparadas a de outros materiais, que

podem alcançar valores maiores que 100 000 000:1. Em relação a sua estrutura, CNTs possuem elevada resistência e leveza surpreendente, podendo chegar a ser 100 vezes mais resistente e 6 vezes mais leve que o aço. Além disso, existem nanotubos condutores ou semicondutores que conseguem se deformar elasticamente 60 vezes mais do que o aço (SALES, 2013).

Figura 14 - Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafite.



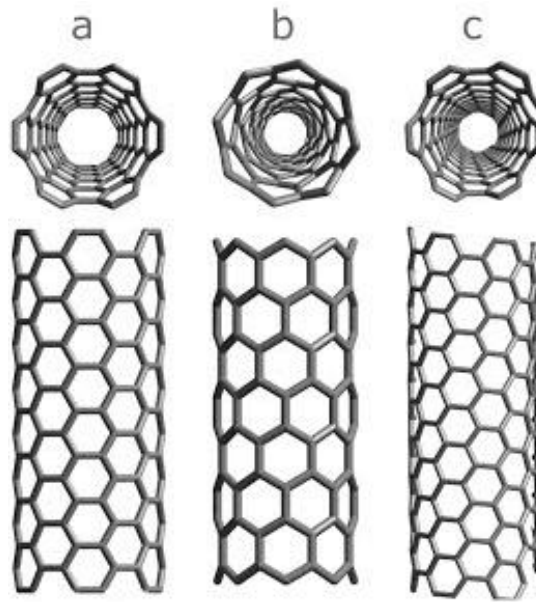
Fonte: SOUZA, 2007.

O modo como os átomos de carbono se ligam influenciam na performance do material e suas características (SALES, 2013). As principais características dos nanotubos de carbono são estabelecidas por meio do seu diâmetro e da sua quiralidade, que corresponde à forma como os hexágonos de átomos de carbono se organizam em relação ao eixo do tubo (SALES, 2013; SOUZA, 2007).

Nanotubos de carbono são classificados de acordo com o tipo de estrutura. Aqueles que são constituídos por apenas uma folha de grafeno enrolada são classificados como nanotubos de parede simples (*single-wall carbon nanotubes* - SWNTs). Os que possuem múltiplas camadas (duas a dezenas de camadas), com várias folhas de grafeno concêntricas enroladas, correspondem aos nanotubos de parede múltipla (*multi-wall carbon nanotubes* – MWNTs). Além deles, há uma variedade especial de MWNT, o qual é o nanotubo de parede dupla constituído por dois tubos concêntricos (*double-wall nanotubes* – DWNTs) (SAHOO, RANA, *et al.*, 2010; SOUZA, 2007). O SWNT e MWNT possuem diferentes propriedades, resultado da dissimilaridade do comprimento e diâmetro das estruturas de cada um (SALES, 2013).

Souza (2007) afirma que a forma como a folha de grafeno é enrolada define sua estrutura e propriedades. No caso do CNT de camada simples, a orientação dos hexágonos de átomos de carbono (quiralidade) permite classificá-lo em três tipos diferentes de nanotubos, designados como: estrutura zig-zag, armchair e quiral, como está ilustrado na Figura 15 (SALES, 2013).

Figura 15 - Classificação do nanotubo de carbono de camada simples (SWNT), a partir da orientação dos átomos de carbono: (a) armchair (b) zig-zag (c) quiral.



Fonte: ARAÚJO, 2010.

Comparando-se o diâmetro e comprimento entre nanotubos de camada simples e multicamada, os SWNTs são mais finos, pois possuem diâmetros de, aproximadamente, 1 nm a 3 nm, e comprimentos que variam de 0,5 μm a 50 μm , Já os MWNTs podem apresentar diâmetros inferiores a 10 nm até cerca de 100 nm, dependendo da quantidade de camadas concêntricas, Além disso, a sintetização de nanotubos de carbono de parede simples é mais complexa, o que leva ao aumento do seu custo de produção e impossibilita sua aplicação em larga escala (SALES, 2013).

Nanotubos de carbono possuem características excepcionais, entretanto seu tamanho minúsculo e suas excelentes propriedades só podem ser exploradas se estiverem homoganeamente incorporados no interior de matrizes leves, como em polímeros de engenharia para a obtenção de materiais compósitos (SPITALSKY, TESIS, *et al.*, 2010). De acordo com Sales (2013) a condição para que nanotubos sejam incorporados nas matrizes depende do seu custo, que varia constantemente de acordo com o método de síntese e de processos de purificação necessários.

Cada processo de síntese de CNT produz nanotubos com diferentes graus de pureza e deseja-se aprimorar essas técnicas. O objetivo é obter materiais cada vez mais puros e dessa forma reduzir a necessidade de pós-tratamentos e conseqüentemente o seu valor, que é uma das principais barreiras à sua utilização em grande escala (SALES, 2013).

Os principais mecanismos de síntese de nanotubos de carbono são: método do arco corrente, deposição química de vapor e ablação a laser. Cada um deles possui características específicas e produzem diferentes estruturas e níveis de pureza. Na Tabela 2 estão descritas as características de cada um deles e suas vantagens e desvantagens (SALES, 2013).

Tabela 2 - Principais mecanismos de síntese de nanotubos de carbono.

Método de Síntese	Descrição	Vantagem	Desvantagem
Arco corrente	Método simples. Utiliza-se dois eletrodos cilíndricos de grafite que geram descarga elétrica e levam a vaporização do carbono presentes neles. Com isso, átomos de carbono se formam e migram para as paredes da câmara.	Nanotubos de ótima qualidade.	Baixa pureza e consequentemente necessidade de processos posteriores de purificação, elevando o custo do nanotubo.
Deposição química de vapor (CVD)	Técnica mais utilizada. Aplicação de gás rico em carbono dentro de um forno com a presença de partículas metálicas catalisadas.	Melhor domínio do crescimento do CNT no substrato. Menor necessidade de processos de purificação, logo possui valores mais viáveis e atrativos.	CNT mais defeituosos, delimitando sua aplicação e afetando negativamente suas propriedades.
Ablação a laser	Baseia-se na utilização de um laser de alta potência para promover a vaporização de um eletrodo de grafite. Conforme o laser toca o grafite, o CNT é produzido.	A quantidade de partículas indesejadas produzidas é menor, consequentemente não são necessários muitos processos posteriores de purificação.	Custo mais elevado.

Fonte: Adaptado de SALES, 2013.

Sales (2013) afirma que a forma de organização da estrutura e a força de ligação entre os átomos de carbono são responsáveis pela elevada dureza e resistência do CNT. Em relação a suas propriedades, nanotubos de carbono possuem alta flexibilidade o que impede a ocorrência de falhas, quando são dobrados ou pressionados intensamente, e baixa densidade de massa (SALES, 2013; SPITALSKY, TESIS, *et al.*, 2010). O CNT possui alta resistência e rigidez na direção axial e excelente flexibilidade na direção transversal (SALES, 2013). Dados experimentais indicam que esses materiais possuem módulo de elasticidade extremamente elevado, em torno de 1 TPa (cerca de 5 vezes mais que do aço) (SALES, 2013; SPITALSKY, TESIS, *et al.*, 2010).

Na Tabela 3 são exibidas algumas propriedades das fibras de reforços mais relevantes usadas em compósitos poliméricos e do CNT (SALES, 2013). Analisando os valores percebe-se a superioridade das propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono, quando comparado a dos outros reforços, além de sua baixa densidade.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas de materiais usados como reforço em compósitos poliméricos.

Partículas de reforço	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração (Mpa)	Densidade
MWNT	1800	30000	0,03 - 0,06
SWNT	1002	22200	0,03 - 0,06
Fibra de vidro	72,5	3450	2,58
Fibra de carbono	230 - 400	2500 – 4500	1,81
Fibra de aramida	131	3600 – 4100	1,44
Fibra de boro	400	3600	2,57

Fonte: SALES, 2013.

Em relação as propriedades térmicas dos nanotubos de carbono, sua estabilidade térmica e calor específico se destacam em condições reacionais. Estudos evidenciam que os CNTs apresentam alta estabilidade térmica (até 2800 °C) no vácuo e uma elevada condutividade térmica, atingindo valores de 2800 W. K⁻¹.m⁻¹ a 6000 W. K⁻¹.m⁻¹ à temperatura ambiente. Um fato importante é que sua condutividade pode ser comparada à condutividade dos melhores condutores conhecidos, o grafite e diamante (SALES, 2013).

O nanotubo de carbono é ideal para ser utilizado como reforço, pois melhora a performance de compósitos poliméricos, devido suas excelentes propriedades. Diversas matrizes poliméricas são usadas em materiais compósitos, incluindo as termoplásticas, resinas termofixas, polímeros solúveis em água, dentre outros. A adição de nanotubos a matrizes poliméricas melhora, por exemplo, a resistência a tração, módulo de elasticidade, tenacidade, temperatura de transição vítrea, condutividade térmica, condutividade elétrica, resistência a solventes e propriedades ópticas do polímero (SAHOO, RANA, *et al.*, 2010).

Nanotubos de carbono tendem a aglomerar devido as forças de Van der Waals e isso dificulta sua dispersão e alinhamento na matriz polimérica e, como consequência, suas excelentes propriedades não são transferidas aos polímeros. Portanto, um dos maiores desafios relacionados ao nanotubo é desenvolver um método, de alta performance, para introduzi-lo na matriz polimérica promovendo dispersão e alinhamento desejáveis e fortes interações interfaciais para melhorar a transferência de carga através da interface CNT-matriz (KO, YOON e CHANG, 2010).

- Funcionalização do nanotubo de carbono

A funcionalização do nanotubo de carbono é uma forma efetiva de prevenir sua aglomeração e de ajudar a melhorar sua dispersão e estabilização na matriz polimérica (SAHOO, RANA, *et al.*, 2010). Há vários tipos de técnicas de funcionalização dos CNTs e a escolha de utilização de alguma delas depende da finalidade a qual se deseja aplicar os materiais que estão sendo desenvolvidos (FEITOSA, 2009). Os processos consistem na adsorção ou ligação de átomos ou moléculas aos nanotubos modificando e melhorando, de algum modo, as propriedades originais dos mesmos, e tornando-os mais atrativos. Geralmente, a técnica modifica as propriedades eletrônicas do nanotubo e, por conseguinte, sua reatividade química é alterada (SOUZA, 2007).

Existe a funcionalização de nanotubos de carbono por meio de interações não covalentes, sistemas que não interagem intensamente com os nanotubos (CASTRO, 2017). A vantagem é que pequenas alterações são feitas na estrutura dos mesmos, não comprometendo suas propriedades físicas, pois a estrutura de ligação sp^2 e a conjuntura dos átomos de carbono são conservadas (FEITOSA, 2009). Por outro lado, as interações entre os CNTs e as moléculas modificadoras são baseadas em interações fracas como forças de van der Waals e ligações π - π (CASTRO, 2017). Esse tipo de funcionalização envolve principalmente surfactantes, biomacromoléculas ou polímeros que recobrem os CNTs (SAHOO, RANA, *et al.*, 2010).

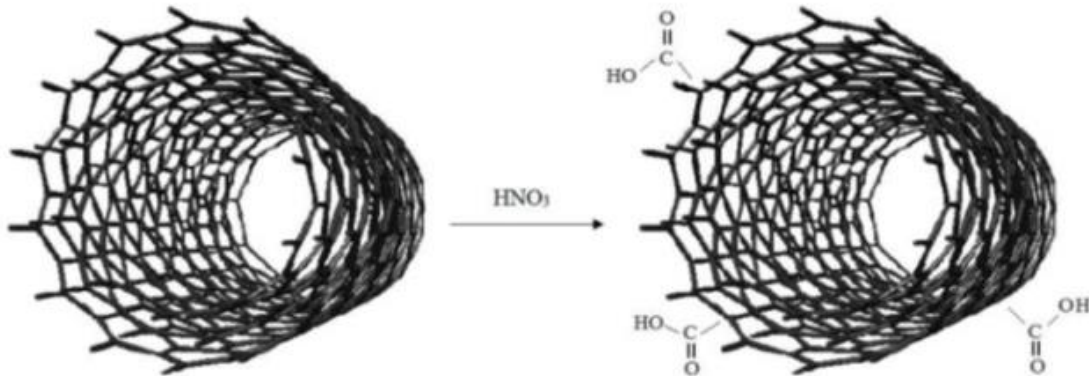
Segundo Feitosa (2009), um exemplo da funcionalização não-covalente é a solubilização dos CNTs em cadeias poliméricas lineares e surfactantes como o dodecil sulfato de sódio (SDS), polivinil, poliestireno, dentre outros. Por meio do processo de esfoliação do feixe de nanotubos e com a utilização de um ultra-som, os nanotubos são dispersos e a região hidrofóbica das moléculas surfactantes interage com a superfície dos CNTs rompendo a interface hidrofóbica dos mesmos com a água e a interação, do tipo Van der Waals tubo-tubo, que é a responsável pela existência dos feixes.

Já na funcionalização por interações covalentes, os sistemas interagem intensamente com os nanotubos de carbono, modificam a estrutura de ligação do carbono de sp^2 para sp^3 e promovem mudanças significantes em suas propriedades (SOUZA, 2007). Por outro lado, esse tipo de funcionalização pode aumentar a solubilidade e a dispersão em solventes e polímeros (SAHOO, RANA, *et al.*, 2010).

A funcionalização covalente permite anexar à superfície do nanotubo grupos químicos por meio de ligações covalentes. Dentre as diferentes técnicas desse método, tratamentos ácidos são os mais relatados pela literatura, geralmente utilizando ácido nítrico, HNO_3 ou uma mistura de HNO_3 e ácido sulfúrico H_2SO_4 . Esse tipo de tratamento adiciona grupos funcionais de oxigênio na superfície dos CNTs, como os carboxílicos, que dentre os diferentes grupos utilizados é o de maior destaque (CASTRO, 2017).

A reação de carboxilação permite ligar o átomo de carbono do grupo $-COOH$ com os átomos de carbono do nanotubo, por meio de ligações covalentes como pode-se observar na Figura 16. Além disso, também é possível mover o grupo $-OH$ da carboxila possibilitando adicionar outros grupos ou moléculas. Apesar de promover a funcionalização do CNT, esse método resulta em danos à estrutura do nanotubo, como defeitos, redução de comprimento e formação de fragmentos de carbono oxigenados. A dopagem substitucional de átomo também é uma rota de funcionalização covalente. Nela, os CNTs são dopados com nitrogênio, boro ou ambos e a sua reatividade é elevada (FEITOSA, 2009).

Figura 16 - Reação de carboxilação.



Fonte: PINTO, 2017.

3.4 Compósito Polimérico CNT

De acordo com Sales (2013), a evolução e aprimoramento das técnicas de produção e purificação dos CNTs vêm transformando-os em materiais com grande potencial de aplicação no ramo industrial, logo sua aplicação como reforço em materiais compósitos vem sendo estudada cada vez mais. Alcançar uma boa dispersão de nanotubos de carbono em matrizes termoplásticas tem sido um problema, entretanto matrizes de policarbonato (PC), poliamida (PA) e policloreto de vinila (PVC) demonstram boa dispersão dos CNTs, provavelmente devido sua natureza polar e baixa energia interfacial, comparada a do reforço. No caso do poliestireno (PS), por mais que o mesmo apresente característica polar, a dispersão dos nanotubos não é eficiente devido a rigidez das cadeias que possuem grupos fenóis (HÜBNER e SATHYANARAYANA, 2013).

A incorporação de pequenas porcentagens em massa de CNTs (0,1 % a 5 %) a borracha natural tem levado a melhora de propriedades mecânicas, resistência a solventes, gases e radiação ultravioleta, e da resistência à chama, além de adicionar novas propriedades como condutividades elétrica e térmica a esse polímero (MATOS, GALEMBECK e ZARBIN, 2017). Segundo Nocera e Lebrão (2014), a adição de concentrações em massa iguais a 0,2 % e 0,5 % melhorou a resistência a tração da matriz de resina epóxi em 30 % e 70 % respectivamente, além de ter contribuído com o aumento de cerca de 20 % da resistência ao impacto dos nano-compósitos. A adição de nanotubos de carbono a matriz de polietileno elevou a estabilidade térmica do material obtido quando comparado ao polietileno puro (FIM, RADAELLI, *et al.*, 2014).

Dispersar nanotubos de carbono em poliolefinas como o PP, principalmente pelo método clássico de fusão, tem sido um grande desafio (FIM e RADELLI, 2014). Isso porque poliolefinas exibem elevada energia interfacial, limitando o nível de dispersão dos nanotubos (HÜBNER e SATHYANARAYANA, 2013). A grande questão é que os resultados encontrados em relação ao ganho de resistência do material ainda não são satisfatórios e além disso, é necessário melhorar a adesão dos CNTs à matriz, para possibilitar uma transferência de tensões mais efetiva e, conseqüentemente, elevar as propriedades dos materiais compósitos (SALES, 2013).

Estudos feitos mostram que uma quantidade de CNT acima da quantidade crítica provoca diminuição das propriedades mecânicas do material compósito, podendo alcançar propriedades inferiores à da matriz pura. Isso ocorre, porque quanto maior a quantidade de carga presente, mais difícil é dispersá-la uniformemente na matriz, além de dificultar as reações de polimerização, especialmente quando são usados CNTs funcionalizados na produção desses materiais (MITTAL, DHAND, *et al.*, 2015; SALES, 2013).

Os métodos de processamento de compósitos vêm se renovando com o tempo com o intuito de obter potenciais materiais com estruturas diferenciadas e propriedades específicas (SALES, 2013). A variação de vários parâmetros como o tipo de CNT, o método de crescimento, o pré-tratamento químico, assim como o tipo de polímero e a estratégia de processamento são parâmetros que influenciam diretamente no comportamento mecânico deste tipo de material compósito (SPITALSKY, TESIS, *et al.*, 2010).

- **Método mistura com polímero em solução**

O método mais simples e utilizado para a fabricação de matriz polimérica reforçada com nanotubo de carbono é conhecido como mistura com solvente. Nele o nanotubo e o polímero são misturados com um solvente adequado, que sofre evaporação em condições controladas, por meio de agitação com processos mecânicos (mistura magnética ou ultrassons) formando filmes de compósitos na superfície do substrato. Uma grande quantidade de polímeros como, PMMA, PVA, poliestireno têm sido processados por esse método (MITTAL, DHAND, *et al.*, 2015; SALES, 2013).

- **Método de mistura com polímero no estado fundido (*melt blend*)**

Devido a limitação do método anterior em relação a solubilidade dos polímeros no solvente, outro processo bastante utilizado em polímeros termoplásticos, como no polietileno, polipropileno, poliestireno, policarbonato, dentre outros tipos, é a mistura com a matriz polimérica fundida. Esse método envolve a fusão do polímero a elevada temperatura e dispersão do CNT na matriz polimérica.

O material compósito é produzido com a utilização de extrusoras e injetoras que conseguem atuar a elevadas temperaturas e, dessa forma, promoverem a dispersão dos CNTs por meio da indução de tensões tangenciais. Sua principal vantagem em relação a “mistura com solvente” é a não necessidade da aplicação de um solvente, porém é menos efetivo, pois promove uma dispersão menor da carga na matriz e a quantidade de nanotubo que pode ser utilizada é mais restrita a pequenas concentrações (MITTAL, DHAND, *et al.*, 2015; SALES, 2013).

- **Polimerização in situ**

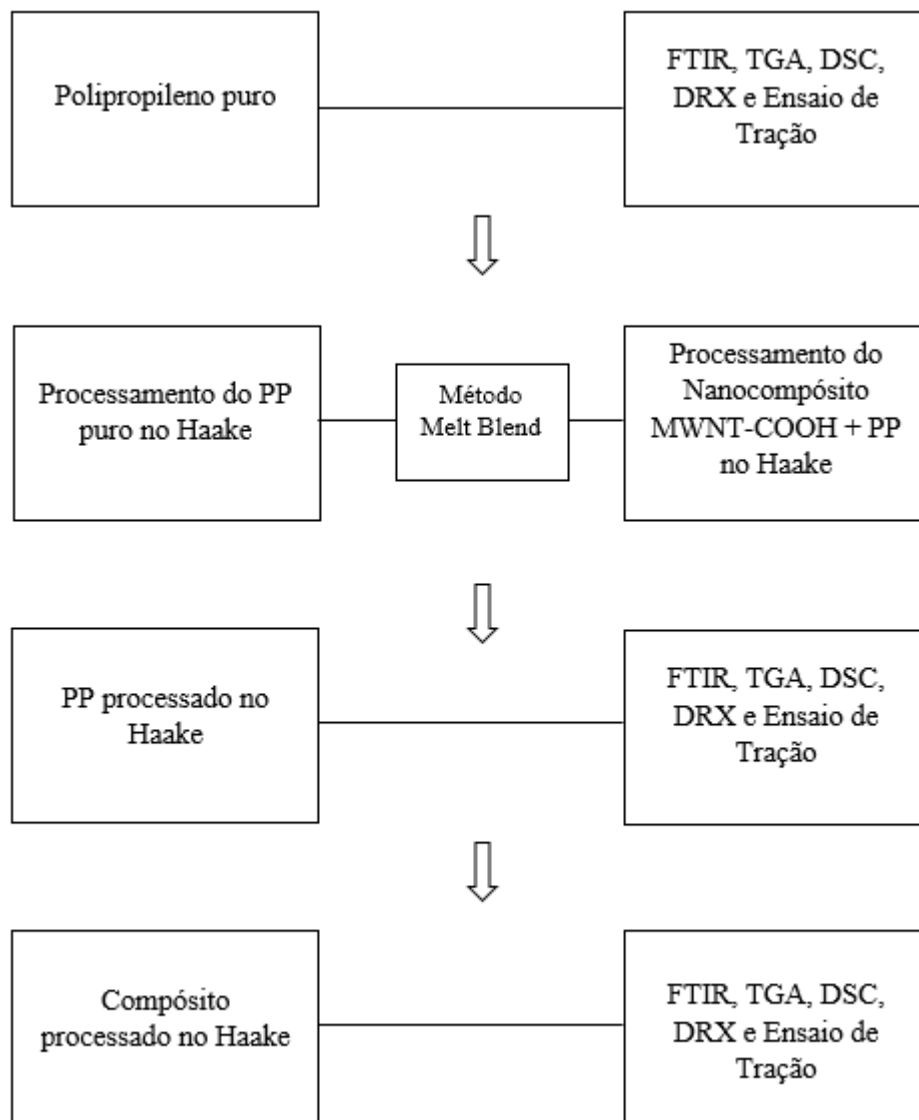
A polimerização in situ consiste na dispersão do nanotubo de carbono na matriz polimérica, que se encontra na forma de monômero, com a presença ou ausência de solvente, seguida de métodos padronizados de polimerização, por meio da adição de aceleradores ou de agentes de cura a alta temperatura. Sua principal vantagem é que essa técnica permite a formação de ligações covalentes entre os nanotubos funcionalizados e a matriz polimérica, o que resulta em uma melhor dispersão da carga e melhor interação da mesma com a matriz, resultando em melhores propriedades mecânicas (MITTAL, DHAND, *et al.*, 2015; SALES, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Etapas de desenvolvimento do trabalho

Todas as etapas executadas durante o presente trabalho são mostradas na Figura 17.

Figura 17- Fluxograma com todas as etapas do trabalho.



Fonte: Próprio autor.

4.2 Matérias primas

Neste experimento foram utilizados os seguintes materiais:

- Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas, fornecido pelo CT Nanotubos, funcionalizado por meio da rota ácida de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ baseada no processo descrito por Castro (2016).
- Polipropileno homopolímero produzido pela Braskem S. A. Brasil na forma de pellets (nome comercial: H301).

4.3 Processamento do polipropileno puro e do compósito

A obtenção do compósito foi efetuada no Haake PolyLab QC, modelo Rheomix 600p, da marca Thermo Scientific mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Haake PolyLab QC, modelo Rheomix 600p, Thermo Scientific.



Fonte: Próprio autor.

O PP puro em forma de pellet e o nanotubo de carbono são representados pelas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Figura 19 - Polipropileno homopolímero H301.



Fonte: Próprio autor.

Figura 20 - Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas, funcionalizado por meio da rota ácida de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.



Fonte: Próprio autor.

Tanto o PP puro quanto a mistura de PP com CNT foram processados no Haake durante 10 minutos, com velocidade do rotor de 60 rpm e temperatura de 190 °C. Dados correspondentes aos valores de torque e temperatura da câmara do Haake durante o processamento são fornecidos pelo próprio equipamento e foram utilizados para analisar o comportamento do polímero no

processamento. Foram preparados compósitos com 0,5 % em massa de nanotubo de carbono, sendo que, inicialmente o polímero foi inserido na câmara e depois de três minutos, quando o torque já havia sido estabilizado, o nanotubo de carbono foi adicionado (CANEDO e ALVES, 2015).

4.4 Caracterização das matérias primas

4.1.1 Caracterização do polipropileno puro, do polipropileno processado e do compósito

Os materiais utilizados neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise calorimétrica diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX) e ensaio mecânico de tração.

- FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da marca SHIMADZU modelo IRPrestige-21 com transformada de Fourier, empregando-se o método de refletância total atenuada (ATR). Foi analisada a região entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e número de scans de 32.

- DRX - Difração de raios-X

A difração de raios-X foi realizada no difratômetro XRD-7000, da marca SHIMADZU, com radiação $K\alpha$ do cobre, corrente igual a 30.0 mA e voltagem de 40.0 Kv. Os difratogramas das amostras foram obtidos no modo de varredura contínua ($2^\circ.\text{min}^{-1}$ entre $2\theta = 2^\circ$ a 35°).

- TGA - Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento DTG-60, de marca SHIMADZU, entre a temperatura ambiente e $700\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de ar.

- DSC - Calorimetria exploratória diferencial

O ensaio de DSC foi realizado no equipamento DSC-60 Plus da marca SHIMADZU, nas seguintes condições: atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio a $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5 Ensaio mecânico

- Processo de Produção dos corpos de prova de tração.

Para se produzir os corpos de prova de tração o material foi moído e para isso utilizou-se o moinho de facas da marca KIE, representado pela Figura 21.

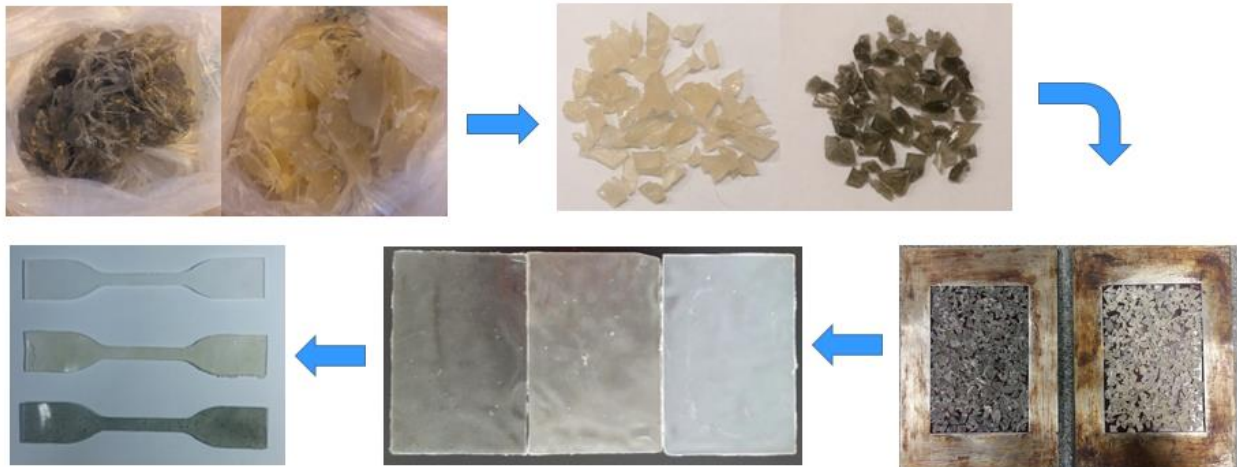
Figura 21 - Moinho de facas da marca KIE.



Fonte: Próprio autor.

A figura 22 ilustra o procedimento realizado para obtenção dos corpos de prova.

Figura 22 – Etapas do procedimento para obter os corpos de prova.



Fonte: Próprio autor.

Para produção dos corpos de prova foi utilizada a prensa hidráulica da marca Manley Division, categoria HP-25 e modelo P 1083. Tanto os pellets de polipropileno quanto os materiais processados foram colocados dentro de moldes no equipamento e submetidos a uma temperatura de 190 °C, durante 5 minutos sem a aplicação de nenhum tipo de pressão. Em seguida, o processo de degasagem foi realizado com quatro ciclos de alívio de pressão, os quais os materiais foram submetidos as pressões de 2,5/5,0/7,5/10,0 toneladas. Por último, os materiais foram submetidos a uma pressão de 9,0 toneladas, durante um minuto e deixados resfriando na prensa lentamente sem aplicação de pressão até a temperatura de 140 °C. Depois dessa etapa, os moldes foram retirados do equipamento e deixados resfriando durante 30 minutos a temperatura ambiente. Com as placas prontas os corpos de prova foram cortados e o ensaio de tração realizado.

- Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi desenvolvido na máquina universal de ensaios, de marca SHIMADZU, modelo Autograph AG-X 10 kN. De acordo com a norma ASTM-D638, a velocidade de ensaio foi de 5 mm.min⁻¹ e foram realizados ensaios com 6 amostras e escolhido os 5 resultados mais coerentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

- Processamento do polipropileno e do compósito na câmara do Haake.

Na Figura 23 são representados o polipropileno puro e o compósito processados no Haake.

Figura 23 - PP puro à esquerda e compósito à direita, processados no Haake

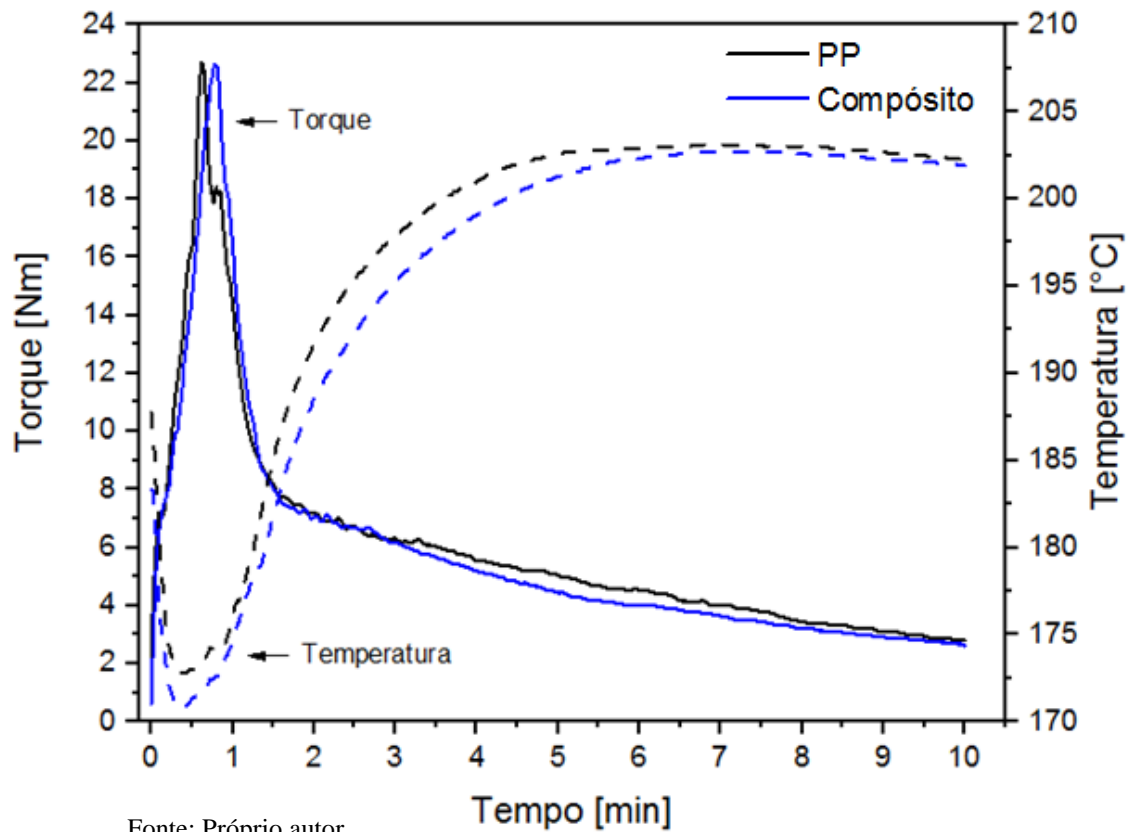


Fonte: Próprio autor.

Observando os materiais obtidos foi possível perceber que o polipropileno puro apresentou mudança de coloração após o processamento, pois deixou de ser transparente e ficou amarelado. Em relação ao material compósito, foi possível observar que os nanotubos de carbono ficaram aglomerados e que sua distribuição na matriz não foi homogênea.

Na Figura 24 estão representadas as curvas características típicas do processamento no Haake, torque *versus* tempo e temperatura *versus* tempo.

Figura 24 - Gráfico de torque *versus* tempo e temperatura *versus* tempo resultante do processamento no Haake.



Em relação ao torque, tanto na curva do PP puro quanto do compósito inicialmente observa-se um aumento em seu valor. Segundo Canedo e Alves (2015), nesse estágio ocorre a dissipação de energia pelo atrito partícula-partícula, partícula-parede e pela deformação plástica das partículas poliméricas. Em seguida tem-se a formação de um pico de torque em aproximadamente 23 Nm, conhecido como “pico de fusão” e a partir dele o valor do torque começa a cair. Nesse segundo estágio, o polímero amolece ou funde e os mecanismos de dissipação em sólido são transformados, de forma gradual, para a dissipação viscosa no fundido. O último estágio geralmente é caracterizado pela estabilização do torque, em que há escoamento do fundido e dissipação viscosa, entretanto observa-se que o valor de torque reduz suavemente, ao longo do tempo, de 7 Nm até aproximadamente 3 Nm.

Esta diminuição do torque se justifica pela degradação termo-mecânica do PP causada pelo cisalhamento, pelo aumento da temperatura durante o experimento e pelo tempo que o PP permaneceu no misturador (DIAS e SILVA, 2001). Em relação aos valores de torque atingidos,

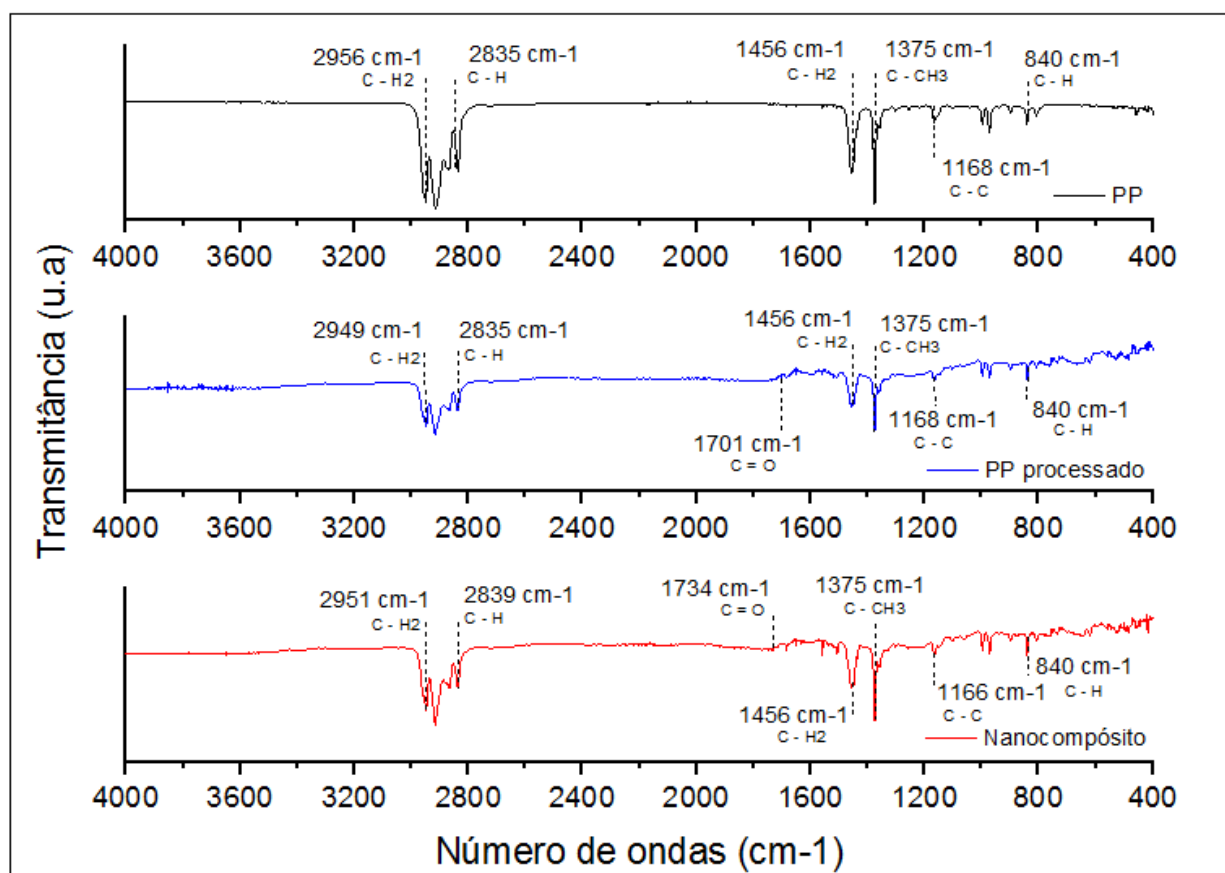
durante o processamento do PP puro e do compósito, não houve uma diferença entre eles, pois a quantidade de carga adicionada ao polímero foi muito baixa não promovendo alteração em relação ao PP puro processado.

Observando a variação das temperaturas da câmara, no começo das corridas do PP puro e do compósito seus valores eram: 187 °C e 184 °C, respectivamente. Pode-se observar que até o “pico de fusão” ser atingido, os valores de temperatura decresceram cerca de 13 °C (0 min a 0,6 min), em virtude da alimentação do material na câmara de mistura. Em seguida, durante a fusão, a temperatura aumentou cerca de 31 °C para o compósito e 29 °C para o polímero puro e depois foi atingido um patamar de temperatura constante em aproximadamente 203 °C. No processamento o polímero sofre efeitos cisalhantes, térmicos e químicos severos que podem resultar em sua degradação e conseqüente mudança de propriedades (COAQUIRA, 2004). De acordo com González, Velázquez e Angulo (1998) durante o processamento do PP em uma extrusora não ocorreu nenhuma degradação desde o ponto de fusão até 230 °C, diferentemente dos valores encontrados no processamento do PP no Haake.

- FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Os espectros de infravermelho do PP, PP processado e do compósito estão representados na Figura 25.

Figura 25 - Espectro FTIR comparativo do PP puro, PP processado e do compósito

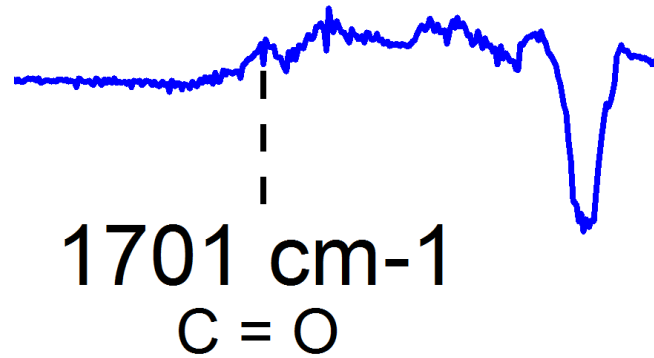


Fonte: Próprio autor.

Por meio dos espectros das três amostras foi possível detectar as bandas de absorção típicas do polipropileno. Estiramentos de grupos CH, CH₂ e CH₃ foram identificados a partir dos respectivos números de ondas 2835 cm⁻¹, 1456 cm⁻¹ e 2956 cm⁻¹, 1375 cm⁻¹. Também foram encontrados estiramentos de ligações C-C em 1168 cm⁻¹ e deformação angular dos grupos C-H em 890 cm⁻¹ (ZIEBA-PALUS, 2017).

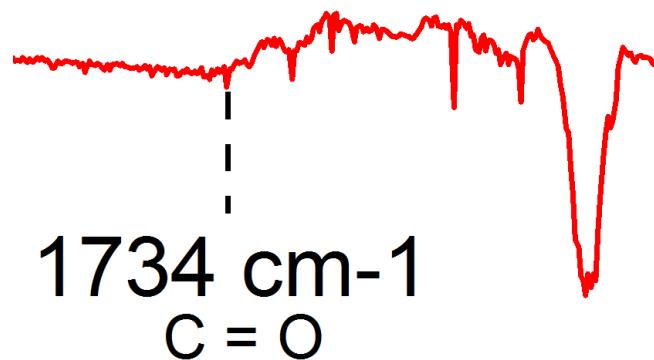
As figuras 26 e 27 representam bandas encontradas no PP processado e no compósito, que não foram identificadas no PP puro.

Figura 26 - Banda corresponde a grupos carbonílicos presentes no PP processado.



Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Banda corresponde a grupos carbonílicos presentes no PP processado.



Fonte: Próprio autor.

Além disso, é possível visualizar bandas de absorção bem sutis no PP processado em 1701 cm^{-1} e no compósito em 1734 cm^{-1} . Essas bandas correspondem a presença de grupos carbonílicos provenientes de produtos da oxidação, sugerindo que os materiais sofreram leve degradação termo-oxidativa (CÁCERES e CANEVAROLO, 2009).

Em relação as bandas do nanotubo de carbono, não foi possível identificar características de grupamentos do CNT funcionalizado no compósito. Este fato pode ser justificado pela pequena quantidade inserida de CNT igual a 0,5 %. De acordo com Souza (2016), a banda verificada próxima a 1632 cm^{-1} indica vibrações características da ligação C=C, a qual é típica da cadeia hexagonal presente no CNT. Já a banda 3445 cm^{-1} indica a presença da interação C-OH do CNT

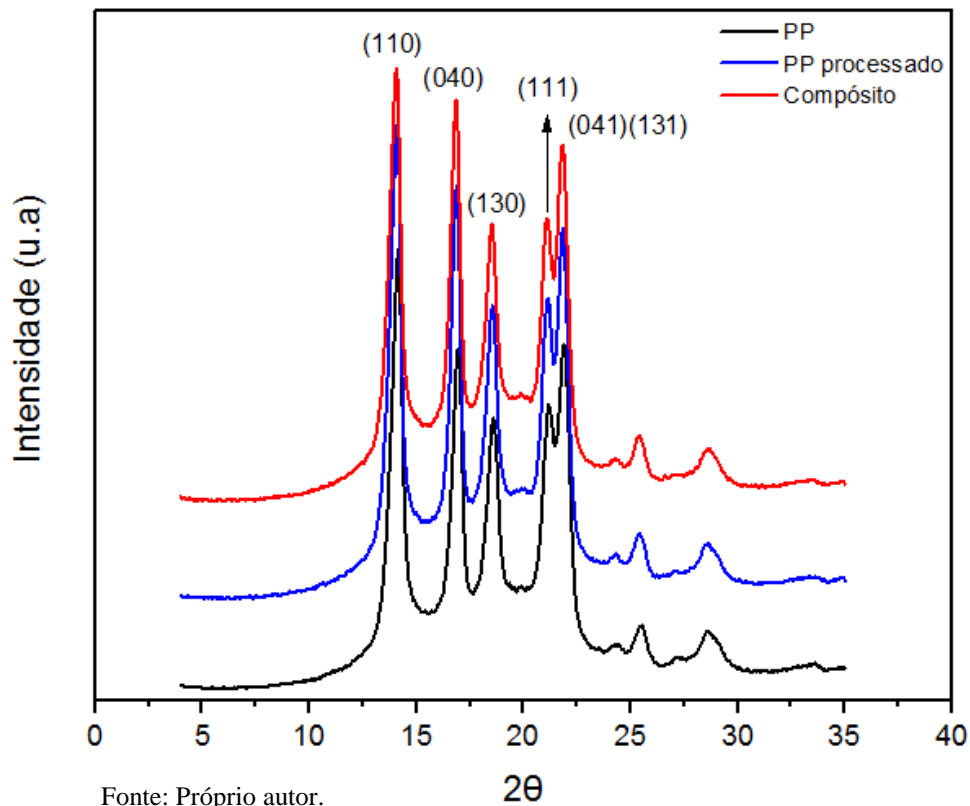
e a banda 1717 cm^{-1} sugere a presença da interação do tipo C=O, que é exclusiva da funcionalização.

- DRX - Difração de raios-X.

Na Figura 28 estão representados os difratogramas para as três amostras. Observa-se que as posições das reflexões foram similares e que as intensidades relativas do PP puro e do compósito foram idênticas, enquanto o PP processado apresentou reflexões um pouco mais intensas.

As três amostras apresentam picos de difração em $2\theta = 14,12^\circ$; $19,9^\circ$; $18,54^\circ$; $21,08^\circ$; $21,82^\circ$ que correspondem aos planos (110), (040), (130), (111) e (131) (041) do cristalito da fase α do PP isotático, respectivamente (TOKUMOTO, 2003). A partir dos difratogramas constata-se que não ocorreu alteração da estrutura cristalina dos materiais e que a adição do nanotubo de carbono também não afetou a cristalinidade do PP.

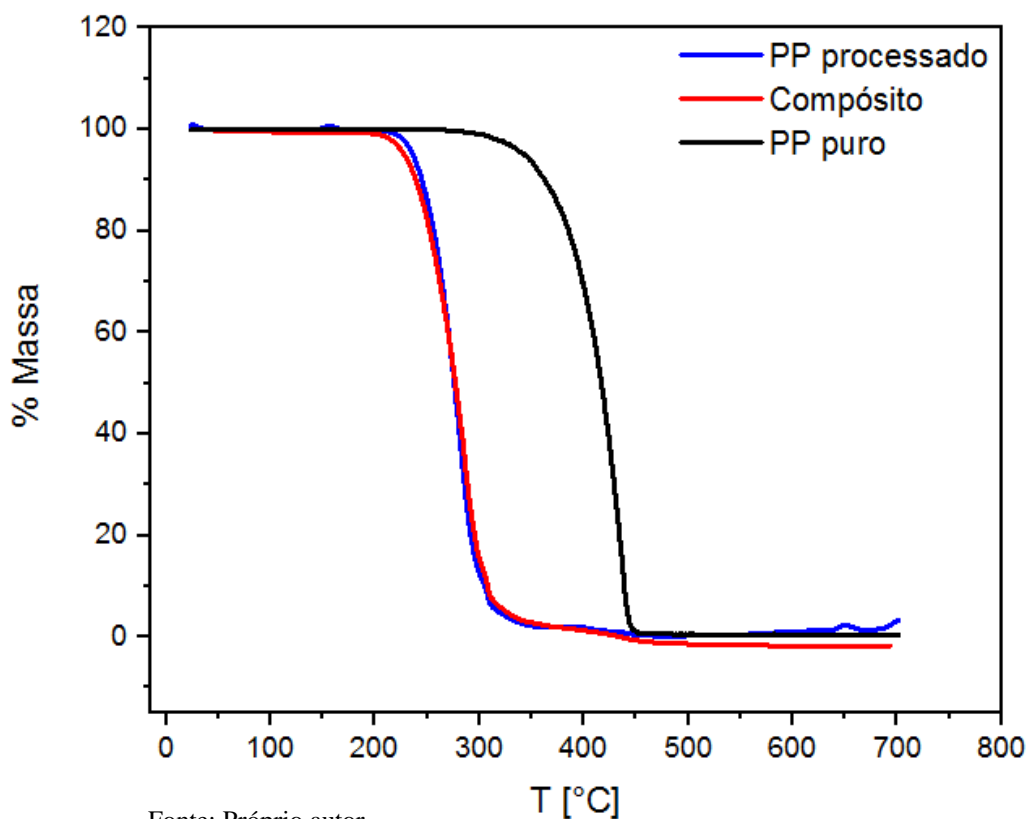
Figura 28 - Comparação entre os difratogramas de difração de raios-X do PP, PP processado e do compósito.



- TGA - Análise Termogravimétrica.

Na Figura 29 está representado o gráfico de perda de massa em função da temperatura obtido pela análise termogravimétrica. Pode-se observar que o PP e o compósito processados no Haake apresentaram redução de cerca de 70 °C no valor de temperatura de início de degradação, em relação temperatura de degradação do PP puro. Os processos de decomposição térmica para todas as amostras ocorreram em uma única etapa. A temperatura inicial e final de degradação e a porcentagem de resíduo, do PP puro, PP processado e do compósito encontram-se na Tabela 4.

Figura 29 - Comparação da estabilidade térmica do PP, PP processado e do compósito pela análise termogravimétrica.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 - Temperatura inicial e final de degradação e a porcentagem de massa degradada dos materiais.

Amostra	Temperatura início da degradação (°C)	Temperatura final da degradação (°C)	Resíduo presente temperatura final de degradação (%)
PP	279	449	0,84
PP processado	210	314	1,90
Compósito	208	316	1,70

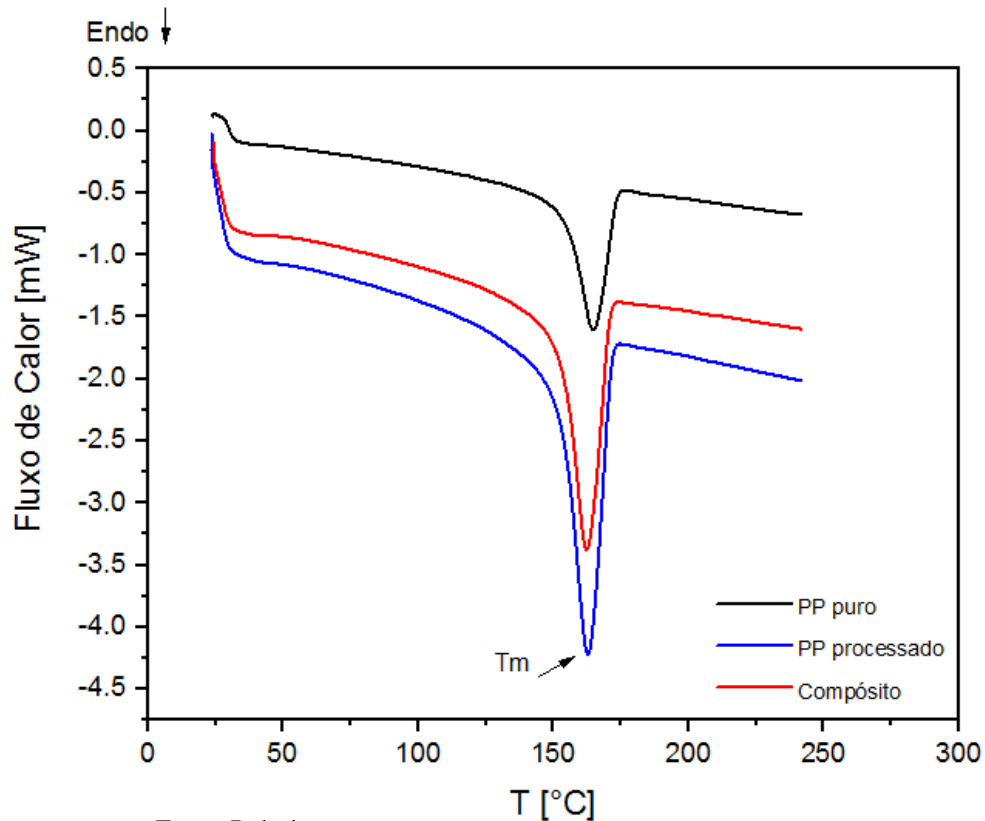
Fonte: Próprio autor.

Os dados obtidos evidenciam que a redução da estabilidade térmica se deve a degradação das cadeias por cisão do polipropileno. Evidenciam também que a dispersão dos CNTs não foi eficiente, pois espera-se que uma boa dispersão das cargas, na matriz polimérica, promova o aumento da estabilidade térmica do polímero (FIM e RADELLI, 2014). Segundo Winey e Moniruzzaman (2006), os CNTs quando dispersos podem retardar o fluxo do produto de degradação e com isso atrasar o início da degradação. O polímero na presença do nanotubo pode degradar de forma mais lenta, o que poderia deslocar a temperatura final de degradação para valores mais altos. Outra explicação para o aumento da estabilidade térmica é devido ao efeito da alta condutividade térmica nos compósitos CNT/polímero que auxilia a dissipação de calor dentro do compósito.

- DSC - Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial.

O resultado de comparação da primeira corrida realizada com o PP, PP processado e compósito é mostrado na Figura 30. Nela é possível observar a presença de apenas um evento térmico assim como é relatado na literatura por Santos e Nachtigall (2007). Comparando-se os resultados, tem-se que a temperatura de fusão (T_m) do PP puro, equivalente a 164 °C, é ligeiramente maior que as temperaturas encontradas para os materiais processados no Haake, sendo a T_m do PP puro processado cerca de 163 °C e do compósito 162 °C.

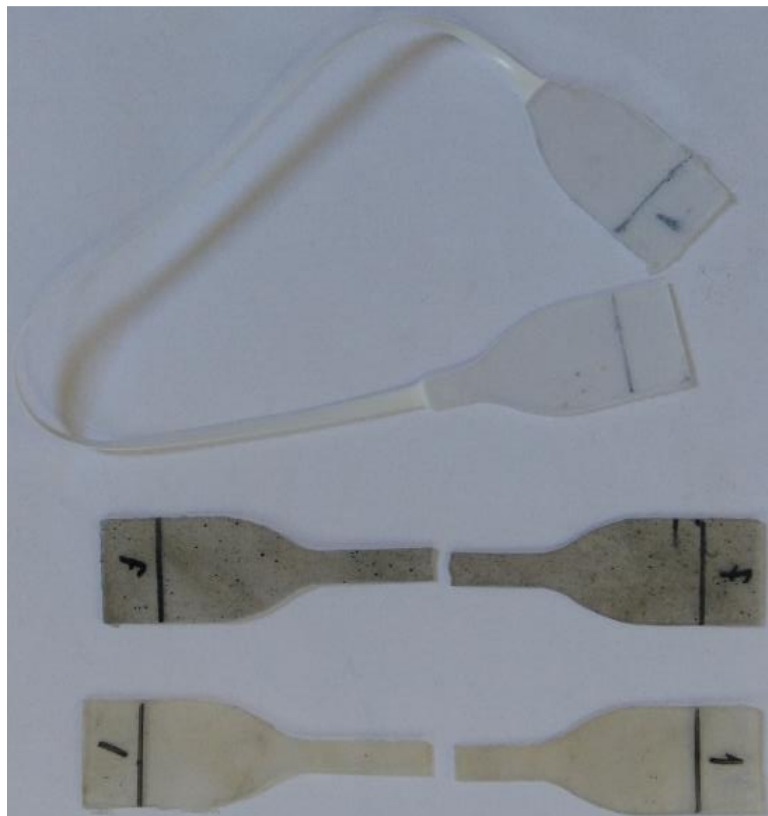
Figura 30 - DSC para primeiro aquecimento do PP, PP processado e do compósito.



- **Ensaio de tração**

O ensaio de tração foi realizado para caracterizar as propriedades mecânicas dos três materiais envolvidos no trabalho, PP, PP processado e compósito, e assim obter valores de módulo elástico, tensão de escoamento, limite de resistência a tração e alongamento. Após a obtenção dos corpos de prova, seus valores de espessura e largura foram medidos e a área da seção transversal calculada. Em seguida os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração. A Figura 31 representa um corpo de prova de cada tipo de amostra, após o ensaio mecânico.

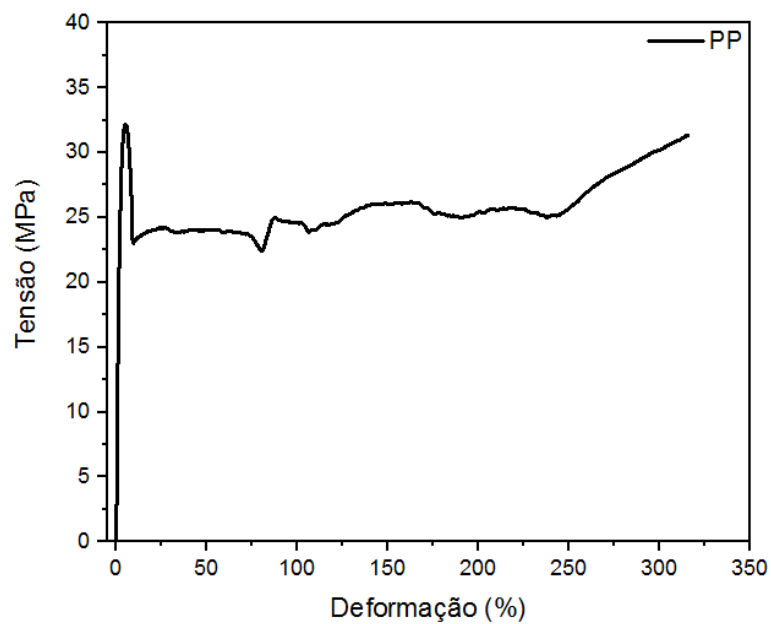
Figura 31 - Corpos de prova após ensaio de tração.



Fonte: Próprio autor.

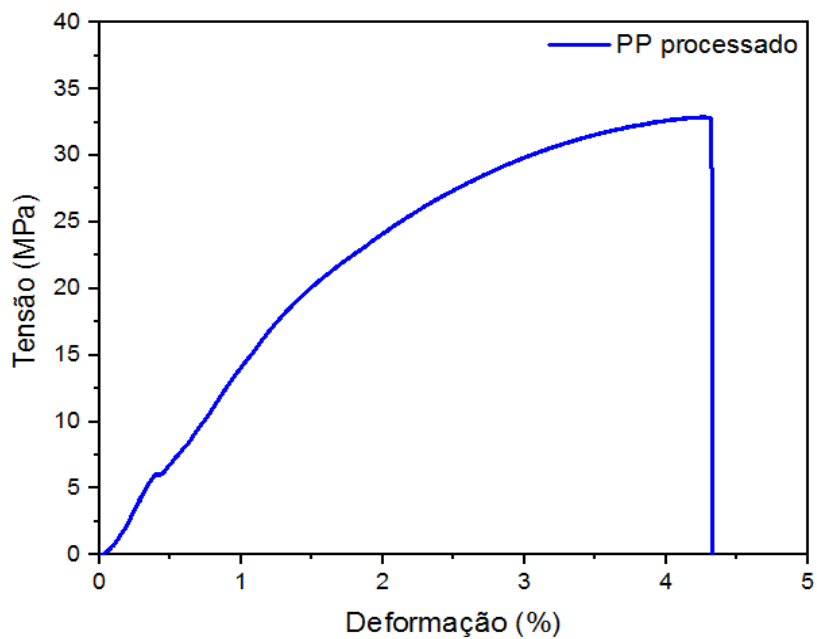
Uma vez calculado o valor da área da seção transversal foi possível estabelecer a tensão em cada ponto obtido do ensaio de tração e plotar os gráficos de tensão *versus* deformação. As Figuras 32, 33 e 34 representam a curva característica de um corpo de prova, de PP puro, PP processado e do compósito ensaiados, nessa mesma ordem.

Figura 32 - Curva tensão *versus* deformação característica de um corpo prova de PP puro.



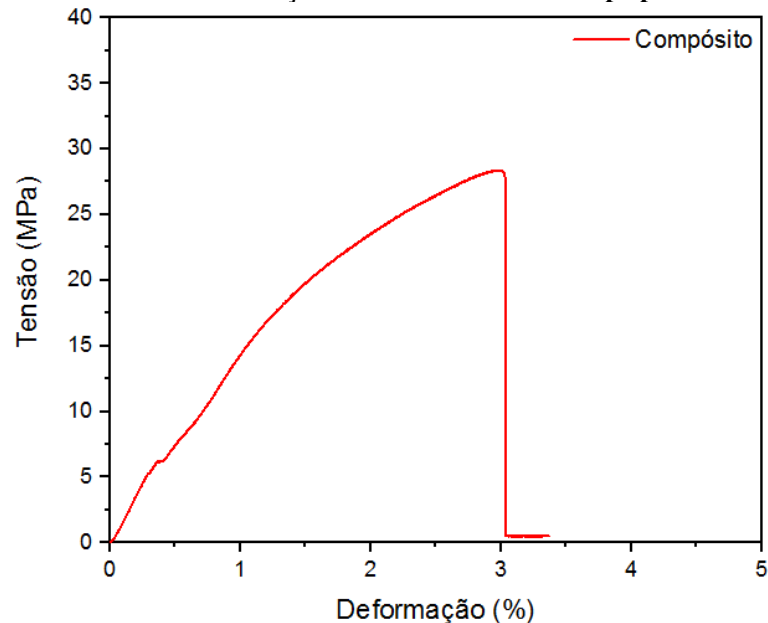
Fonte: Próprio autor.

Figura 33 - Curva tensão *versus* deformação característica de um corpo prova de PP processado.



Fonte: Próprio autor.

Figura 34- Curva tensão *versus* deformação característica de um corpo prova de compósito processado.



Fonte: Próprio autor.

- Polipropileno

Observa-se que o polipropileno puro apresentou um comportamento dúctil, pois o alongamento foi elevado, em torno de 315 %. Após os cálculos das propriedades mecânicas das amostras de PP foram encontrados os seguintes valores da média e desvio padrão: módulo de elasticidade $1464 \text{ MPa} \pm 99 \text{ MPa}$, limite de escoamento $22 \text{ MPa} \pm 1 \text{ MPa}$, alongamento $315,8 \% \pm 0,1 \%$ e o limite de resistência de $32,1 \text{ MPa} \pm 0,8 \text{ MPa}$, em coerência com o valores previstos para o PP segundo Callister (2007), o qual descreve o módulo de elasticidade de 1140 MPa a 1550 GPa, a resistência a tração de 31,0 MPa a 41,4 MPa, o limite de escoamento de 31,0 MPa a 37,2 MPa e alongamento na ruptura de 100 % a 600 %. Todos os ensaios realizados com o PP puro foram levados até o final do curso da travessa móvel e não se observou a fratura deste material. A parte da curva correspondente ao regime plástico apresentou imperfeições, certamente devido a forma como o corpo de prova foi produzido. Os valores obtidos para cada corpo de prova, assim como a média aritmética, são exibidos na Tabela 5.

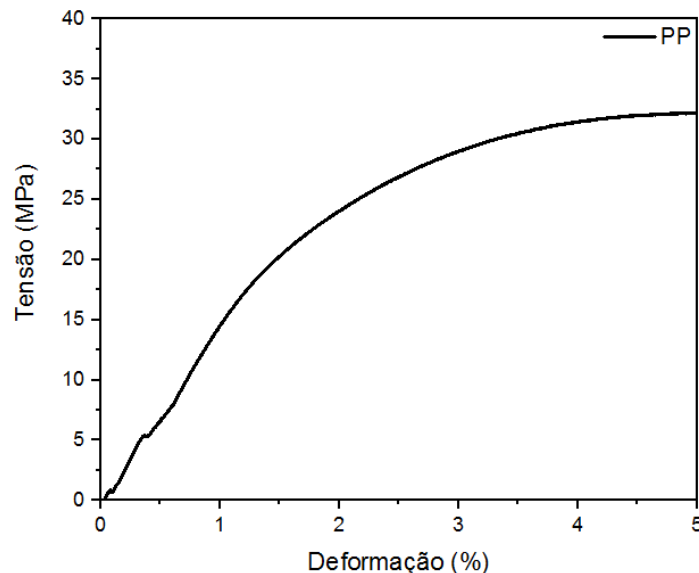
Tabela 5 - Valores de módulo de elasticidade, limite de escoamento, alongamento e de limite de resistência das amostras de PP puro ensaiadas.

Propriedade	PP					Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5		
Módulo de elasticidade (MPa)	1329	1396	1589	1565	1443	1464	99
Limite de Escoamento (MPa)	24	24	23	21	21	22	1
Alongamento (%)	315,9	315,8	315,8	315,8	315,9	315,8	0,1
Limite de resistência a tração (MPa)	32,4	32,9	32,1	32,5	30,5	32,1	0,8

Fonte: Próprio autor.

A figura 35 representa a curva tensão versus deformação do PP com deformação de apenas 5%.

Figura 35 - Curva tensão versus deformação do PP, com deformação até de 5 %.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 35 foi delimitado um valor de deformação equivalente a 5 % para o PP. Por meio dela é possível observar que seu aspecto é semelhante as curvas dos materiais processados no Haake, comprovando que a rigidez das três amostras são semelhantes. Como o módulo de elasticidade depende das forças intermoleculares do material, a redução da massa molar causada pela degradação não influencia no módulo dos PP processado e do compósito, e por isso os valores variaram pouco em relação ao PP puro.

- Polipropileno processado

Após os cálculos das propriedades mecânicas das amostras de PP processado foram encontrados os seguintes valores da média e desvio padrão: módulo de elasticidade 1435 MPa \pm 77 MPa, limite de escoamento 22,3 MPa \pm 0,7 MPa, alongamento 3,2 % \pm 0,7 % e o limite de resistência de 28 MPa \pm 5 MPa. Os valores obtidos para cada corpo de prova, assim como a média aritmética, são exibidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de módulo de elasticidade, limite de escoamento, alongamento e de limite de resistência das amostras de PP processado ensaiadas.

PP processado							
Propriedade	1	2	3	4	5	Média	Desvio Padrão
Módulo de elasticidade (Mpa)	1456	1406	1538	1470	1306	1435	77
Limite de Escoamento (Mpa)	23,5	22,5	21,8	21,5	22,3	22,3	0,7
Alongamento (%)	2,4	2,3	4,1	3,4	3,8	3,2	0,7
Limite de resistência a tração (Mpa)	24	33	31	21	30	28	5

Fonte: Próprio autor.

- Compósito

No caso do compósito, após os cálculos das propriedades mecânicas das amostras foram encontrados os seguintes valores da média e desvio padrão: módulo de elasticidade 1345 MPa \pm 134 MPa, limite de escoamento 20 MPa \pm 3 MPa, alongamento 3,8 % \pm 0,9 % e o limite de resistência de 28,8 MPa \pm 2,5 MPa. Os valores obtidos para cada corpo de prova, assim como a média aritmética, são exibidos na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de módulo de elasticidade, limite de escoamento, alongamento e de limite de resistência das amostras de compósito ensaiadas.

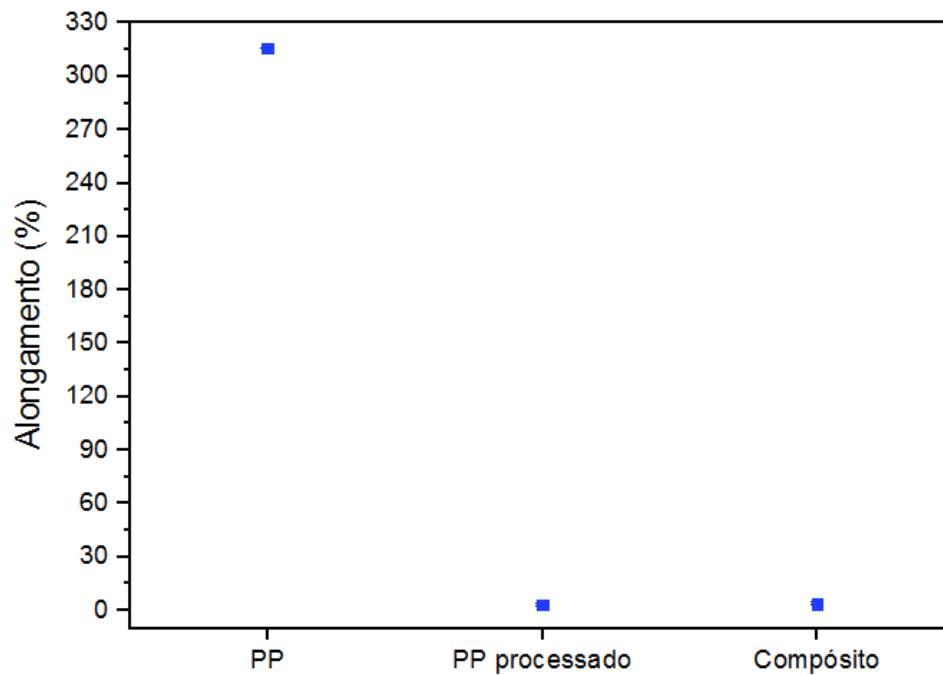
Compósito							
Propriedade	1	2	3	4	5	Média	Desvio Padrão
Módulo de elasticidade (Mpa)	1544	1334	1289	1419	1139	1345	134
Limite de Escoamento (Mpa)	23	21	22	21	14	20	3
Alongamento (%)	2,4	3,3	4,0	5,2	4,0	3,8	0,9
Limite de resistência a tração (Mpa)	24,6	28,2	31,3	31,4	28,7	28,8	2,5

Fonte: Próprio autor.

- Análise geral dos resultados do Ensaio de Tração

Na Figura 36 é possível ver o alongamento sofrido pelos materiais no ensaio de tração.

Figura 36 - Comparação entre os valores das médias do alongamento do PP, PP processado e do compósito.

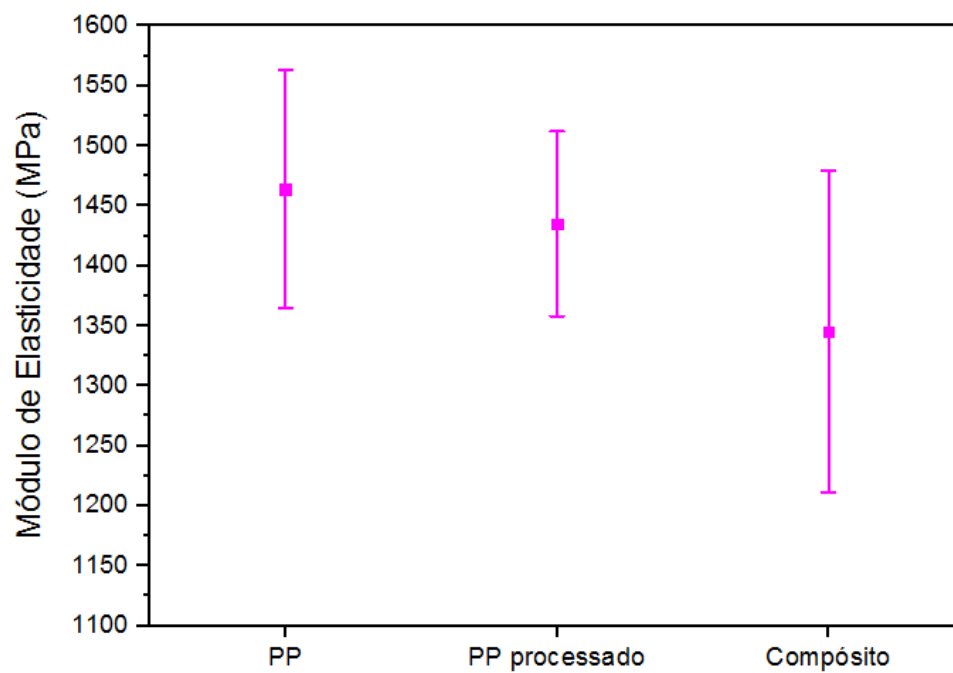


Fonte: próprio autor.

O alongamento do PP processado e do compósito foi extremamente inferior, quando comparado ao polipropileno puro, apresentando dessa forma comportamento frágil, ao invés de dúctil. Esse comportamento dos materiais processados pode estar relacionado a degradação termo-mecânica sofrida durante o processamento. Esperava-se que o PP puro processado apresentasse alongamento semelhante ao PP, porém o resultado provou o contrário. Já o alongamento do compósito não se justifica pela má dispersão das cargas, mas sim pela degradação do material, já que o alongamento do PP processado foi semelhante ao do compósito.

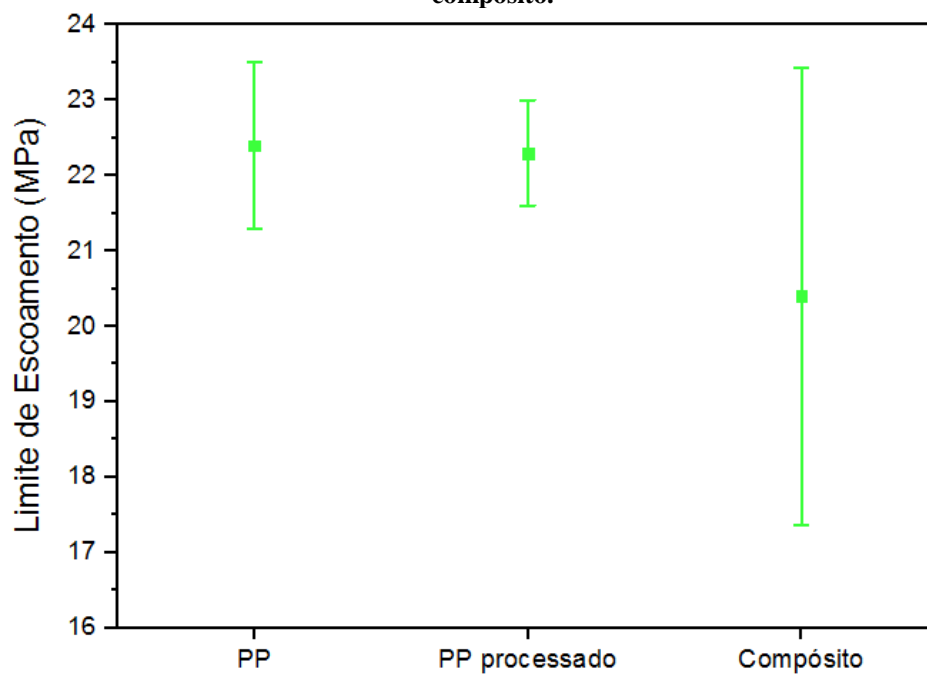
Nas Figuras 37, 38 e 39 são comparados os valores de módulo de elasticidade, limite de escoamento e de resistência a tração das amostras ensaiadas.

Figura 37 - Comparação entre os valores das médias do módulo de elasticidade do PP, PP processado e do compósito.



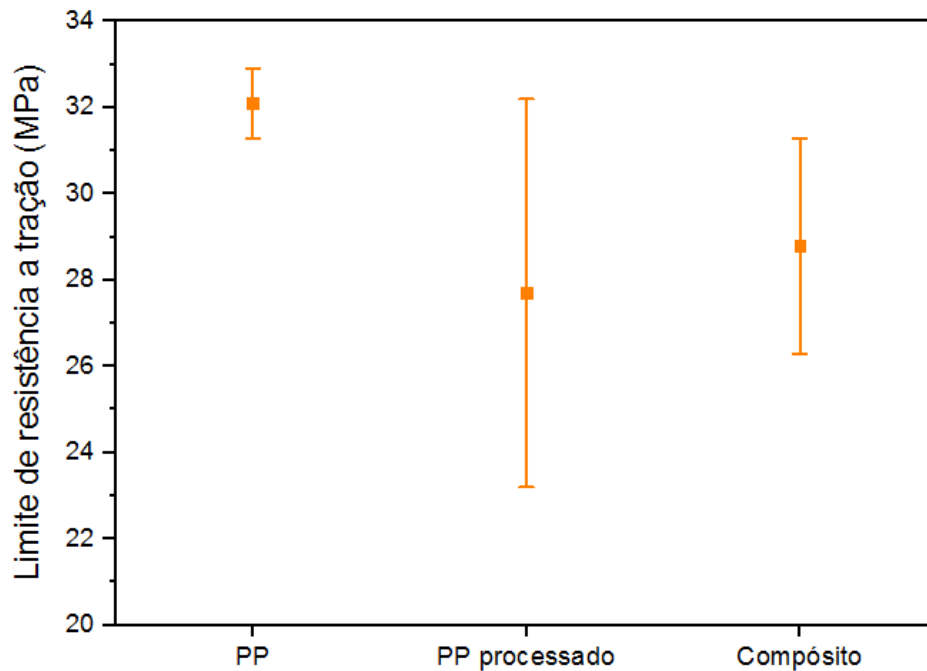
Fonte: Próprio autor.

Figura 38 - Comparação entre os valores das médias do limite de escoamento do PP, PP processado e do compósito.



Fonte: Próprio autor.

Figura 39 - Comparação entre os valores das médias do limite de resistência à tração do PP, PP processado e do compósito.



Fonte: Próprio autor.

Em todos os gráficos nota-se elevada dispersão dos valores, expressados pelo desvio padrão, logo as três amostras apresentaram resultados estatisticamente semelhantes. Uma dispersão elevada impede a análise da tendência das propriedades dos materiais.

Ao comparar os valores de módulo de elasticidade, pelos pontos médios, há uma tendência de que ele está reduzindo, entretanto eles são estatisticamente iguais. Com a adição da carga, esperava-se aumento do módulo do compósito, pois o nanotubo de carbono apresenta elevado módulo de elasticidade (MITTAL, DHAND, *et al.*, 2015).

Os resultados também mostram que não ocorreu aumento das propriedades mecânicas do compósito. De acordo com Sales (2013), as propriedades mecânicas do compósito de matriz polimérica e cargas de CNT são expressivamente melhores do que as propriedades de compósitos poliméricos com fibra de carbono, fibra de vidro ou fibra aramida. Nanotubos de carbono tendem a aglomerar devido as forças de Van der Waals e isso dificulta sua dispersão e alinhamento na matriz polimérica e, como consequência, suas excelentes propriedades não são transferidas aos polímeros. (KO, YOON e CHANG, 2010).

O grau de degradação sofrido pelos materiais processados no Haake não foi elevado a ponto de modificar suas propriedades mecânicas de maneira perceptível. De acordo com Canevarolo (2000), as condições as quais o PP é submetido podem não ser agressivas a ponto de provocar mudanças significativas nos valores médios das propriedades mecânicas, pois a probabilidade de quebra de cadeia depende do rigor da degradação e do peso molecular.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível sintetizar e caracterizar um compósito de matriz de polipropileno reforçado com nanotubo de carbono funcionalizado, utilizando a câmara de mistura Haake. Entretanto, a dispersão das cargas no polímero não foi eficiente impossibilitando a obtenção de um material nanocompósito.

Os parâmetros utilizados no Haake para a obtenção do compósito não promoveram uma boa dispersão das nanocargas no polímero. Visualmente foi possível perceber a existência de pontos no material correspondentes a regiões com concentração de nanotubos de carbono. Também foi observada redução do torque e mudança da coloração do material (amarelecimento), durante o processamento do PP puro e do compósito, o que indica que ocorreu degradação termo-mecânica dos materiais por cisão das cadeias do polímero.

Os resultados de DRX e DSC sugerem que não ocorreu mudança na estrutura cristalina das amostras. No FTIR foi possível identificar bandas, mesmo que discretas, que podem pertencer a grupos carbonílicos que são comuns de serem encontrados quando o PP sofre degradação oxidativa. Por meio da TGA, notou-se relevante redução da estabilidade térmica do PP processado e do compósito, resultante da alta degradação sofrida pelos materiais.

Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas do polímero puro processado e do polímero misturado ao nanotubo no Haake não sofreram alterações relevantes, quando comparadas ao polímero puro. Métodos de confecção dos corpos de prova devem ser melhorados e uma maior quantidade de amostras devem ser produzidas e submetidas ao ensaio de tração, para se obter resultados estatísticos mais precisos. Entretanto, foi observada uma redução drástica no alongamento, tanto do material compósito quanto do polímero puro processado, quando comparados com o polipropileno não processado.

Portanto, um dos maiores desafios relacionados ao nanotubo de carbono é desenvolver um método, de alta performance, para introduzi-lo na matriz polimérica promovendo dispersão e alinhamento desejáveis e fortes interações interfaciais para melhorar a transferência de carga através da interface CNT-matriz. Dessa forma, para alcançar o aumento de propriedade do PP com a adição do CNT funcionalizado será necessário propor novas rotas ou ajustes na mistura e

modificar os parâmetros de processamento do Haake como temperatura, velocidade do rotor e tempo de permanência na câmara para se evitar a degradação do material.

7 TRABALHOS FUTUROS

Pesquisas no campo da nanotecnologia e nanociência vem atraindo cada vez mais o interesse de cientistas e pesquisadores, de todo o mundo, devido a potencial capacidade que essa linha de pesquisa possui de desenvolver materiais com propriedades diferenciadas em diversas áreas.

Dessa forma, para os próximos trabalhos deve-se analisar a influência de novos parâmetros de processamento, como velocidade do rotor, temperatura e tempo de permanência do material na câmara do Haake. Também é interessante estabilizar o PP utilizando algum tipo de estabilizante térmico e antioxidante. Dessa forma as chances de ocorrência de processos degradativos do polipropileno serão minimizados.

Testes variando a porcentagem de nanocargas adicionadas ao polímero também é outra proposta do trabalho. E por fim, buscar outras rotas de funcionalização para o CNT, tais como TiO_2 , CF_3 , dodecilamina, ou até mesmo, tentar uma mistura entre o CNT puro e a matriz de PP seria um caminho interessante a ser seguido para promover uma dispersão ideal dos nanotubos de carbono na matriz polimérica.

8 REFERÊNCIAS

- ABDI. **Cartilha sobre nanotecnologia**. UNICAMP. [S.l.]. 2010.
- ALBUQUERQUE, J. A. C. **PLANETA PLÁSTICO**. Porto Alegre: SagraLuzzatto, 2001.
- ARAÚJO, R. G. **COMPÓSITOS PVC / NANOTUBOS DE CARBONO: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Florianópolis. 2010.
- ASENSI, I. R. The carbon fiber makes its way in the automotive industry. **Reinforced Plastics**, Spain, novembro 2015.
- BATALIOTTI, M. B. **Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante**. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. LONDRINA. 2016.
- BILLMEYER, F. W. **TEXTBOOK OF POLYMER SCIENCE**. 3. ed. [S.l.]: [s.n.].
- CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Degradação do Polipropileno durante a Extrusão e a Geração de Compostos Orgânicos Voláteis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 19, 2009. 79-84.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 7. ed. Rio de Janeiro7: LTC, 2007.
- CANEDO, E. L.; ALVES, T. S. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório [in Portuguese]**. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2015.
- CANEVALORO, S. V. **Ciência dos polímeros**. 3.^a. ed. São Paulo : Artliber, 2010.
- CASTEL, C. D. **Estudo comparativo na obtenção de nanocompósito de polipropileno/montmorilonita utilizando diferentes rotas de síntese**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre , p. 137. 2012.
- CASTEL, C. D. et al. **NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO. UMA ALTERNATIVA PARA A INDÚSTRIA AUTOMOTIVA?** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 9. 2009.
- CASTRO, V. G. Tailored Degree of Functionalization and Length Preservation of Multiwalled. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Belo Horizonte, 28, 2017. 1158-1166.
- COAQUIRA, C. A. C. **Grau de cisão de cadeia na degradação termomecânica de polímeros sob múltiplas extrusões**. Universidade Federal de São Carlos. [S.l.]. 2004.
- COAQUIRA, C. A. C. **Nível de degradação termomecânica e coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão de polímeros**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2008.
- DIAS, L. M.; SILVA, A. P. F. Extensão de Cadeia em Poli(Naftalato de Etileno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 11, 2001. 102-108.

FARAG,. Quantitative methods of materials substitution: Application. **Materials and Design**, Cairo, 29, 2008. 374–380.

FEITOSA, J. P. M. **Funcionalização Covalente e não Covalente de**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2009.

FIM, F. C. et al. Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/Nanotubos de Carbono e Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos por Polimerização In Situ. **Polímeros Ciencia e Tecnologia** , 2014.

FIM, F. C.; RADELLI, G. Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/ Nanotubos de Carbono e Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos por Polimerização In Situ, Rio Grande do Sul, 2014.

FRANCISCO, J. **ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIPROPILENO MOLDADO POR INJEÇÃO EM INSERTOS DE RESINAS**. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. Curitiba. 2010.

GONZÁLEZ, V. A.; VELÁZQUEZ, N.; ANGULO, J. L. Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion. **Polym. Degrad. Stab.**, 60, 1998. 33-42.

HEMAIS, C. A. H. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Polímeros: Ciencia e Tecnologia**, 13, 2003. 107-114.

HÜBNER, C.; SATHYANARAYANA , S. Thermoplastic Nanocomposites with Carbon Nanotubes. **Advanced Materials & Systems Research**, Ludwigshafen, 2013.

KO, J.; YOON, C. S.; CHANG, J. Polypropylene Nanocomposites with Various Functionalized-Multiwalled Nanotubes: Thermomechanical Properties, Morphology, Gas Permeation, and Optical Transparency. **Polymer Physics**, 9 Novembro 2010. 244-254.

LÍBANO, E.; VISCONTE, L.; PACHECO, E. Propriedades Térmicas de Compósitos de Polipropileno e, Rio de Janeiro, 2012. 430-435.

MANRICH, S. **PROCESSAMENTO DE TERMOPLÁSTICOS**. São Carlos: Artliber, 2005.

MARTINS , M. A.; TRINDADE, T. OS NANOMATERIAIS E A DESCOBERTA DE NOVOS MUNDOS NA BANCADA DO QUÍMICO. **Química Nova**, Aveiro, 2012. 1434-1446.

MATOS, C. F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, p. 73-96, Novembro 2017. ISSN 9 (1).

MITTAL, G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 21, 2015. 11–25.

NOCERA, V.; LEBRÃO, G. W. **PREPARAÇÃO DE NANO-COMPÓSITO EPÓXI/NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO COM USO DE MICRO-ONDAS**. Escola de Engenharia Mauá. Mauá. 2014.

NOSSA, T. S. **Estudo Comparativo das Tensões na Interface de Compósito de Resina Epóxi Reforçado com Fibra de Carbono Aramida e Vidro**. Universidade Federal de Sao Carlos. Sorocaba, p. 98. 2011.

OTA, W. N. **Análise de compósito de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional**. Curitiba. 2004.

PRESTING, H.; KONIG, U. Future nanotechnology developments for automotive applications. **Materials Science and Engineering**, Ulm, 23, 2003. 737-741.

RABELLO, M. S. **Aditivos de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

SAHOO, N. G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, 2010. 837–867.

SAHOOA, N. G. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, Singapore, 2010. 837-867.

SALES, R. J. F. **Materiais Compósitos Reforçados com Nanotubos de Carbono**. [S.l.]. 2013.

SANTOS, A. F. **Efeito da irradiação por feixe de elétrons sobre as propriedades físicas e químicas de uma resina de polipropileno**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

SANTOS, E. F.; NACHTIGALL, S. M. B. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM FIBRA DE COCO**, Porto Alegre, 2007.

SILVANO, J. R. et al. **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE MISTURAS DE POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA DURANTE O REPROCESSO NA EXTRUSÃO**, Campos do Jordao, Outubro 2011.

SOITONG, T.; PUMCHUSAK, J. **Morphology and Tensile Properties of Polypropylene-Multiwalled Carbon Nanotubes Composite Fibers**, 2010.

SOUZA, A. G. **FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO**. **Química Nova**, Fortaleza, 30, 2007. 695-1703.

SOUZA, L. V. **COMPÓSITO DE MATRIZ DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM NANOTUBO DE CARBONO APLICADO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**. CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS. Belo Horizonte. 2016.

SPITALSKY, Z. et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing. **Progress in Polymer Science**, 2010. 357–401.

THOMPSON, C. **Avaliação da Contração e do Coeficiente de Expansão Térmico Linear em Copolímeros Heterofônicos**. Uiversidade Federal do Rio Grande do Sul. [S.l.]. 2009.

TJONG,. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, 4 Agosto 2006. 73–197.

TOKUMOTO, S. **Deformação Plástica do Polipropileno Isotático: aspectos, mecanismos, propriedades e morfologia**. Universidade Federal do Rio Grande so Sul. [S.l.]. 2003.

WALLNER, E. et al. Nanotechnology Applications in Future Automobiles. **SAE Technical Paper**, 4 dezembro 2010.

WERNER, M.; KOHLY, W.; SIMIC, M. **Nanotechnologies in Automobiles- Innovation Potentials in Hesse for the Automotive Industry and its Subcontractors**. [S.l.]: [s.n.], v. 3, 2008.

WINEY , K. I.; MONIRUZZAMAN, M. *Macromol*, 2006.

ZANETTI-RAMOS, B. G.; CRECZYNSKI-PASA, T. B. O desenvolvimento da nanotecnologia: cenário mundial e nacional de investimentos. **Rev. Bras. Farm.**, Florianópolis, p. 95-101, 2008.

ZIEBA-PALUS, J. The usefulness of infrared spectroscopy in examinations of. **Forensic Science and Criminology**, Cracóvia, 2017.