

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

LORENA VIANA SOUZA

**COMPÓSITO DE MATRIZ DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM
NANOTUBO DE CARBONO APLICADO NA INDÚSTRIA
AUTOMOBILÍSTICA**

**BELO HORIZONTE
2016**

LORENA VIANA SOUZA

**COMPÓSITO DE MATRIZ DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM
NANOTUBO DE CARBONO APLICADO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial de obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Marcello Dumont

Coorientadora: Dra. Aline Bruna

BELO HORIZONTE

2016

LORENA VIANA SOUZA

**COMPÓSITO DE MATRIZ DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM
NANOTUBO DE CARBONO APLICADO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial de obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Orientador Prof. Marcello Rosa Dumont

Prof.^a Aline Bruna da Silva

Mílvia Oliveira dos Reis

DEDICATÓRIA

Este Trabalho é dedicado ao meu filho Davi, que será o futuro para a construção de um Brasil melhor.

AGRADECIMENTOS

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

Agradeço ao Filipe Lauro Dias Fiat Chrysler Automobiles, Betim MG, por ser tão prestativo.

Ao Vinicius Gomide, Ingrid e Juliana, do CTNANOTUBOS, pelo apoio na obtenção do Nanotubo de Carbono e a funcionalização.

Agradeço a Borealis pelas amostras cedidas.

Agradeço aos profissionais e amigos do CEFET que contribuíram direto ou indiretamente na realização deste trabalho.

Meu maior agradecimento é aos meus pais pelo amor e o apoio incondicional.

RESUMO

A crescente necessidade em investir em materiais mais leves na indústria automobilística, impulsionou o desenvolvimento de materiais compósitos de matriz termoplástica em substituição a alguns componentes de origem metálica. O reforço utilizado, tal como nanotubo de carbono, confere ao material melhores propriedades mecânicas e térmicas durante a aplicação. Nesse contexto, o presente trabalho consiste em um estudo comparativo, do comportamento do polipropileno e do nanotubo de carbono funcionalizado disperso em uma matriz de PP. Assim, foi possível investigar métodos de funcionalização adequados, parâmetros no processo de dispersão e avaliar as propriedades oferecidas pelo compósito com o objetivo de encontrar a melhor aplicação para a indústria automobilística. Com os resultados obtidos foi presumível concluir, que o polipropileno empregado apresenta um caráter elastomérico devido a inserção de cadeias de polietileno neste material, além disso, sabe-se que a metodologia de mistura empregada propôs resultados com propriedades inferiores ao esperado. Entretanto, foi possível comprovar uma funcionalização satisfatória nas cadeias do nanotubo de carbono.

Palavras-chaves: Nanotubo de Carbono; Polipropileno; Funcionalização; Automóveis, Materiais Nanocompósito

ABSTRACT

The increasing need to invest in light materials in automobile industry impelled the development of thermoplastic matrix composites, replacing some metallic components. Reinforcements, such as carbon nanotube, confer to the material better mechanical properties and thermal properties during application. In this context, the present work study in a comparative study, the behavior of polypropylene and the functionalized Carbon Nanotube dispersion in a matrix of PP. Thus, it was possible to investigate suitable operating methods, there are no dispersion and evaluation processes as properties offered by the council in order to find a better application for an auto industry. With the obtained results it was possible to conclude that the polypropylene used presents an elastomeric character due to the insertion of polyethylene chains in this material, besides, it is known that the mixing methodology employed result with inferior properties than expected. However, I was possible to prove a satisfactory functionalization in the carbon nanotube chains.

Keywords: Nanocomposite Materials, Carbon Nanotube, Polypropylene, Automotive, Functionalization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Variações dos tipos de compósitos.	17
Figura 2: Formas alotrópicas mais conhecidas do carbono: a) Diamante com hibridização sp^3 b) Grafita com hibridização sp^2 c) Fulereo – 60 d) Fulereo-70 e) Nanotubo de Carbono. .	21
Figura 3: Representação Esquemática da Estrutura do NTC.	22
Figura 4: Representação das diferentes simetrias para o nanotubo de carbono.	22
Figura 5: Vista das estruturas do NTC a) armchair b) zigzag c) quiral.	23
Figura 6: Tipos de Estruturas do Nanotubo de Carbono: a) SWCNT b) MWCNT.	24
Figura 7: Densidade dos estados eletrônicos SWCNT a) semicondutores b) metálicos.	26
Figura 8: Percurso para usado para adicionar grupos COOH em NTC e a posterior conversão em outros radicais	29
Figura 9: Nanotubo de Carbono antes e após a funcionalização.	30
Figura 10: Reação de polimerização do PP.	31
Figura 11: PP e suas variações.	31
Figura 12: PP isotático, sindiotático e atático.	32
Figura 13: Fluxograma de aplicações do PP.	35
Figura 14: Aplicação do PP nos veículos.	35
Figura 15: Fluxograma com todas as etapas de trabalho.	37
Figura 16: Ácidos utilizados no processo de funcionalização. b) Nanotubo de Carbono em reação exotérmica com os ácidos.	38
Figura 17: Equipamento de Ultrassom.	39
Figura 18: Nanotubo de Carbono antes de passar por etapa de secagem.	39
Figura 19: Corpo de Prova de Tração.	41
Figura 20: Corpo de Prova NTC com matriz de PP. (Próprio autor)	44
Figura 21: NTC no tempo 0.	46
Figura 22: NTC no tempo 15 min	46
Figura 23: NTC no tempo de 30 min.	46
Figura 24: Espectro FTIR comparativo do NTC.	48
Figura 25: Espectro FTIR comparativo do compósito com NTC e PP	49
Figura 26: Espectro comparativo ente PP, compósito e NTC funcionalizado.	50
Figura 27 - DSC para primeiro aquecimento do PP e do compósito.	51
Figura 28: DSC para segundo aquecimento do PP e do compósito	52
Figura 29: DSC para resfriamento do PP e do compósito	54

Figura 30: TG referente ao PP e o compósito.	55
Figura 31: TG referente ao PP e o compósito	56
Figura 32: Gráfico de Tensão versus Deformação para o PP.....	58
Figura 33: Gráfico de Tensão Deformação para o compósito.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades Mecânicas de materiais usados como reforço em compósitos poliméricos	25
Tabela 2: Resultados do DSC para o segundo aquecimento.	52
Tabela 3: Temperatura de Cristalização.	54
Tabela 4: Temperatura por % de massa degradada.	57
Tabela 5: Propriedades Mecânicas do PP	58
Tabela 6: Propriedades Mecânicas para o Nanompósito.....	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. JUSTIFICATIVA.....	14
3. OBJETIVO.....	15
3.1. Objetivos Específicos.....	15
4. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	16
4.1 Compósitos.....	16
4.2 Nanotubo de Carbono.....	20
4.3 Polipropileno.....	30
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
5.1. Etapas de desenvolvimento do trabalho.....	37
5.2. Matérias Primas.....	38
5.3. Funcionalização do Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas.....	38
5.4. Processo de Produção dos Corpos de Prova de Tração.....	40
5.5. Caracterização das Matérias Primas.....	40
5.5. Processamento do Nanocompósito.....	42
5.6. Caracterização do Nanocompósito.....	43
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
6.1. Resultados da Caracterização do Nanotubo de Carbono.....	45
6.2. Resultados da Caracterização do Polipropileno e do Nanocompósito.....	48
7. CONCLUSÃO.....	61
8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	63

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tornou-se uma área da pesquisa de grande interesse mundial, pois apresenta potencial para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferenciadas ou com funcionalidades. Os estudos nesta área estão direcionados, principalmente, para a síntese e avaliação das propriedades, assim como, o desenvolvimento de técnicas para o processamento destes materiais, uma vez que esta apresenta um significado relevante para a inovação industrial (ARAUJO, 2010).

De acordo com a Agência Brasileira De Desenvolvimento Industrial (2011), a nanociência e a nanotecnologia atuam expressivamente como alternativas para o estudo dos fenômenos e a manipulação de materiais na escala atômica e molecular, ou seja, esta tecnologia envolve a criação e utilização de partículas cujo comprimento de pelo menos uma das dimensões estejam na ordem de nanômetros (tipicamente < 100 nm).”Um nanômetro (nm) é um bilionésimo do metro (m), ou seja, 1 nm corresponde a 1×10^{-9} m” (ZARBIN, 2007). Novas propriedades e fenômenos, que antes não eram apresentados pelos materiais tradicionais, ou por moléculas isoladas puderam ser observados devido às variações em escalas nanométricas, as quais afetam as interações atômicas, eletrônicas e o desenvolvimento da microestrutura destes materiais, o que permite o controle das características sem alteração na composição química (ARAUJO, 2010).

Segundo Sales (2013), o desenvolvimento da nanotecnologia tem impactado na competitividade de vários setores da economia, como por exemplo, na indústria de eletroeletrônico, biomateriais, aeroespacial, automotiva, química, siderúrgicas, polímeros, cerâmicos, ambiental. Esta gama de aplicações é devida às alterações das propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, óticas, estruturais e de reatividade química decorrentes dos nanomateriais. Dentre os diversos campos de aplicações da nanotecnologia têm-se os nanocompósitos poliméricos, que são materiais constituídos de uma fase dispersa e uma fase continua polimérica podendo ser um polímero termoplástico ou termorrígido, onde a fase dispersa é constituída de partículas com dimensões nanométricas.

Atualmente, dentre a os nanomateriais, que se encontram no mercado como componentes ativos em alguns produtos, pode-se destacar o nanotubo de carbono (NTC). O Nanotubo de Carbono apresenta uma estrutura composta por folhas de grafite enroladas formando um cilindro oco com diâmetro de alguns nanômetros e comprimento de vários

micrômetros. Este material desperta grande interesse dentro da nanotecnologia devido à relação entre o comprimento e o diâmetro, e as propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas, as quais o tornam muito utilizado como material de reforço em matriz polimérica formando compósitos com excelentes propriedades.

A revolução tecnológica está afetando a indústria automobilística propondo protótipos e estudos, no intuito de promover a substituição de materiais tradicionais, tais como aço, alumínio, vidro, polímeros por nanocompósitos reforçados com matriz polimérica, uma vez que estes visam à redução de peso dos componentes e melhoria de propriedades mecânicas, físicas e químicas. Dessa forma, o presente trabalho tem o objetivo de produzir um compósito de nanotubo de carbono, de parede múltipla, dispersos em matriz de polipropileno visando aplicações na indústria automobilística.

2. JUSTIFICATIVA

A indústria automobilística busca por novos materiais ou por melhoria daqueles já existentes, uma vez que este setor se encontra preocupado e interessado em utilizar insumos, que apresentam a capacidade de conciliar boas propriedades (mecânicas, física, químicas), juntamente com redução do custo, diminuição do peso, aumento da eficiência do automóvel, incremento da durabilidade e segurança do produto, facilidade de processamento, produção de formatos mais complexos, até mesmo redução do impacto ambiental devido ao decréscimo da emissão de CO_2 . (PATEL e MAHAJAN, 2011)

O NTC emergiu no mercado como materiais chaves no campo da nanotecnologia, desse modo, muitas potenciais aplicações tem sido proposta por estes, principalmente, quando se trata de nanocompósitos poliméricos (SILVA, 2014). Este apresenta um crescimento de seu uso como reforço em materiais compósitos devido a sua capacidade em elevar os valores das condutividades elétricas, térmicas e propriedades mecânicas, quando comparados a de outros materiais. Tais características são alcançadas devido ao tipo de estrutura e por causa das interações covalentes realizadas por ele (FILHO e FAGAN, 2007).

Atualmente, observa-se na indústria automobilística o uso de polímeros, desde *commodities*, até os de elevado desempenho, como parte do veículo. “Os plásticos têm demonstrado um alto índice de confiabilidade, além de tolerar maior flexibilidade de projeto e economia na produção, a baixa densidade é essencial para a redução de consumo de combustível” (HEMAIS, 2003). Segundo Hermais (2003), estes materiais permitem a fabricação de para-choques com propriedades de absorção de impacto, assim como, a produção de dispositivos que colaboram com a economia de combustível quanto de investimento em produção, além disso, há a possibilidade de sofisticação do design, o uso de formas e soluções menos tradicionais e o aumento da segurança. Dentre os polímeros *commodities* e de engenharia, os quais são aplicados neste tipo de indústria, tem-se opolipropileno, que apresenta maior empregabilidade.

Dessa forma, o presente trabalho teve a proposta de avaliar as potenciais propriedades oferecidas pelo nanocompósito polimérico, de matriz de polipropileno, reforçado com nanotubo de carbono acoplado visando as necessidades do mercado automobilístico. Outro fator, o qual deve ser destacado, é a busca por alavancar as características do polipropileno, a fim de obter *commodities* com atributos superiores ou iguais aos polímeros de engenharia.

3. OBJETIVO

O presente trabalho tem a finalidade de obter o compósito de nanotubo de carbono de parede múltipla dispersos em matriz polimérica de poli(propileno) para potencial aplicação na indústria automobilística.

3.1. Objetivos Específicos.

- Caracterizar uma matriz polimérica comercial de polipropileno que possa ser aplicada à indústria automobilística.
- Funcionalizar nanotubos de carbono para serem incorporados em compósito de matriz polimérica.
- Processar via mistura por fusão o polipropileno e o nanotubo de carbono.
- Avaliar as propriedades do compósito obtido em comparação com o polímero.

4. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.

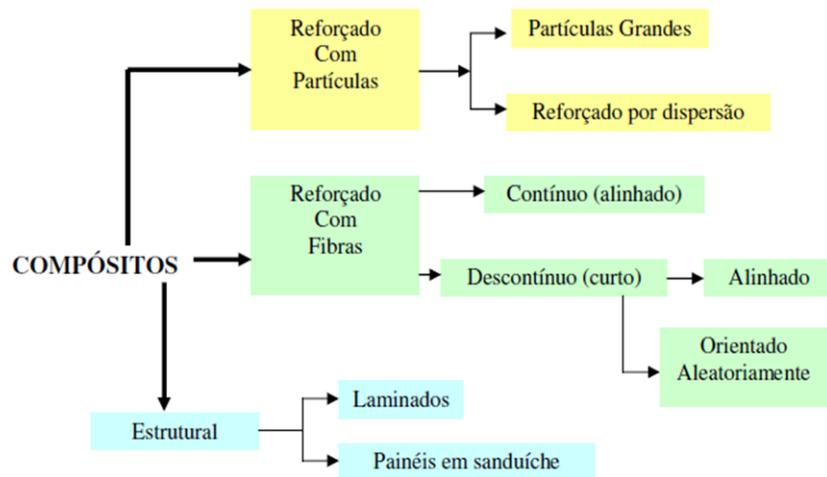
4.1 Compósitos

A palavra compósito significa:” formado por duas ou mais partes distintas” (Dicionário Aurélio). Por esta definição, tem-se que qualquer material constituído de dois ou mais componentes com propriedades físico-químicas diferentes e não miscíveis podem ser tratados como materiais compósitos. De acordo com Majumdar (2002), os compósitos são: “associações criteriosas, de diferentes características e propriedades, objetivando-se um novo produto com desempenho único, que seja diverso ou superior aos insumos de origem”.

Os compósitos são fabricados, a partir da matriz e do reforço ou carga, disperso no primeiro. Assim, a matriz é denominada como fase contínua, enquanto o reforço como fase dispersa. Ao se utilizar partículas, a fase dispersa pode ser denominada como carga. A matriz geralmente apresenta o propósito de proteger o reforço do ambiente externo, evitando que o material disperso entre em contato com agentes intemperes. A rigidez e a resistência são provenientes do reforço, o qual pode ser formado por fibras ou partículas. (MOREIRA, 2009).

Segundo Chawala (2012), as propriedades dos compósitos dependem tanto das características do reforço (distribuição, quantidade, forma, tamanho) quanto da matriz, o que garante várias classificações disponíveis para tal material. A matriz pode ser de polímero, cerâmico ou metal, já o reforço tem diversas subdivisões. A ilustração 1, representa os variados tipos de compósitos baseados nos diferentes reforços empregados.

Figura 1: Variações dos tipos de compósitos.



Fonte: Moreira, 2009

Com a inserção de nanopartículas como agente de reforço foi criada uma nova classe de materiais denominada como nanocompósitos.

4.1.1 Nanocompósito

Os materiais, os quais apresentam a fase dispersa constituída por partículas em escala nanométrica é denominado como nanocompósitos (CHAWALA,2012). Assim, tais partículas apresentam a função de melhorar as propriedades mecânicas, elétricas, óticas e térmicas da matriz. De acordo com Bartolomei (2016), quando comparam os nanocompósitos com os microcompósitos, tem-se que ao manter uma mesma concentração (volume, área); os primeiros apresentam uma maior área superficial, logo, estes necessitam de pouco volume de carga para alterar significativamente as propriedades.

Os nanocompósitos podem ser classificados como: esféricos, lamelares e baculiformes. Para cada uma dessas classificações pode citar os exemplos respectivamente: Sílica, Nanotubo de Carbono e Montmorilonita. No intuito, de aprimorar as interações entre a matriz e carga, as nanocargas podem sofrer diversos tratamentos como, por exemplo, as funcionalizações no Nanotubo de Carbono de acordo com a matriz, o qual é disperso.

Na classe dos nanomateriais, os nanocompósitos poliméricos com adição de nanocargas com alta relação dimensional (nanoargilas, nanotubo de carbono, nanofibras)

recebem uma atenção especial, pelo fato de possuírem uma grande área superficial. Dessa forma, de acordo com Fermino (2015), a combinação da dimensão da carga de reforço e a alta relação dimensional, com sua dispersão em nanoescala, dentro da matriz polimérica promovem melhorias significativas nas propriedades físicas dos polímeros em frações de volumes muito baixas. Além disso, o reforço tem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica e a dispersão em nanoescala, quando eficiente, dentro da matriz polimérica conduz a enormes contatos interfaciais entre o polímero e a carga de reforço, o que garante melhorias nas propriedades dos polímeros (FERMINO, 2015).

4.1.2 Nanocompósito na indústria automobilística

Os nanocompósitos que consistem em materiais de matriz polimérica e nanopartículas apresentam importância científica e industrial, pois são responsáveis por otimizar as propriedades do polímero puro em questão. Na indústria automobilística, já surge investimento por parte das empresas, com a finalidade de substituir os metais ou polímeros de engenharia por polímeros *commodities* com nanopartículas.

Em 1991, a Toyota realizou a primeira comercialização de nanocompósitos de nylon-6 com argila, no intuito de produzir correia dentada e uma parte do motor dos seus veículos. Já em 2002, a General Motors lançou um passo auxiliar de componentes automotivos feitos de poliolefinas reforçados com 3% de nanoargilas, em colaboração com a Basell, para aplicações destes materiais nas portas do Chevrolet Impalas (MOLDED FIBER GLASS COMPANIE, 2009).

A aceleração do uso dos nanocompósitos poliméricos nas montadoras de veículos ocorreu nos últimos dez anos, onde estas se beneficiaram com a implementação de componentes produzidos com estes materiais, tais como: motores e powertrain, suspensão e sistema de quebra, sistemas de exaustão e conversores catalíticos, molduras e partes do corpo, tintas e revestimentos, lubrificação, pneus e equipamentos elétrico e eletrônico. (PATEL e MAHAJAN, 2011)

De acordo com Leaversuch (2001), os nanocompósitos na indústria automobilística podem melhorar a rigidez dos polímeros, HDT, estabilidade dimensional, resistência a empenamento dos componentes, aumento da resistência à corrosão marítima, aumento da resistência a impacto, propriedade de barreira, condutividade elétrica e retardamento de chamas. Além disso, é possível continuar produzindo peças de baixa densidade, pois o

percentual de carga adicionado é inferior a 10% do volume da matriz e estes materiais permitem um ganho incrível no desempenho dos atributos do polímero.

Segundo Patel e Mahajan (2011), as principais características para o uso de polímeros juntamente com os nanocompósitos, na indústria automobilística corresponde à redução do peso do veículo, conseqüentemente tem-se a melhoria da eficiência do motor, o que garante economia de combustível e redução das emissões de CO₂. Além disso, há um desempenho superior devido a maior segurança, maior conforto e melhor dirigibilidade.

Com base em Leaversuch (2001), na Volvo desde 2000, já existem pesquisas de nanocompósitos com matrizes de polipropileno (PP), nylon 6-6, polietileno (PE). Tal empresa observou que o ganho de propriedades dos nanocompósitos eram superiores dos compósitos tradicionais, por exemplo, do PP com talco. De acordo com Lee et al. (2006), o nanocompósito com polipropileno é considerado interessante em aplicações na indústria automobilística devido ao seu baixo custo, baixa densidade, grande versatilidade em termos de propriedades, aplicação e reciclagem.

4.1.3 Métodos de Obtenção do Nanocompósito

“Os métodos de obtenção de nanocompósitos podem ser divididos em três tipos: mistura com o polímero no estado fundido, mistura com polímero em solução, polimerização in situ.” (ARAUJO, 2010.).

1) Método de mistura com polímero no estado fundido (melt blend).

Segundo Zhang et al.; 2004, neste método a dispersão de nanopartículas ocorre mecanicamente através da tensão de cisalhamento aplicada no processo. Os equipamentos empregados para o desenvolvimento desta tecnologia são: extrusoras, misturadores de rolo e misturadores fechados (haake). Para Zhang et al.; 2004, a vantagem deste método é a capacidade de ser reproduzido em larga escala industrial e a ausência de solvente, o que elimina a etapa de remoção do mesmo. A desvantagem corresponde que para alguns polímeros pode ocorrer o aumento acelerado da viscosidade com o aumento do teor de nanopartículas, o que dificulta a dispersão. O presente trabalho utilizou esta metodologia, no intuito de realizar a mistura.

2) Método mistura com polímero em solução.

As nanopartículas neste método são dispersas em uma solução de polímero base com auxílio da agitação mecânica e ultrassom. (ZHANG et al., 2009). Foi observado que neste método há uma facilidade de dispersão das nanopartículas devido a baixa viscosidade da solução, além disso, não se aplica tensões de cisalhamento, que podem promover a degradação do polímero e a quebra das nanopartículas. (ARAUJO, 2010). A desvantagem deste é a necessidade de eliminação posterior do solvente.

3) Método de Polimerização *in situ*

Este método corresponde à polimerização do monômero na presença de nanopartículas, as quais são dispersas no monômero puro ou em solução e a mistura resultante é polimerizada através das técnicas tradicionais de polimerização.

4.2 Nanotubo de Carbono

4.2.1 Características Gerais do Nanotubo de Carbono

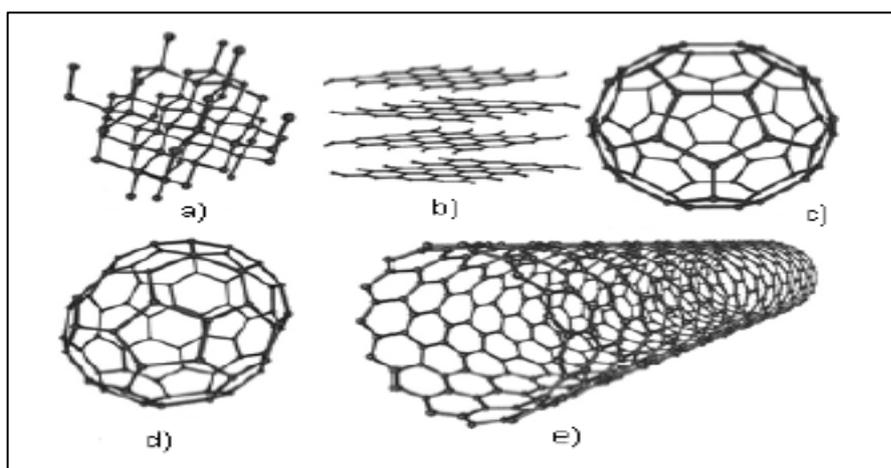
O carbono é um dos elementos químicos de grande importância para a natureza, uma vez que apresenta a enorme capacidade de formar estruturas distintas e complexas. Considerando apenas as ligações entre carbono com outros átomos de carbono, tem-se que estes átomos podem ser organizados de maneiras diferentes para formar as interações covalentes, dando assim origem as hibridizações sp^3 , sp^2 e sp . (SALES, 2013). A grafita e o diamante correspondem às estruturas alotrópicas mais conhecidas, o qual o primeiro é formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 e o segundo é formado por átomos de carbono com hibridização sp^3 .

A estrutura da grafita, por sua vez realiza três fortes ligações no plano e uma ligação fraca originada pelos orbitais perpendiculares ao plano. Fazendo com que a grafita apresente uma estrutura cristalina composta por camadas, sendo cada camada uma estrutura parecida com uma “colmeia de abelha”. (SALES, 2013). Devido as suas fortes interações covalentes entre os átomos de carbono no mesmo plano, tem-se que a grafita corresponde a uma estrutura rígida no plano, entretanto suas camadas são facilmente separáveis, uma vez que são mantidas

por interações de Van der Waals.

Em 1985 foram descobertas as moléculas de fulereno, o qual representa outra forma alotrópica para o carbono. Este possui uma estrutura fechada semelhante à de uma bola de futebol. Já em 1991, Sumio Iijima cientista japonês demonstrou a existência de novas estruturas, as quais são definidas como formas metaestáveis de carbono resultante do enrolamento de um plano de átomos de carbono em hibridização sp^2 e comprimentos da ordem de 3-10 μm . Tal estrutura foi denominada como nanotubo de carbono. (IJIMA, 1991; SILVA, 2007). A Figura 2, , ilustra as diversas alotropias para o carbono.

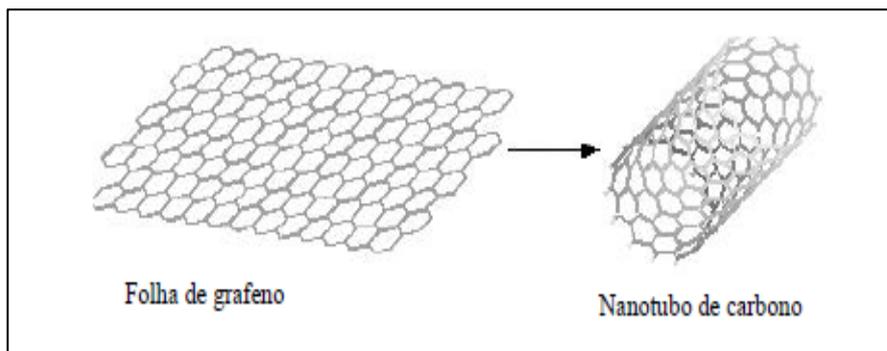
Figura 2: Formas alotrópicas mais conhecidas do carbono: a) Diamante com hibridização sp^3 b) Grafita com hibridização sp^2 c) Fulereo – 60 d) Fulereo-70 e) Nanotubo de Carbono.



Fonte: SANTOS, 2011

Segundo Araújo (2010), o nanotubo de carbono é definido como um micro-cristal tubular de folhas de grafeno, consistindo de uma ou mais camadas cilíndricas, nas quais os átomos de carbono com hibridização sp^2 formam uma rede hexagonal, ou seja, cada átomo de carbono está ligado a três átomos de carbono vizinhos. A Figura 3, ilustra a estrutura do NTC.

Figura 3: Representação Esquemática da Estrutura do NTC.

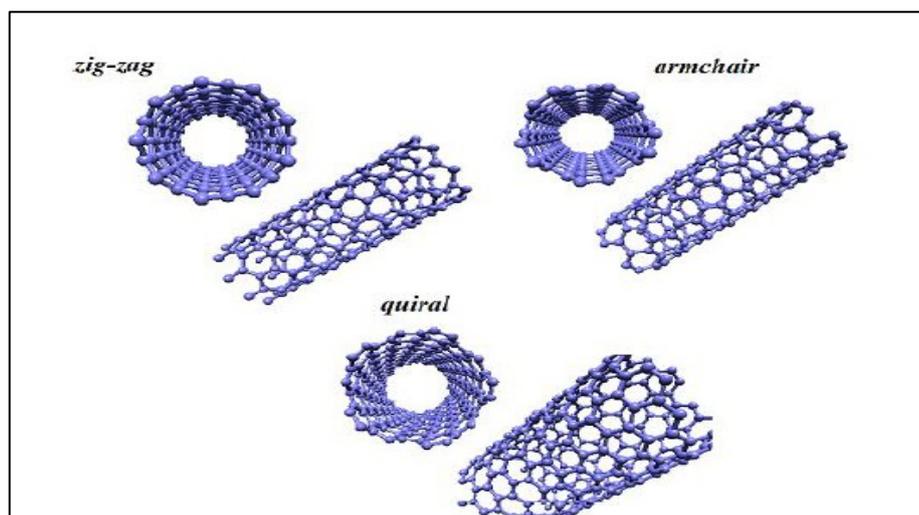


Fonte: ODOM et al., 2000

É importante salientar que a maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos de carbono e suas propriedades físicas. Tem-se que os dois parâmetros estruturais relevantes dos nanotubos são: diâmetro e o ângulo chiral, que é também chamado de quiralidade ou helicidade. (FILHO; FAGAN, 2007). O diâmetro da estrutura do nanotubo pode chegar desde poucas unidades até dezenas de nanômetros, com comprimentos na ordem de micrometros, porém podem alcançar a ordem de milímetros.

De acordo com Araújo 2010, o NTC é especificado pelo vetor chiral, o qual corresponde à direção de enrolamento da folha de grafeno. Assim tem-se que o NTC pode apresentar distintos graus de arranjo em hélice em relação ao eixo do tubo, o que propicia o surgimento formas de estruturas díspares: *armchair*, *zigzag*, *chiral*. A ilustração 4 representa os três diferente tipos de arranjo.

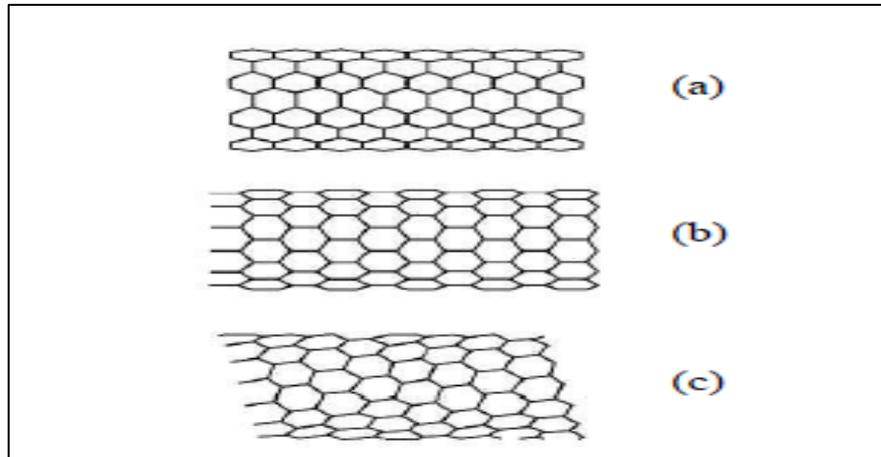
Figura 4: Representação das diferentes simetrias para o nanotubo de carbono.



Fonte: SANTOS, 2011

A Figura 5 apresenta as mesmas estruturas ditas anteriormente, porém em outra vista.

Figura 5: Vista das estruturas do NTC a) armchair b) zigzag c) quiral.



Fonte: ANTONUCCI; HSIAO e ADVANI, 2003)

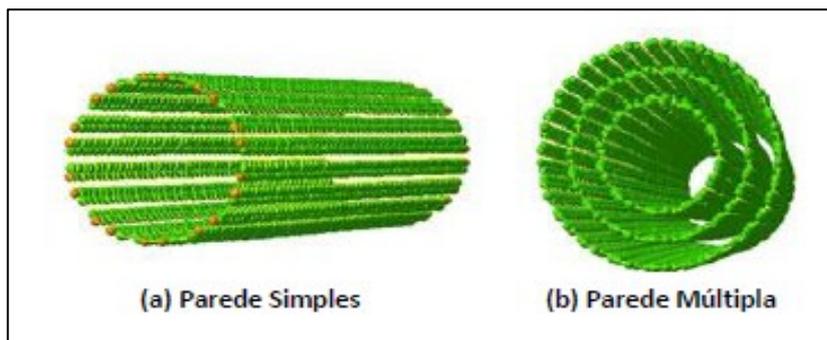
Segundo Romero et.al (2001), o vetor Chiral (C) pode ser representado pelos números inteiros (n , m), o qual define a posição relativa dos dois sítios cristalograficamente equivalentes da sua rede hexagonal e pelos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 . Onde pode ser representado pela formula 1 :

$$C = na_1 + ma_2. \quad (1)$$

Assim tem-se que um tubo é denominado de armchair se $n = m$, e zigzag quando $m = 0$. Já em todos os outros casos o tubo é denominado com chiral.

As estruturas do nanotubo de carbono podem ser classificadas em paredes simples (SWCNT) ou paredes múltiplas (MWCNT). Segundo Araújo (2010), o nanotubo de carbono de parede simples é composto por apenas uma folha de grafeno, a qual se encontra enrolada sobre si mesmo a fim de formar um tubo cilíndrico. Já os de parede múltipla envolvem um combinado de NTC coaxiais, com diversas folhas de grafeno enroladas de forma tubular. Estes podem ser considerados uma coleção de SWCNT concêntricos com diâmetros distintos. A Figura 5 ilustra a diferença entre estas estruturas.

Figura 6: Tipos de Estruturas do Nanotubo de Carbono: a) SWCNT b) MWCNT.



Fonte: SALES, 2013

Como podem ser observados na Figura 6 ambos os diâmetros internos e externos dos SWCNT e MWCNT diferem um dos outros, uma vez que os diâmetros típicos para o primeiro são de aproximadamente de 1 a 3 nm e comprimento aproximado de 0,5 a 50 μm , o que garante este ser bem mais fino do que o segundo, os quais apresentam paredes concêntricas (Kumar et al. 2012). Além disso, os SWCNT são mais difíceis de serem sintetizados, o que propicia maior custo de produção dificultando sua aplicabilidade em larga escala.

4.2.2 Propriedades do Nanotubo de Carbono

Segundo Araújo (2010), as propriedades do nanotubo de carbono são influenciadas pelo tipo de estrutura, assim como o diâmetro do tubo, os quais exercem grande influência sobre as propriedades físicas. Além disso, a sua estrutura gráfica também influencia, pois esta é responsável por conferir propriedades marcantes para o material, tais como condutividade térmica e elétrica, resistência mecânica e química. Outro fator importante corresponde às dimensões nanométricas e a razão de aspecto, os quais tornam o nanotubo de carbono vantajosos para aplicações que requerem elevadas superfícies específicas, por exemplo, como agente de reforço em materiais compósitos.

Atualmente as propriedades mecânicas são aquelas as quais apresentam grande relevância quando se fala de NTC, estes materiais são considerados com alta dureza e resistência, pois como consequência do arranjo estrutural perfeito e também resultado da força das ligações entre seus átomos. Segundo Sales (2013), o NTC é bastante flexível e quando submetido a dobramento ou a grandes pressões este não sofre danos em sua estrutura. Além disso, o NTC é caracterizado por apresentar elevada resistência e rigidez na direção axial e extraordinária flexibilidade na direção transversal.

Quando os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) são submetidos a tensões elevadas, apenas a última camada possui a tendência a se romper. A existência de imperfeições na sua estrutura leva à redução do valor da resistência. Entretanto, o seu valor é consideravelmente mais alto do que o dos outros materiais (Yakobson et al. 2001). Comparando os NTC de parede simples com os de parede múltiplas, tem-se que o primeiro pode apresentar resistência à tração de 20 a 100 GPa e módulos de elasticidade de 500 a 1500 GPa, já o MWCNT possui cerca de 10 a 60 GPa de resistência para 200 a 1000 GPa de módulo de elasticidade (SALES, 2013). Essa diferença nos valores é devido ao fato de apresentarem estruturas distintas e formas de sínteses diferentes, as quais promovem geometrias diversas compostas por diferentes relações comprimento/diâmetro.

A Tabela 1 demonstra a comparação entre os valores das propriedades mecânicas dos materiais utilizados como reforço em compósitos poliméricos. Analisando a Tabela 1, pode-se observar que o MWCNT e o SWCNT apresentam propriedades superiores aos demais reforços em um menor peso.

Tabela 1 – Propriedades Mecânicas de materiais usados como reforço em compósitos poliméricos

Partículas de Reforço	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência a Tração (MPa)	Densidade
MWCNT	1800	30000	0,03 – 0,06
SWCNT	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

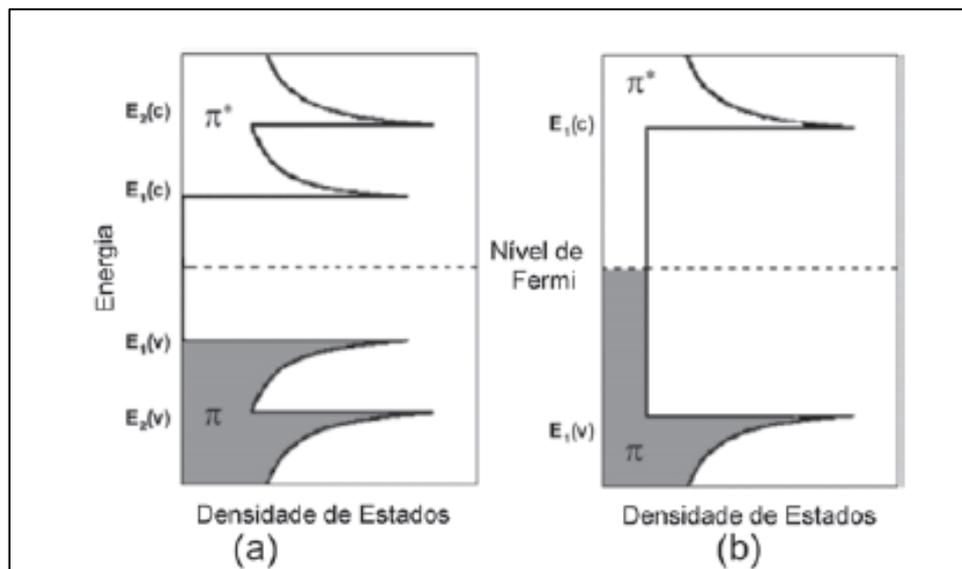
Fonte: SALES, 2013

Além das propriedades mecânicas, tem também as propriedades térmicas do NTC, as quais desempenham um papel importante, uma vez que é fundamental no controle da estabilidade e comportamento dos mecanismos constituídos por este material. De acordo com Sales (2013), o NTC possui elevada estabilidade térmica no vácuo e uma alta condutividade térmica com valores comparáveis aos melhores condutores conhecidos, assim como grafite e

o diamante.

De acordo com Dresselhaus et. al (2001), as propriedades elétricas dependem diretamente do seu diâmetro e quiralidade, já que a forma de enrolar uma folha de grafeno terá grande influência na posição das bandas de valência e condução do material. Segundo Sales (2013), o NTC apresenta um comportamento metálico ou semicondutor, o qual irá depender de sua quiralidade. A estrutura do tipo armchair propicia um comportamento metálico e os do tipo zig-zag e quiral são semicondutores ou semimetálicos. A Figura 7 irá ilustrar a densidade dos estados eletrônicos para o SWCNT semicondutores e metálicos respectivamente.

Figura 7: Densidade dos estados eletrônicos SWCNT a) semicondutores b) metálicos. (



Fonte: FILHO; FAGAN, 2007.

Analisando a Figura tem-se que $E_1(v)$ e $E_2(v)$ representam os picos na banda de valência, já $E_1(c)$ e $E_2(c)$ configuram os picos equivalentes as bandas de condução, os quais são denominados como singularidades de Van Hove. De acordo com Filho; Fagan, (2007), para os nanotubos semicondutores, os estados preenchidos (estados de valência) estão localizados abaixo do nível de Fermi e existe uma lacuna de energia (“gap”) entre o primeiro estado preenchido da banda de valência e o primeiro estado vazio (estado de valência) da banda de condução. Já para os nanotubos metálicos, o nível de Fermi é ocupado e não existe uma lacuna de estados entre os níveis vazios e preenchidos.

Segundo Nohara et.al (2006), comparando os nanotubos de carbono com outros agentes de reforço, tais como: fibras de vidro, flocos metálicos, microesferas ocas e fibras de

carbono tem-se que, o NTC é mais eficiente no melhoramento das propriedades, do que os demais compósitos, uma vez que a sua razão de aspecto é alta, onde esta variável é dada por: razão de aspecto = comprimento/diâmetro; $c/d > 1000$. Entretanto, os nanocompósitos com nanotubo de carbono apresentam a dificuldade no momento da dispersão na matriz polimérica. Assim, utiliza-se aplicar no NTC uma modificação química, no intuito de melhorar a interação da matriz com as nanocargas.

4.2.3 Funcionalização do Nanotubo de Carbono

Devido às interações de van der Waals formadas entre as superfícies hidrofóbicas de grafeno, os nanotubos minimizam sua energia livre superficial formando agregados e são inertes quimicamente (TOMÁNEK *et al.*, 2008, SMITH *et al.*, 2009). O processo de funcionalização corresponde a uma etapa para modificação das características dos CNT's, tal como, hidrofobicidade, o que permite a formação de soluções estáveis favorecendo assim, a dispersão do nanocompósito.

A funcionalização do nanotubo de carbono por meio de métodos químicos tem sido vista como uma forma de proporcionar a interação dos CNT's com outras substâncias e materiais, como polímeros, possibilitando o uso destes compostos em compósitos, sensores, além da interação com solvente orgânico. (SANTOS, 2011). Este fenômeno resulta em alteração das propriedades eletrônicas e estruturais deste elemento. Segundo Filho; Fagan, (2007), os átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados ao nanotubo modificando de alguma maneira as propriedades originais deste composto, o que os torna interessantes e com novas propriedades.

Os primeiros experimentos com a funcionalização do NTC foram realizando a adsorção de flúor em SWCNT e substituição de SWCNT fluorados em solução. Outra forma, a qual esta sendo bastante investigada corresponde a funcionalização de NTC através de suas paredes com adsorção de átomos ou moléculas por meio da dopagem substitucional dos tubos, ou pela deformação estruturais, ou ainda por adsorção de grupos químicos, como o COOH. Estas alterações promovem mudanças nas propriedades eletrônicas e conseqüentemente da reatividade química. (FILHO; FAGAN, 2007).

A funcionalização pode ser dividida entre não-covalente (sistemas que interagem fracamente com o nanotubo) e covalente (sistemas que interagem fortemente com o nanotubo gerando modificações drásticas nas suas propriedades). A funcionalização não-covalente

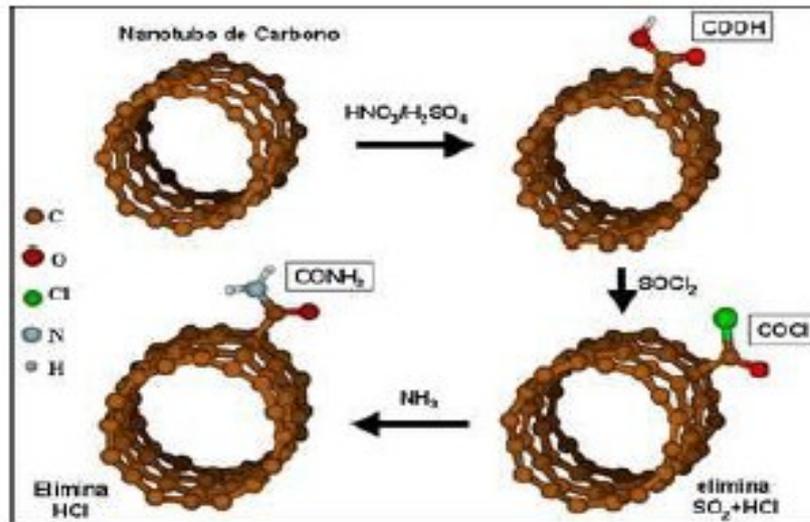
apresenta a vantagem das propriedades eletrônicas dos NTC serem mantidas devido a estrutura da ligação sp^2 , assim como a conjugação dos átomos de carbono do tubo. (SALES,2013). O exemplo deste tipo de funcionalização corresponde a solubilização dos NTC em polímeros e surfactantes, tais como sulfato de sódio, polivinil, poliestireno. Segundo Sales, (2013) este processo consiste na esfoliação de feixes de nanotubos, onde eles são funcionalizados utilizando um ultrassom e as regiões hidrofóbicas das moléculas surfactantes interagem com a superfície do NTC destruindo a interface destes com a água e a interação tubo-tubo (Van Der Waals). A interação entre os CNTs e as moléculas modificadoras são baseadas em forças fracas como van der Waals e ligações π - π . (CASTRO et .al, 2016).

Já a funcionalização covalente de NTC tem o objetivo de anexar à superfície do tubo alguns grupos químicos através de ligações covalentes. De acordo com Sales (2013), dentre os grupos usados destaca-se o carboxílico, o qual a reação de carboxilação liga o átomo de carbono COOH com os átomos de C do nanotubo. Assim através de outra reação é possível deslocar o grupo OH da carboxila, permitindo anexar outros grupos ou moléculas. Outro método empregado consiste na dopagem substitucional de átomos, cujos exemplos mais típicos desse tipo de funcionalização são os NTC dopados com nitrogênio, boro ou ambos. Este sistema propicia significativamente a reatividade dos nanotubos.

4.2.4 Funcionalização ácida no Nanotubo de Carbono

A funcionalização ácida corresponde a mais relatada na literatura, utilizando ácido nítrico (HNO_3) ou uma mistura de HNO_3 e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este tratamento é responsável por introduzir oxigênios e grupos funcionais na superfície dos NTCs, tais como, carboxilas, hidroxilas fenólicas e lactonas. As carboxilas correspondem à base para funcionalizações posteriores como exemplo, amidação, alquilação, esterificação e tiolação. (CASTRO *et.al*, 2016). A Figura 8 ilustra a ligação do nanotubo aos grupos COOH, o que deixará o elemento mais propício a interagir com outros materiais.

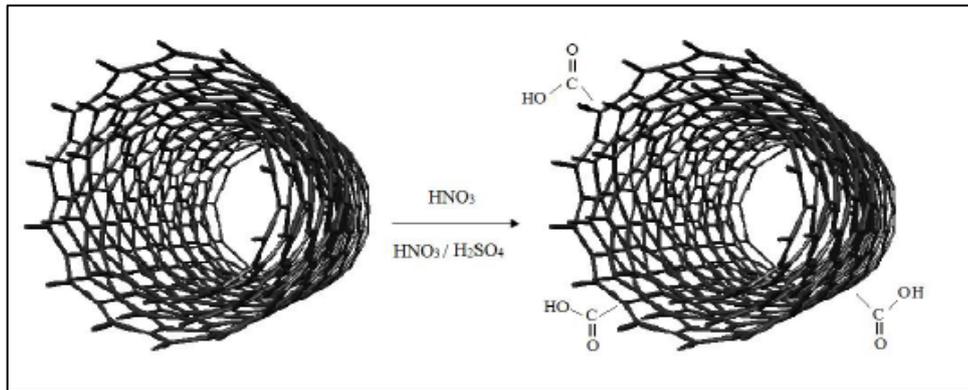
Figura 8: Percurso para usado para adicionar grupos COOH em NTC e a posterior conversão em outros radicais



Fonte: SALES, 2013.

A presença do grupo COOH facilita a esfoliação dos nanotubos, aumenta a solubilidade em meio polar, acresce a possibilidade de funcionalização com outros grupos funcionais e aumenta a adesão interfacial dos NTCs, com matrizes poliméricas na formação de nanocompósitos. Além disso, tratamentos com ácido resultam em danos na estrutura do NTCs com introdução de defeitos. (KIM *et al.*, 2012). Em contrapartida pode afetar as propriedades dos nanotubos, diminuindo o comprimento do tubo (DATSYUK *et al.*, 2008). A ilustração 9 representa o nanotubo funcionalizado a partir do ácido nítrico e ácido sulfúrico.

Figura 9: Nanotubo de Carbono antes e após a funcionalização.



Fonte: Nossa, (2011).

Os danos gerados nas estruturas do NTC com a introdução de defeitos, a partir da funcionalização ácida podem permitir uma adesão mecânica, assim como, ocorre nos nanocompósitos com fibras de carbono. De acordo com Nossa (2011), na interação mecânica ocorre “interlocking” ou “Keying” entre duas superfícies, o qual permite o processo de adesão entre a matriz e a nanocarga.

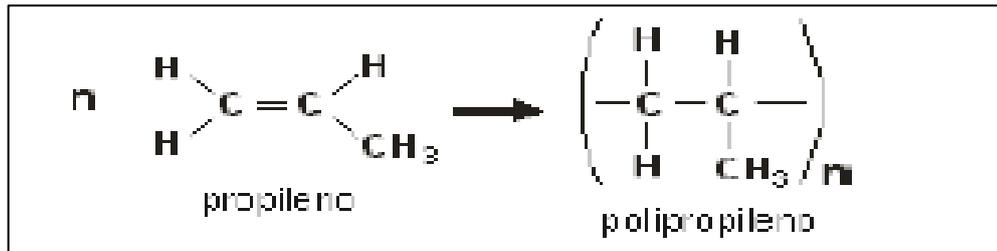
Os processos mais comuns para uma funcionalização ácida utilizam banho, refluxo à alta temperatura (sob agitação magnética) ou banho de ultrassom seguido por refluxo. Há algumas pesquisas que relatam também o uso de micro-ondas. (CASTRO *et.al*, 2016).

4.3 Polipropileno

4.3.1 Características gerais do Polipropileno

O Polipropileno (PP) é um polímero termoplástico obtido por meio de reações de polimerização do monômero propeno também conhecido como propileno, o qual utiliza o sistema catalítico Ziegler-Natta ou metallocênico. Este material surgiu do craqueamento da Nafta, um derivado de petróleo, o monômero é representado pelo hidrocarboneto insaturado de fórmula C_3H_6 . A Figura 10 ilustra a reação de polimerização do polipropileno.

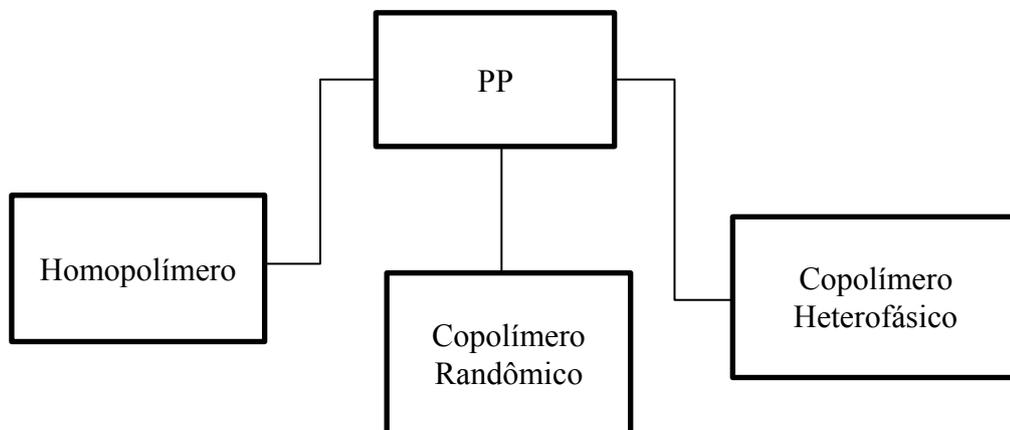
Figura 10: Reação de polimerização do PP.



Fonte: PETRY, 2011

O PP pode ser visto como um conjunto de três tipos de materiais: homopolímero, copolímero heterofásico e copolímero estático ou randômico, onde cada um desses apresentam aplicações específicas. (PETRY, 2011). Como pode ser representado no fluxograma da Figura 11.

Figura 11: PP e suas variações.



Fonte: Próprio Autor.

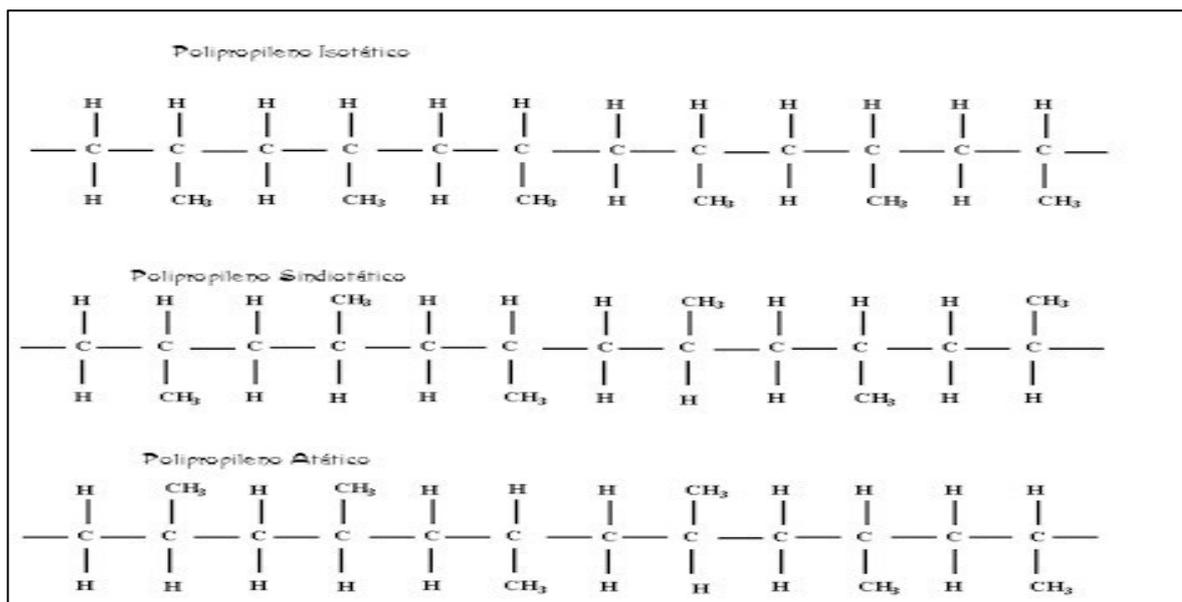
Segundo Petry (2011), O homopolímero corresponde a um material mais rígido e cristalino com a aplicação principalmente na forma de fibras ou em peças sujeitas as altas temperaturas. Com base em Chen et.al (2002), o aumento da cristalinidade do material permite o aumento da tenacidade do mesmo, assim nos copolímeros observa-se uma redução da resistência mecânica e um ganho em absorção de impacto devido a redução da cristalinidade do material.

O copolímero randômico se obtém com a adição de eteno ao propeno. Sendo este mais resistente a impacto do que o homopolímero, além disso, apresenta melhores propriedades óticas. Por ultimo, há o copolímero heterofásico que é sintetizado em duas etapas: A inicial ocorre à formação do homopolímero, o qual em seguida irá para segundo reator, onde será realizado a copolimerização do eteno com propeno. O resultado desta mistura é um

copolímero de etileno-propileno disperso em uma matriz de polipropileno homopolímero. A porcentagem de eteno neste material é superior do que na produção do copolímero randômico. Assim, a parte copolimerizada se torna emborrachada, o que garante maior absorção de energia no impacto. Atualmente, as indústrias, tais como a Braskem buscam estudos de polipropilenos verdes, ou seja, sua matéria prima são fontes renováveis.

De acordo com Miguel (2010), a presença do carbono assimétrico na estrutura monomérica do PP resulta no encandeamento de três taticidades distintas: atática, isotático, syndiotático. No PP isotático, todos os grupos metila dos monômeros encontram-se do mesmo lado da cadeia principal, este é o PP de maior empregabilidade comercial. Já no PP syndiotático, a disposição dos grupos metilas são alternados, além disso, este material apresenta uma baixa aplicabilidade devido a sua temperatura de síntese ser -78°C . Já no PP atático existe uma configuração de grupos laterais aleatórios, o que implica em pouca simetria, ou seja, baixa cristalinidade. (YOON et.al, 1998). As diversas taticidades do PP podem ser ilustradas na Figura 12.

Figura 12: PP isotático, syndiotático e atático.



Fonte: Ebah

4.3.2 Propriedades do Polipropileno

O polipropileno é um polímero termoplástico muito utilizado na indústria devido a sua fácil processabilidade, bom balanço de propriedades, baixo custo e baixa densidade, o que

configura em peças leves. Assim, o PP apresenta propriedades amplas garantindo um vasto campo de aplicação, tais como fibra, filmes e artefatos moldados. Portanto, devido ao seu alto desempenho o PP tem sido considerado um material promissor para substituição dos plásticos de engenharia. Entretanto, para tal aplicação é necessário aumentar simultaneamente a estabilidade dimensional, temperatura de distorção térmica, dureza e resistência a impacto sem alterar a sua facilidade de processamento. Uma estratégia empregada nesse sentido é o uso de nanocompósitos com matriz polimérica de PP.

A cristalinidade do material é um parâmetro estrutural de grande importância para os polímeros semi-cristalinos, onde a sua morfologia cristalina, ou seja, o grau de cristalinidade, tamanho dos esferulitos, espessura das lamelas e orientação cristalina, devem ser avaliados principalmente para as poliolefinas. (MORELLI, 2006). A cristalinidade depende da composição do polímero, da estrutura e das condições de cristalização, as quais influenciam nas propriedades mecânicas e termodinâmicas.

Em geral a cristalinidade intrínseca dos polipropilenos depende da sua isotaticidade, ou seja, um aumento na isotaticidade resulta em melhores condições de cristalinidade, conseqüentemente alteração na temperatura de fusão. Dessa forma, tem-se que quando o PP é resfriado rapidamente obtém uma porcentagem de cristalização em torno de 50%, já em um processo de resfriamento lento ele pode atingir uma cristalização de 75 a 80%. (MIGUEL, 2010). Segundo Yoon et. al, (1998), o PP tem um ponto de fusão superior do que a maioria das poliolefinas, devido a sua maior rigidez estrutural ocasionada pela rotação do grupo lateral metil. Para o PP isotático, o ponto de fusão pode alcançar um valor de 176°C, já para o PP sindiotático o limite é de 135°C. Como o PP atático não cristaliza é apresentado somente temperatura de transição vítrea. Já a temperatura de transição vítrea para o PP isotático é de -13°C a 0°C e para a forma atática é de -18° a 5°C.

As propriedades mecânicas do polipropileno serão amplas devido a sua cristalinidade com um relativo alto ponto de fusão, uma vez que a fase cristalina retém resistência mecânica a altas temperaturas. Já a baixas temperaturas o PP é limitado pela sua fragilização na T_g, onde regiões amorfas se tornam vítreas. Assim, para evitar tal fragilidade o PP é copolimerizado com etileno (YOON et. al, 1998). O aumento da cristalinidade do PP permite uma redução da absorção de impacto, uma redução na elongação à quebra, aumento da resistência ao escoamento e aumento da fluência. Além disso, há um aumento na dureza do material.

Visando aprimorar as propriedades do polipropileno é introduzido comonômeros na cadeia tornando possível a existência de polímeros com diferentes propriedades físicas. A

copolimerização é empregada, com o objetivo de modificar a cristalinidade do polímero de maneira controlada. O PP é um polímero pouco tenaz com baixa resistência a impacto, portanto para possibilitar sua aplicação é necessário adição de modificadores de impacto, tais como, os elastômeros (ABREU, 2006). Os copolímeros de propileno com baixo teor de etileno são responsáveis por aumentar a tenacidade do PP.

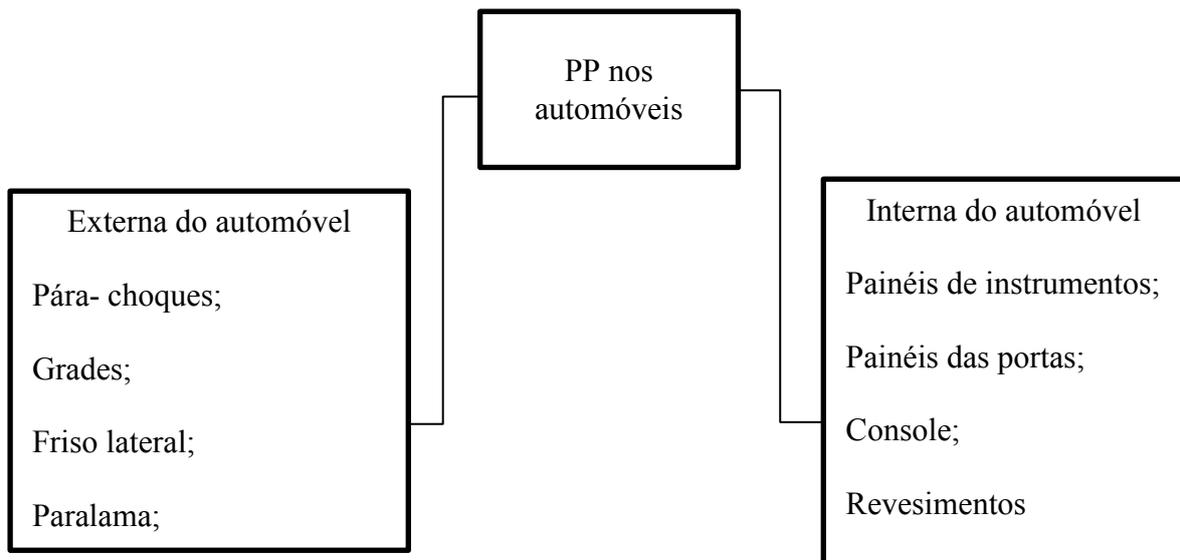
4.3.4 Polipropileno aplicado à indústria automobilística

O consumo de PP na indústria automobilística teve início em 1970 para a produção das caixas de baterias, devido a sua boa resistência química. Desde então, este mercado se tornou um dos maiores consumidores de polipropileno. Com o surgimento de novos catalisadores e novas maneiras de sintetizar o PP, este material começou a substituir os metais, borrachas e vidros, que contribuíam para o elevado peso do veículo. (PETRY, 2011). Pasquini (2005), afirma que em 1970 havia aproximadamente 7 Kg de PP por automóvel, em 2000 já havia 40 Kg por automóvel do mesmo material, e em 2010 foi possível encontrar cerca de 60 Kg de PP por carro.

A versatilidade de propriedades, baixa densidade, baixo custo, fácil processabilidade e alta capacidade em ser reciclado constituíram vantagens decisivas a favor, do uso do PP, na indústria automobilística. A preferência por materiais, que absorvem o impacto, protegendo o passageiro em caso de uma eventual colisão também é uma vantagem do PP frente ao metal. Além disso, a baixa densidade do material permite a redução do peso do veículo, consequentemente reduz o consumo de combustível, o que acarreta a redução de emissão de poluentes no ar.

Petry (2011), afirma que o PP é utilizado dentro do veículo, no exterior e dentro do capô. O fluxograma 13 propõe algumas aplicações.

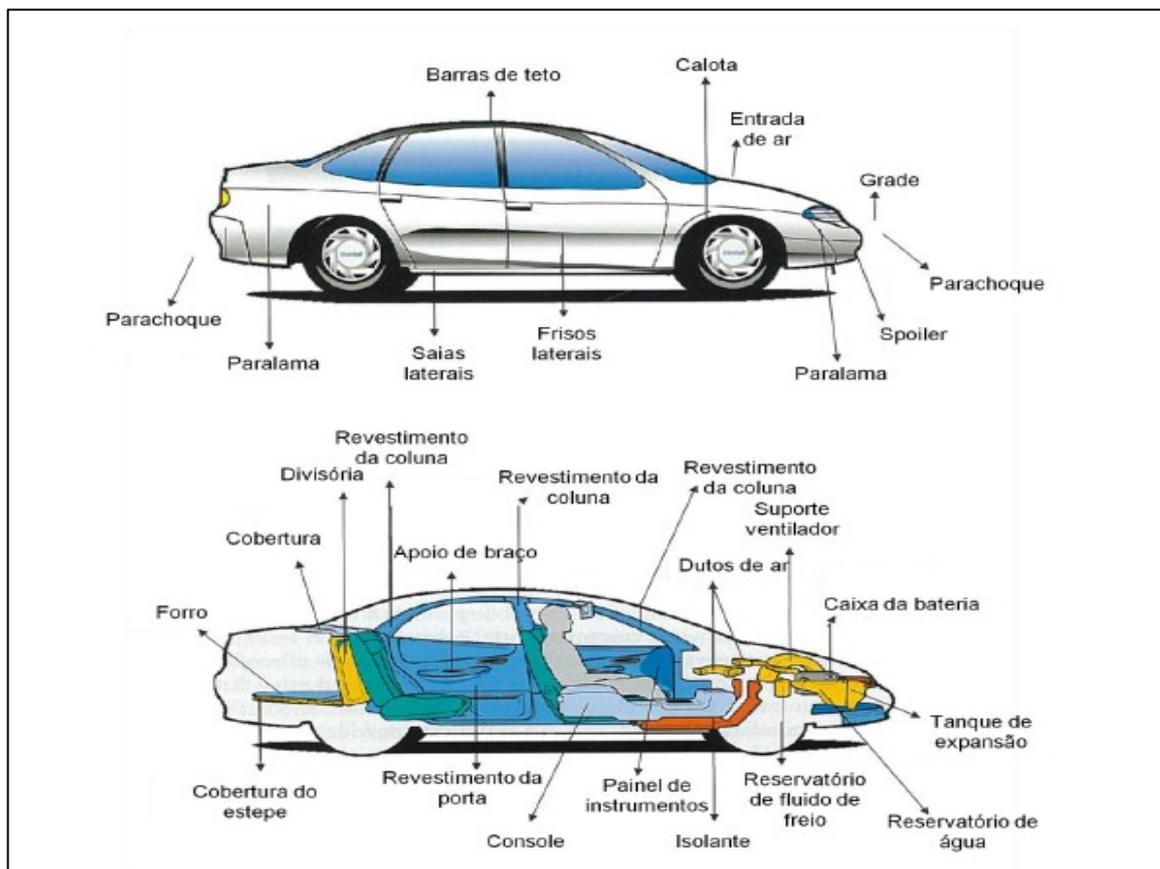
Figura 13: Fluxograma de aplicações do PP.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 14 abaixo ilustra as aplicações do PP no automóvel.

Figura 14: Aplicação do PP nos veículos.



Fonte: PETRY, 2011.

Para Daniel Bahl, gerente de Marketing, da unidade Mobility da Borealis no Brasil, afirma que já é possível substituir os plásticos de engenharia por compostos de poliolefinas, tais como, o polipropileno. No mercado europeu e brasileiro já são vistos alguns exemplos. Entre eles tem-se, o coletor de admissão de ar, o qual é uma peça de grande massa e com bastante complexidade técnica, de típica fabricação de poliamida (PA), já vem sendo substituída por PP. Entretanto, há restrições para o emprego do material nessa aplicação, uma vez que o coletor de admissão de ar pode estar submetida a altas pressões, o que garante menores chances do PP satisfazer às demandas técnicas da peça. Outro exemplo citado por Daniel, é a conquista dos painéis externos da parte dianteira da carroceria de alguns veículos, mais conhecida como “front end”. Esta peça era desenvolvida em poliamida e atualmente já tem fábricas implementando o uso do PP. Os filtros de ar também são outros pontos, os quais já estão sendo investido o uso de PP com cargas.

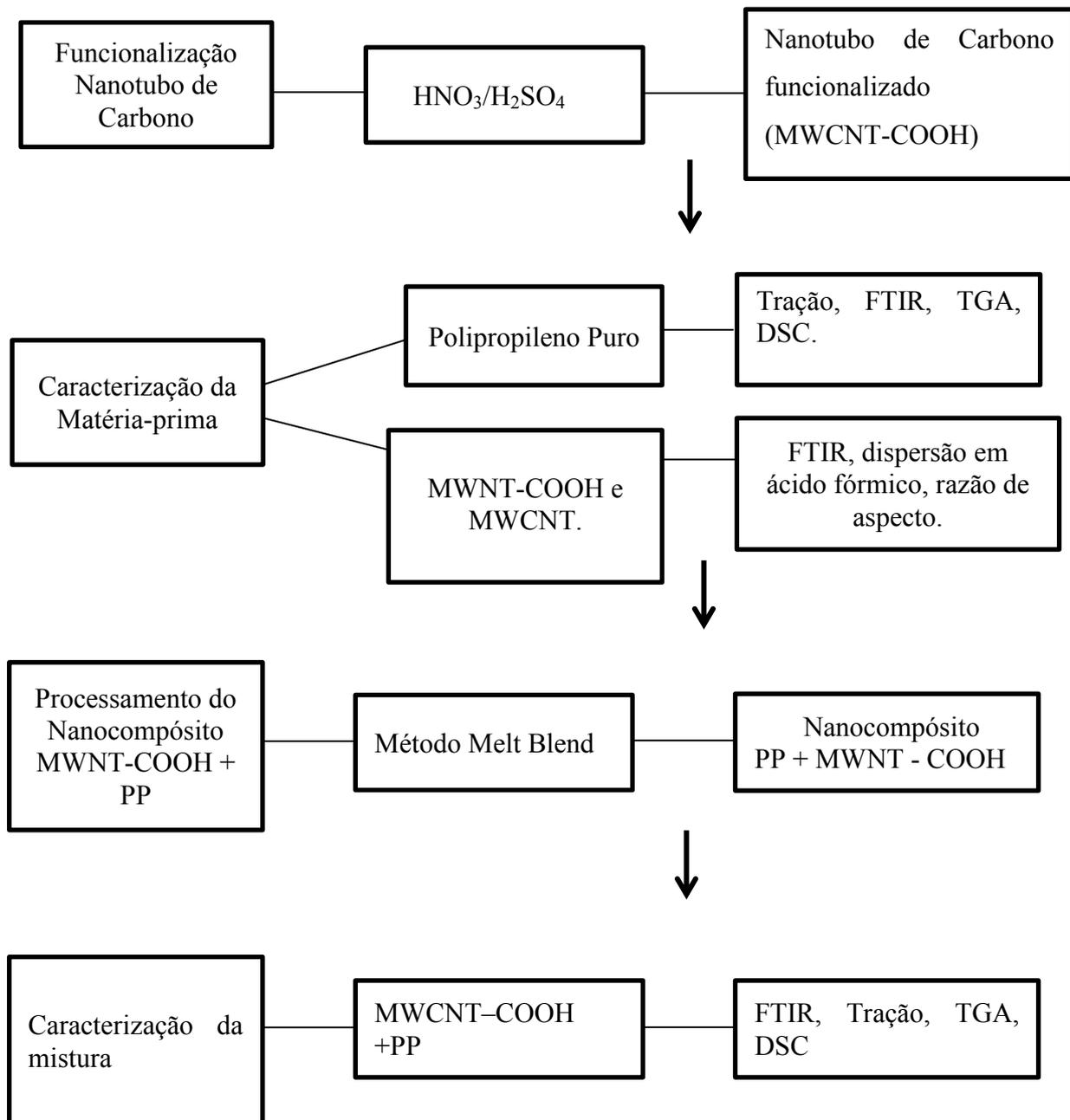
Apesar de já ocorrerem substituição dos metais por PP ou dos polímeros de engenharia por PP a velocidade de troca destes materiais ainda é muito lenta dentro das montadoras, uma vez que as empresas apresentam dificuldade de aceitar as vantagens do novo material, além disso, é necessário um investimento por parte dos fabricantes na troca de processos de fabricação e molde. Outro fator relevante é o fato do grande porte das montadoras, os quais dificulta o fluxo de informação, assim às vezes dentro de uma mesma empresa é difícil fazer circular exemplos de substituição, já em prática na matriz. Dessa forma, o presente trabalho tem o objetivo de propor um aumento de performance das propriedades do polipropileno, quando inserido o Nanotubo de Carbono para aplicações no mercado automobilístico.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Etapas de desenvolvimento do trabalho.

O fluxograma da Figura 15 compõe todas as etapas executadas durante o presente trabalho.

Figura 15: Fluxograma com todas as etapas de trabalho.



Fonte: Próprio Autor.

5.2. Matérias Primas

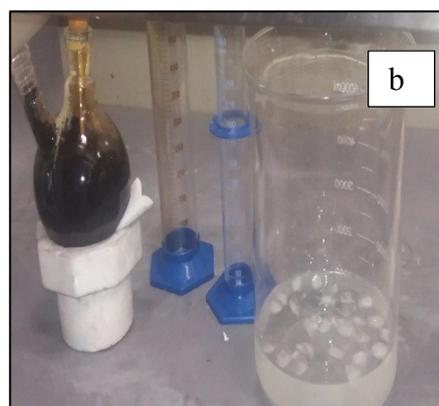
Neste experimento foram utilizados os seguintes materiais:

- Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas obtidos e fornecido pelo CT Nanotubos;
- Polipropileno EG136AIB adquirido da Borealis;
- Ácido Nítrico 65 % e Ácido Sulfúrico 98 % adquiridos da Moderna Química;
- Água deionizada.
- Ácido Fórmico.

5.3. Funcionalização do Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas.

O Nanotubo de Carbono foi funcionalizado através da rota ácida de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, a qual é baseada no processo realizado por Castro, (2016). Foi utilizada relação de 3g de Nanotubo de Carbono para 44 mL da mistura ácido nítrico com ácido sulfúrico, na proporção de 3:1 v/v. A reação entre o NTC e a mistura de ácidos é extremamente exotérmica o que configura a necessidade de executá-la em um banho de gelo. É demonstrado na Figura 16 os ácidos utilizados e o banho de gelo.

Figura 16: Ácidos utilizados no processo de funcionalização. b) Nanotubo de Carbono em reação exotérmica com os ácidos.



Fonte: Próprio Autor

O NTC foi deixado por 30 min com os ácidos no equipamento do ultrassom de marca P.H.D com agitação mecânica em uma frequência de 430 rpm, além disso, e temperatura de 77 °C. A Figura 17 remete ao equipamento de ultrassom utilizado neste experimento.

Figura 17: Equipamento de Ultrassom.



Fonte: Próprio Autor

Ao finalizar o processo no ultrassom, o material passou por uma etapa de lavagem com água deionizada até alcançar o pH 7. Em seguida ocorreu a fase de centrifugação e filtração deste material, no intuito de promover a separação. Por último, o nanotubo de carbono funcionalizado fica em um processo de secagem por 12 h em uma estufa de marca Fanem, modelo Orion 515. A imagem 18 ilustra o material antes de passar pela a etapa de secagem.

Figura 18: Nanotubo de Carbono antes de passar por etapa de secagem.



Fonte: Próprio Autor

5.4. Processo de Produção dos Corpos de Prova de Tração.

Para o processo de caracterização mecânica do PP e do nanocompósito foi necessário produzir os corpos de prova de tração utilizando a prensa hidráulica. Em um primeiro momento foram produzidas placas com os pellets de PP, onde a temperatura utilizada na prensa foi de 200 °C, e o material ficou por 15 minutos, dentro do equipamento, sem aplicar nenhum tipo de pressão. Em seguida foi realizado o processo de degasagem com cinco ciclos de alívio de pressão, os quais o material foi submetido a uma pressão máxima de 3,0 toneladas. Após esta etapa o material fica mantido à pressão de 3,0 toneladas em um período de 20 minutos. Por último, a prensa é desligada, entretanto o material deve resfriar lentamente dentro da prensa sem aplicação de pressão permitindo o aumento da cristalinidade deste material. Com a placa pronta, os corpos de provas de PP foram cortados e realizados os ensaios de tração de acordo com a norma ASTM-D638. Tal processo foi repetido para os corpos de prova do nanocompósito.

5.5. Caracterização das Matérias Primas.

5.5.1 Caracterização do Polipropileno

O PP utilizado neste trabalho foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise calorimétrica diferencial (DSC), ensaio mecânico de tração e análise termogravimétrica (TGA).

- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

O espectro no infravermelho é comumente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra com a determinação da fração de radiação incidente, que é absorvida em cada frequência (energia) ou comprimento de onda. 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.

- DSC - Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial.

Este método corresponde a uma técnica de análise térmica, que registra o fluxo de energia calorífica associada a transições nos materiais em função da temperatura. Esta permite a avaliação da entalpia, na qual o fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas ao mesmo programa de arrefecimento ou aquecimento. O ensaio foi realizado no equipamento DSC-60 da marca SHIMADZU, as quais as condições de teste foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min, aquecimento de 25 °C até 250 °C e resfriamento de 250 °C até 25 °C em uma taxa de 10 °C/min.

- Ensaio de Tração.

Com a placa pronta, os corpos de prova de PP foram cortados e realizados os ensaios de tração de acordo com a norma ASTM-D638. O ensaio foi desenvolvido na máquina universal de ensaios, de marca SHIMADZU e modelo Autograph AG-X 10 kN. Com base na norma, a velocidade de ensaio foi de 5 mm/min e foram realizados ensaios com 6 amostras e escolhido os 5 resultados mais coerentes. As dimensões do corpo de prova não foram produzidas de acordo com a norma devido à falta de uma “faca de corte” de tamanho ideal. A Figura 19 representa os corpos de prova do PP.

Figura 19: Corpo de Prova de Tração.



Fonte: Próprio Autor

- Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento DTG-60, de marca SHIMADZU, entre a temperatura ambiente e 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de ar.

5.5.2 Caracterização do NTC Puro e o NTC Funcionalizado.

- 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 128.

- Dispersão do Nanotubo de Carbono em Ácido Fórmico.

Para verificar o efeito da funcionalização química no Nanotubo de Carbono foi realizado o seguinte procedimento: Dispersão do MWCNT puro e o MWCNT-COOH em ácido fórmico. Foram separados dois béqueres o primeiro com 0,10 g de MWCNT puro juntamente com 25 ml de ácido fórmico. O segundo béquer com 0,10 g de MWCNT-COOH e 25 mL de ácido fórmico. Os dois béqueres foram colocados em uma chapa de aquecimento com agitação térmica em um tempo de 10 min, com temperatura de 80 °C. Em seguida estes materiais ficaram em repouso em três tempos diferentes: T0 = 0; T1= 15 min; T2 = 30 min.

5.5. Processamento do Nanocompósito.

O PP e o NTC foram submetidos a um processo de mistura por fusão em câmara cilíndrica com acionamento por pistão pneumático e com orifícios internos para promover o cisalhamento das cadeias e dispersão da carga. Este dispositivo foi desenvolvido internamente e está sob processo de patenteamento, deste modo os detalhes de funcionamento foram omitidos. O experimento foi realizado durante 30 min, na temperatura de 200°C e na

freqüência de 30 ciclos/min. Foi adicionado 50g de PP e 0,5g de NTC funcionalizado, em camadas alternadas.

5.6. Caracterização do Nanocompósito.

Para o nanocompósito foram realizadas as mesmas práticas de caracterização do que para o PP, com a finalidade de executar uma análise comparativa dos resultados.

- 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.

- DSC - Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial.

O ensaio foi executado no equipamento DSC-60 da marca SHIMADZU, as quais as condições de teste foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min , aquecimento de 25 °C até 250 °C e resfriamento de 250 °C até 25 °C em uma taxa e 10 °C/min .

- Ensaio de Tração.

Com a placa pronta, os corpos de provas do nanocompósito foram cortados e realizados os ensaios de tração de acordo com a norma ASTM-D638. O ensaio foi desenvolvido na máquina universal de ensaios, de marca SHIMADZU e modelo Autograph AG-X 10kN. A velocidade de ensaio foi de 5 mm/min . A Figura 20 ilustra os corpos de prova do Nanotubo de Carbono disperso em matriz de polipropileno.

Figura 20: Corpo de Prova NTC com matriz de PP. (Próprio autor)



Fonte: Próprio Autor

- Análise Termogravimétrica.

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento DTG-60, de marca SHIMADZU, entre a temperatura ambiente e 900°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de ar.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

6.1. Resultados da Caracterização do Nanotubo de Carbono.

- Razão de Aspecto.

Segundo o fabricante CT Nanotubos, o CNT apresenta o diâmetro externo médio de 8 nm a 30 nm e o comprimento entre 5 nm e 30 μm , com pureza mínima de 95 %. Fazendo uma média destes valores, tem-se o valor de razão de aspecto de acordo com a Equação 2.

$$R = L/D \quad (2)$$

Onde, o L é 17,5 μm , e o D médio são 19 nm. Assim a razão de aspecto aproximada é de 920. A alta razão de aspecto torna o Nanotubo de Carbono vantajosos para aplicações que requerem elevadas superfícies específicas, por exemplo, como agente de reforço em materiais compósitos. O que sugere uma eficiência deste material para ser aplicado como carga na matriz de polipropileno. (FERREIRA, 2016)

- Dispersão em ácido fórmico

A comparação foi realizada em três tempos distintos: a) $t = 0$, b) $t = 15$ min, C) $t = 30$ min. É mostrado na Figura 21, Figura 22 e Figura 23 a comparação dos NTCs ao longo do tempo quando estão em contato com o solvente orgânico. A amostra do lado esquerdo corresponde ao NTC sem funcionalização e do lado direito o NTC funcionalizado.

O ácido fórmico apresenta um caráter polar devido ao ácido carboxílico e as hidroxilas presentes o que permite interação com o grupo COOH presente no Nanotubo de Carbono funcionalizado. A dispersão dos Nanotubos é uma dispersão coloidal no qual as partículas de soluto são suficientemente grandes para espalhar a luz visível, mas bastante pequenas para não sedimentarem (KOTZ E TREICHEL, 2002).

Figura 21: NTC no tempo 0



Figura 22: NTC no tempo 15 min



Figura 23: NTC no tempo de 30 min



Fonte: Próprio Autor

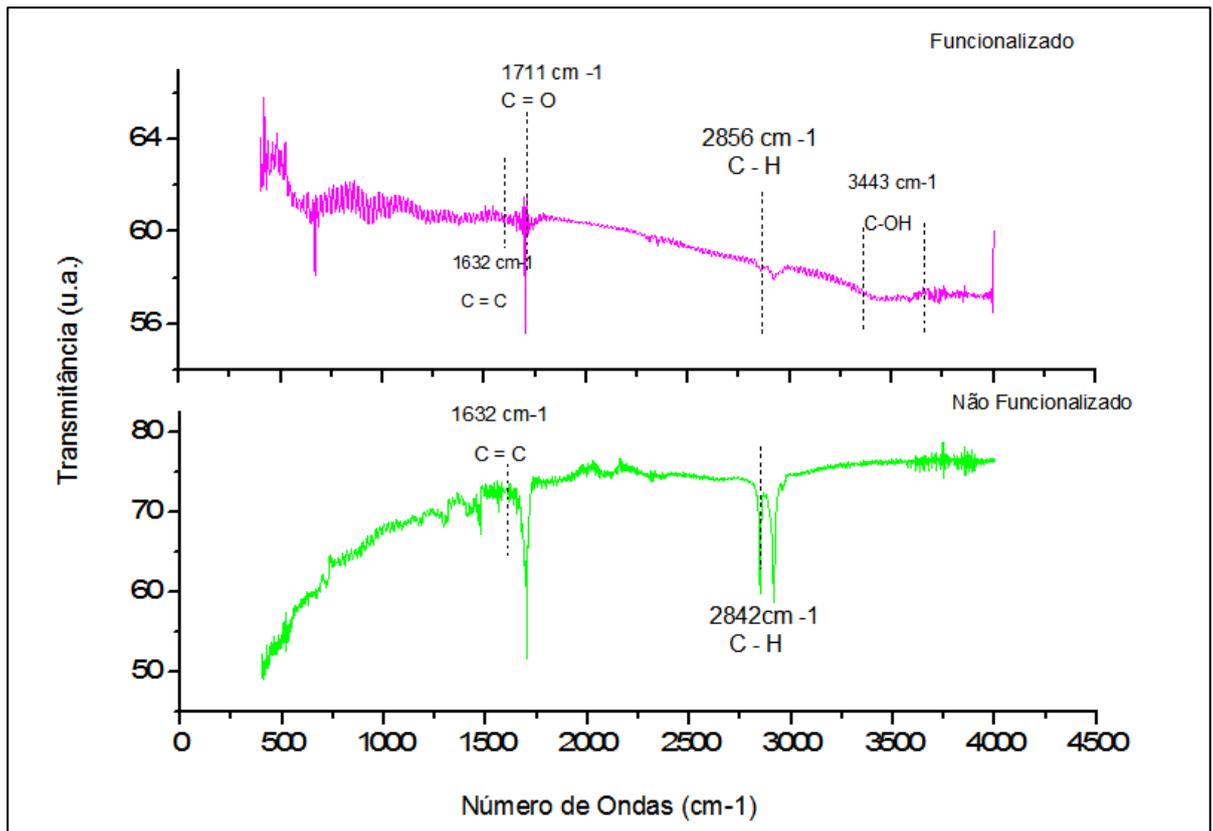
Observando a sequência de figuras percebe-se que o MWCNT não realizou interações eficientes com solvente, pois pouco tempo depois o material sedimentou e nota-se uma separação de fases. Já o MWCNT-COOH evidenciou realizar interações mais intensas, uma vez que este material encontra-se disperso na solução, o que sugere a presença de grupos COOH no NTC. Assim, os grupos polares presentes na superfície dos NTC oxidado são atraídos pelas moléculas do ácido fórmico.

A presença de interações do tipo COOH induz o aumento da eficiência da dispersão da matriz com a carga. Pois há formação de grupos funcionais reativos ao longo do tubo. Entretanto, a cadeia de PP é apolar e a do NTC também, o que não justificaria a necessidade de funcionalizar tal material para realizar o processo de mistura. Sabe-se que o nanotubo de carbono apresenta o diâmetro em dimensão nano e comprimento do tubo em micrômetro, tal característica permite interações intensas entre os tubos de NTC, assim, a presença dos grupos funcionais reduzem o número de ligações entre as próprias cadeias do NTC, ou seja, aumenta a possibilidade do nanotubo interagir com a matriz. Para haver uma mistura ideal seria necessário realizar um segundo processo de funcionalização, no intuito de inserir grupos mais reativos com o NTC. Além disso, vale ressaltar que a adição de grupamento ácido no NTC propicia formação de defeitos ao longo da cadeia do material permitindo interações mecânicas. (NOSSA, 2011).

- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 24. Foi plotado o resultado para o MWNTC – COOH e o MWNTC. A banda verificada próxima a 1632 cm^{-1} indica a presença de interação $C = C$, o qual é típico da cadeia hexagonal presente em ambos os materiais. Já em 3443 cm^{-1} sugere vibrações características do grupamento $C - OH$. No material funcionalizado esta banda é mais intensa devido à funcionalização ácida. A banda em 1711 cm^{-1} indica estiramentos típicos da interação do tipo $C = O$, que é exclusiva do material funcionalizado. Em 2842 cm^{-1} até 2856 cm^{-1} podem indicar a presença de interação $C - H$. (LEBRÃO, 2013; SILVA, 2013).

Figura 24: Espectro FTIR comparativo do NTC.



Fonte: Próprio Autor

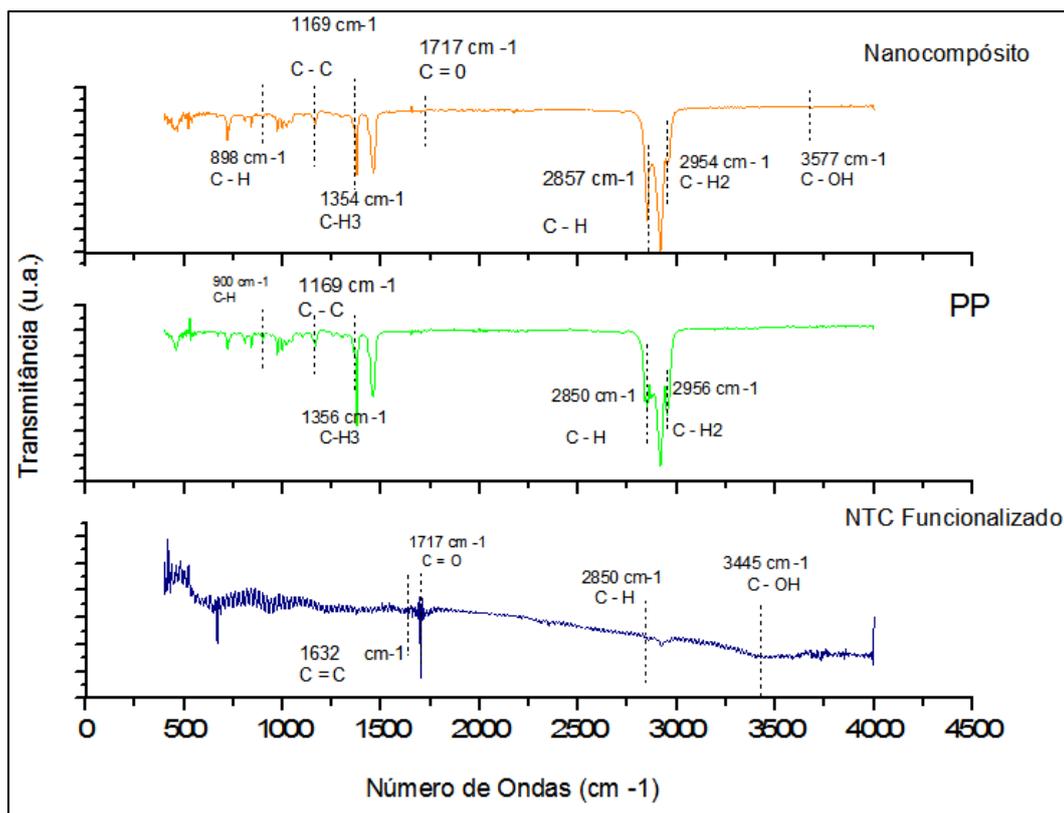
Na caracterização dos CNTs, a espectroscopia de infravermelho é utilizada para determinar impurezas remanescentes da síntese dos Nanotubos ou moléculas aderidas na superfície do mesmo (SANTOS, 2011), logo, no NTC funcionalizado esperava-se encontrar as interações do tipo C = O e OH. Assim, neste ensaio sugere a presença de grupamentos específicos do NTC funcionalizado, entretanto, os resultados não foram tão assertivos devido a interferências oriundas do equipamento.

6.2. Resultados da Caracterização do Polipropileno e do Nanocompósito.

- FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 25 para o nanocompósito, com MWNTC-COOH e para polipropileno.

Figura 25: Espectro FTIR comparativo do compósito com NTC e PP



Fonte: Próprio Autor

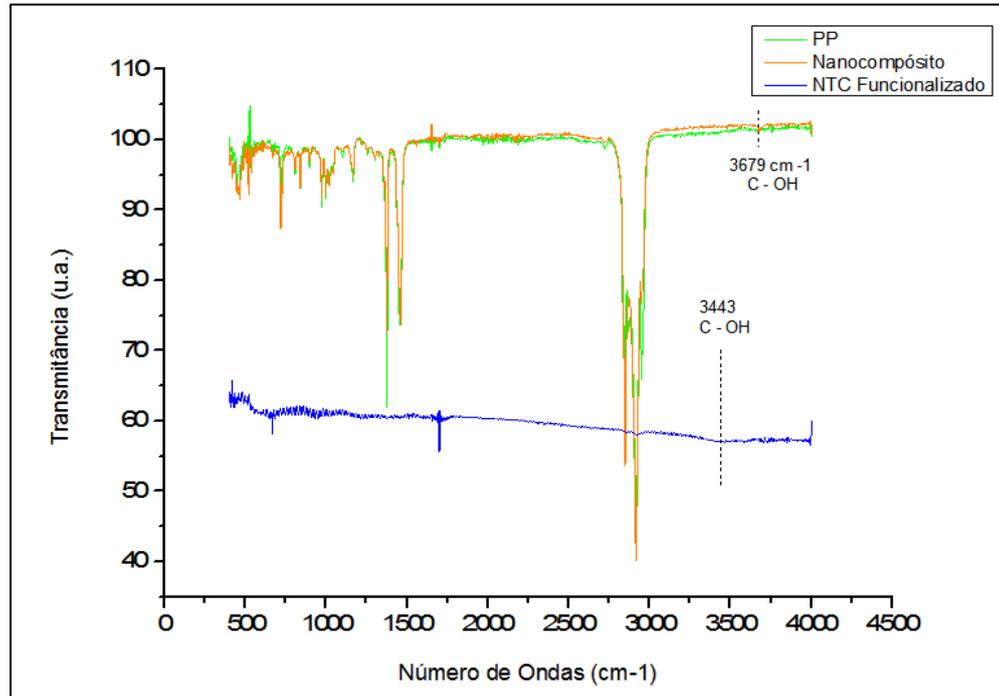
Na banda verificada próxima a 1632 cm^{-1} indica vibrações características da ligação $\text{C}=\text{C}$, o qual é típico da cadeia hexagonal presente no NTC, era esperado visualizar esta configuração no nanocompósito, entretanto, esta banda foi de baixa intensidade provavelmente devido ao fato de haver pouca concentração de CNT na região analisada. Já em 3445 cm^{-1} indica a presença da interação $\text{C}-\text{OH}$ no CNT com uma absorção mais intensa, quando comparado ao do nanocompósito. A banda em 1717 cm^{-1} sugere a presença da interação do tipo $\text{C}=\text{O}$, que é exclusiva da funcionalização. Em 2850 cm^{-1} até 2856 cm^{-1} podem indicar a presença de interação $\text{C}-\text{H}$. (LEBRÃO, 2013).

Os espectros do PP e do Nanocompósito obtiveram bandas das interações carbono com os grupos CH , CH_2 , CH_3 , e $\text{C}-\text{C}$ com os respectivos números de ondas 2857 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , 2954 cm^{-1} e 2956 cm^{-1} , 1354 cm^{-1} e 1356 cm^{-1} , 1169 cm^{-1} estes resultados sugerem as interações típicas do PP, segundo Carvalho (2006), como já era esperado.

A Figura 26 ilustra a semelhança das bandas do FTIR do PP com o nanocompósito, já que a matriz deste material é composta por PP. Além disso, nesta imagem é possível visualizar com mais precisão as bandas que sugerem as interações do tipo $\text{C}-\text{OH}$

características da oxidação no NTC.

Figura 26: Espectro comparativo entre PP, compósito e NTC funcionalizado.



Fonte: Próprio Autor

O presente ensaio permitiu visualizar curvas de FTIR para o PP e o nanocompósito muito parecidas devido ao fato da maior parte do material ser de matriz de polipropileno. Além disso, não foi possível ter assertividade da presença de grupamentos específicos do NTC funcionalizado no nanocompósito, uma vez que, a quantidade inserida de NTC é de 1%, ou seja, muito baixa para ser detectada pelo equipamento. Outro fator, que deve ser ressaltado é a interferência presente no equipamento, o que dificulta o processo de visualização das bandas específica do material.

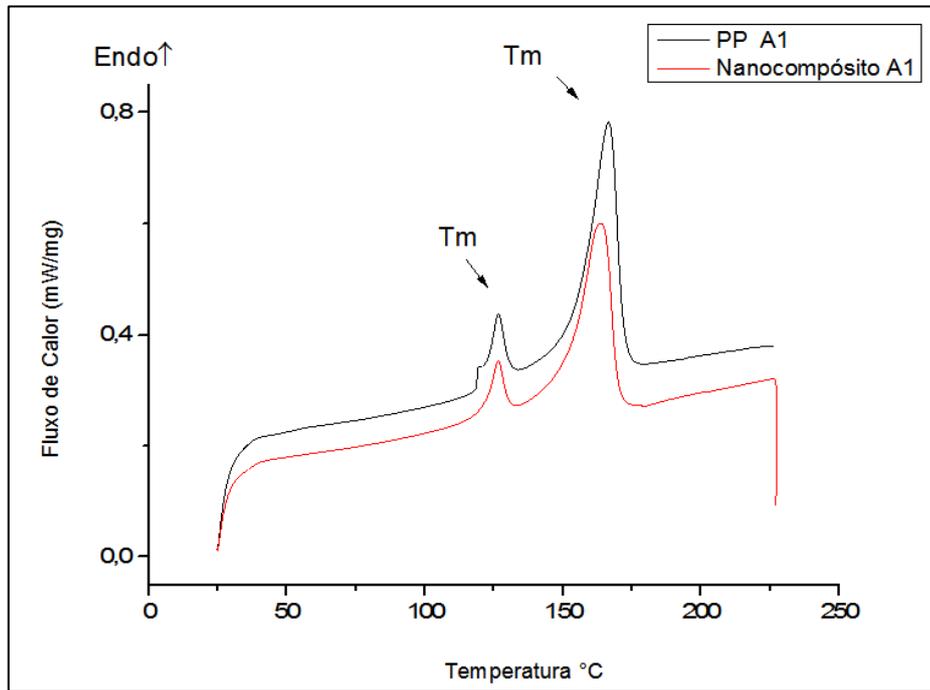
- DSC - Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial.

O resultado da comparação da primeira corrida realizada com o PP e o nanocompósito, no intuito de apagar qualquer tipo de história térmica destas amostras é mostrado na Figura 27.

Foram observados dois eventos endotérmicos com temperaturas de fusão distintas, o que sugere uma blenda, ou um copolímero em bloco ou possuir algum tipo de contaminação. De acordo com o Handbook para termoplástico, publicado no Metler Toledo, a blenda de PP

com PE apresenta T_m próximos a 127,4 °C e a 170 °C. As inserções de cadeias de etileno no PP permitem o aumento da absorção de impacto, reduz à rigidez, dureza e resistência à tração.

Figura 27 - DSC para primeiro aquecimento do PP e do compósito

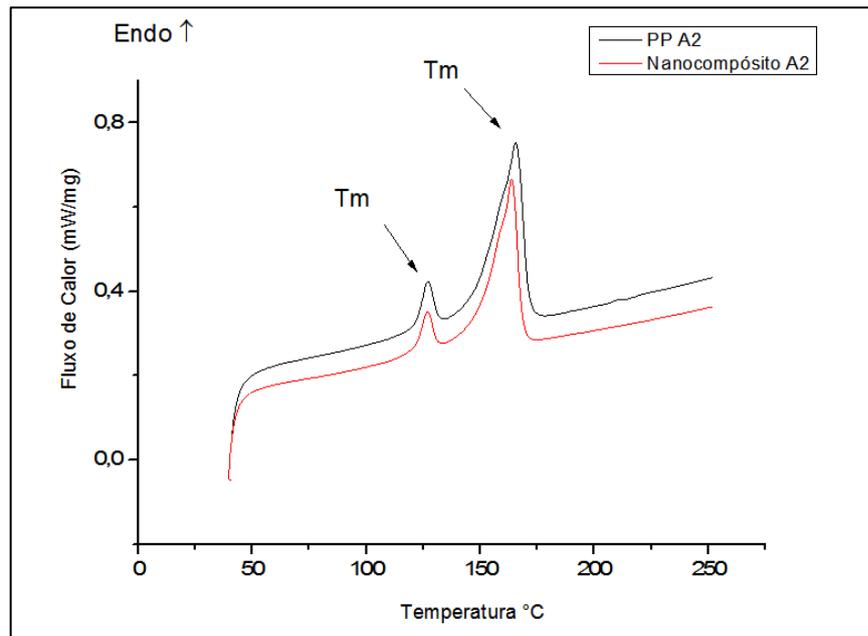


Fonte: Próprio Autor

Quando se compara o resultado do PP com o nanocompósito observa-se, que no primeiro apresenta um fluxo de calor superior do que do segundo, além disso, as temperaturas de fusão são ligeiramente superiores.

O resultado de DSC para o segundo aquecimento é mostrado na Figura 28.

Figura 28: DSC para segundo aquecimento do PP e do compósito



Fonte: Próprio Autor

Foram analisadas as temperaturas de fusão e o ΔH de fusão que é dado pela área abaixo do evento. O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a Equação 3 :

$$C = \frac{\Delta H \text{ de fusão}}{\Delta H \text{ de fusão do 100\% cristalino}} \times 100 \quad (3)$$

Foi adotado o valor de 209 J/g e o ΔH de fusão do PP 100% cristalino, já para o PE o valor foi de 140 J/g. Os valores são mostrados na Tabela 2 .

Tabela 2: Resultados do DSC para o segundo aquecimento.

Amostras	Temperatura de Fusão		ΔH de fusão		Cristalinidade (%)	
	PE	PP	PE	PP	PE	PP
PP copolímero	127,3 °C	165,66°C	4,39 J/g	38,6 J/g	3,10 %	18,5 %
Nanocompósito	126,68 °C	163,7°C	3,47 J/g	29,09 J/g	2,5 %	14 %

Fonte: Próprio Autor

Estes valores de temperatura sugerem a presença de cadeias de PE no PP. Estas interações podem ser blenda, copolímero em bloco ou até mesmo uma contaminação. Segundo Hongjun (1998), o copolímero em bloco de PP e PE possuem temperaturas características no primeiro pico de 130 °C e 162 °C para o segundo. Estes valores se aproximam dos resultados encontrados neste trabalho, o que confirma a mistura de PE no PP.

De acordo com o catálogo de especificações técnicas da Borealis, (Borealis Data Sheet), o material utilizado é um PP com taxas de elastômeros modificados para a aplicação em para-choques, o que sugere a presença de EPDM, ou seja, cadeias elastômericas formadas por etileno-propileno. No processo de injeção do PP é necessária uma alta fluidez, porém o aumento da fluidez reduz as propriedades de absorção de impacto. Dessa forma, com o objetivo de compensar o aumento da fluidez do PP é adicionada a borracha de EPDM, o que garante o aumento da absorção de impacto. Entretanto, o EPDM é um elastômero amorfo, não havendo picos de cristalização e fusão, o que induz acreditar na existência também de cadeias cristalinas de etileno ao longo do material. Em aplicações na indústria automobilística, que exigem absorção da energia de impacto, este material pode ser recomendado.

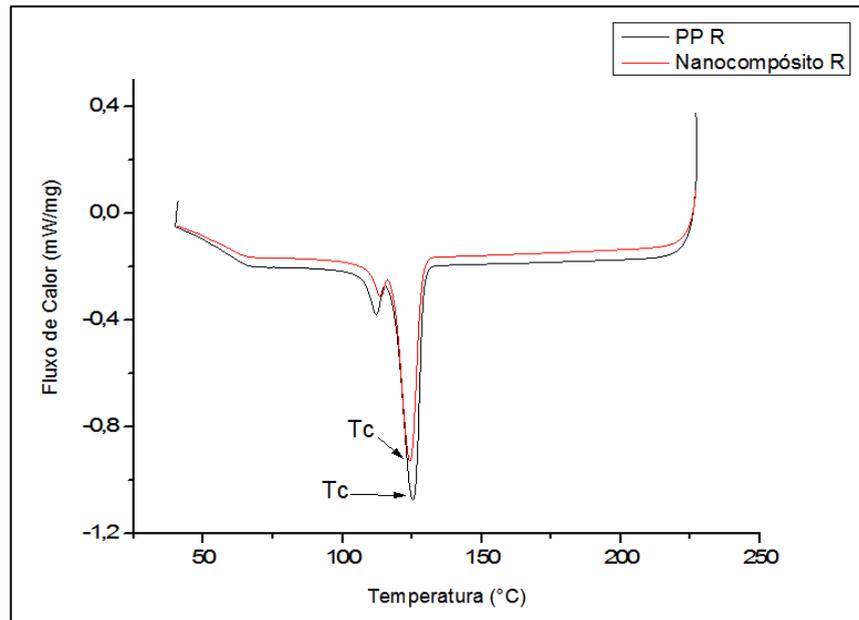
Observando a tabela o copolímero empregado apresenta uma baixa cristalinidade, segundo Langhans (2012), o PP permite um arranjo cristalino, entretanto, quando a cadeia polimérica não possui mobilidade suficiente para se adequar ao arranjo cristalino, assim como, se existem grupos laterais volumosos ou distribuídos de forma aleatória pela cadeia, a cristalização pode ser inibida ou dificultada. Dessa forma, a adição de EPDM de maneira aleatória ao longo da cadeia de PP sugere a redução da cristalinidade do material. Além disso, percebe-se uma pequena alteração da cristalinidade do nanocompósito, sugerindo que o NTC alterou o processo de nucleação e crescimento dos cristais. O grau de cristalinidade do PP e PE não há uma assertividade, pois para realizar um cálculo com maior confiabilidade é necessário saber a porcentagem de PE e PP presente na blenda ou no copolímero em bloco.

Os dados de resfriamento são mostrados na Figura 29. Foi possível encontrar a temperatura de cristalização de ambos os materiais. É mostrado na Tabela 3 temperatura de cristalização dos dois materiais analisados. Além disso, foi possível observar a cristalização características do PP e do PE.

Segundo Ferreira (2016), o grau de cristalinidade de um polímero está intimamente relacionado à taxa e temperatura de resfriamento durante o processamento do material. Durante a cristalização, com o resfriamento passando por T_m , as cadeias, que se encontram altamente aleatórias e emaranhadas no líquido viscoso, devem adquirir uma configuração ordenada. Para tanto, deve ser dado um tempo suficiente para que as cadeias se movam e se

alinhem.

Figura 29: DSC para resfriamento do PP e do composto



Fonte: Próprio Autor

Tabela 3: Temperatura de Cristalização.

Amostra	Tc PE	Tc PP
Copolímero de PP	112 °C	125 °C
Nanocomposito	113 °C	124 °C

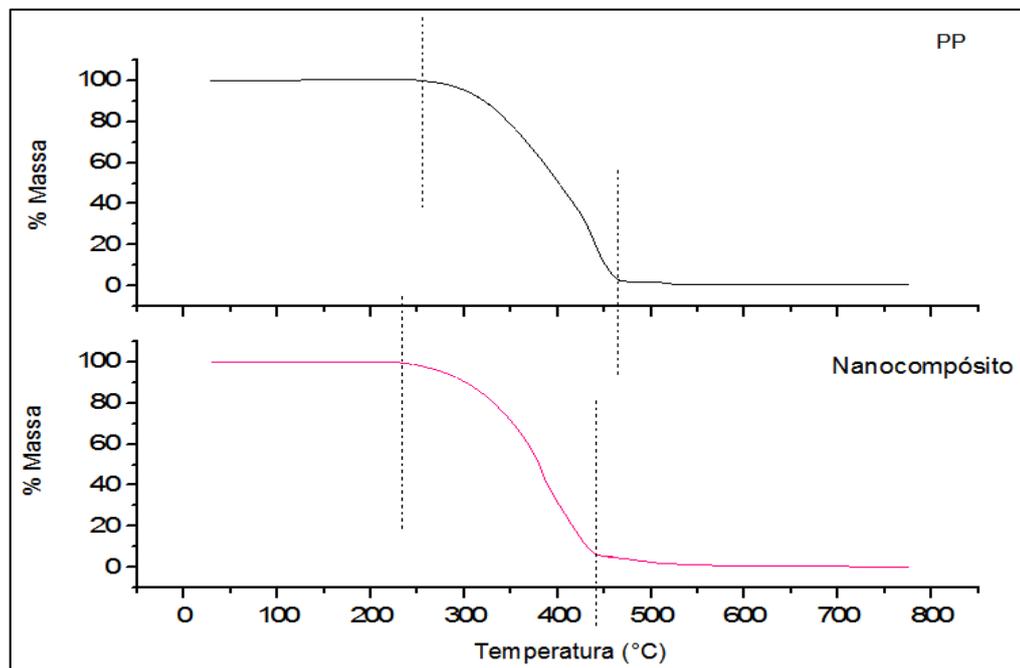
Fonte: Próprio Autor

A adição de 1 % de NTC funcionalizado, em PP, promoveu uma alteração muito pequena na cristalinidade do material. A tabela a seguir res

- Análise Termogravimétrica

A Tg do PP e do compósito é mostrada na Figura 30.

Figura 30: TG referente ao PP e o compósito.

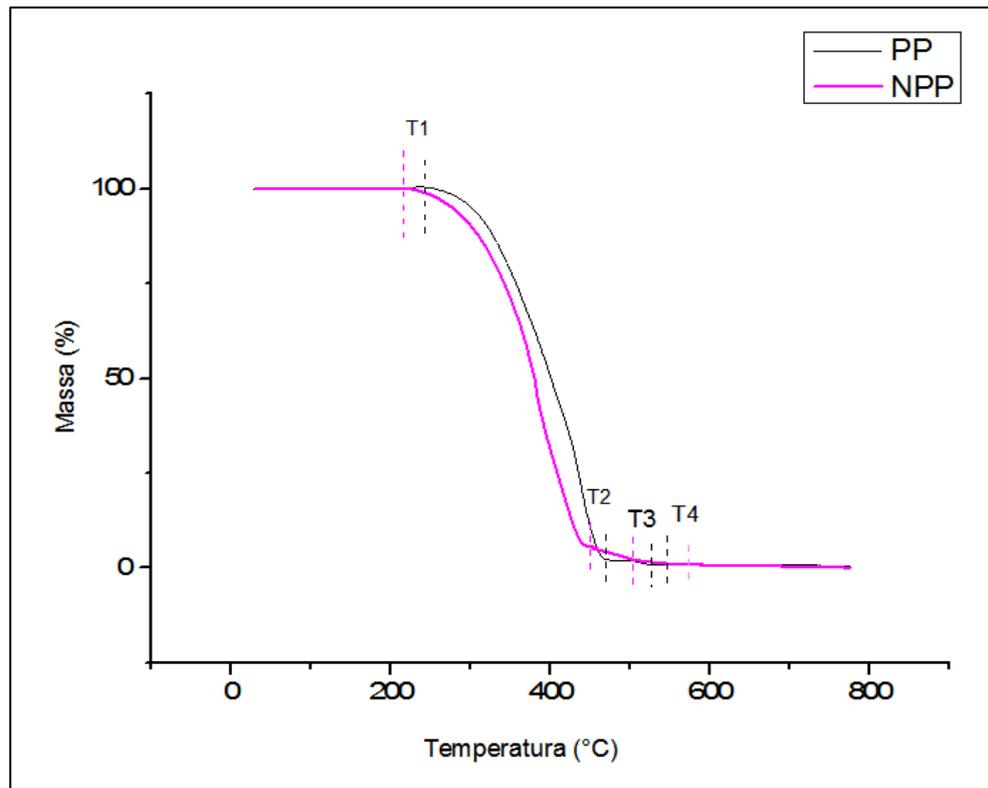


Fonte: Próprio Autor

Observou-se o aumento de perda de massa com o aumento da temperatura para as amostras que apresentaram grande similaridade. Para a primeira curva pode-se observar que o PP apresenta um comportamento estável até a temperatura de degradação térmica foi de aproximadamente 243 °C, já para a segunda foi de 215 °C. Dessa forma, observa-se uma alteração pouco significativa da mudança da estabilidade térmica do material devido à nanocarga.

A Figura 31 apresenta uma comparação entre as curvas de análise termogravimétrica do PP e do Nanocompósito. Foi realizado os cálculos de perda de massa para ambos os materiais. Onde foi delimitada as quatro regiões de alteração na curvatura da curva.

Figura 31: TG referente ao PP e o compósito



Fonte: Próprio Autor

Foram traçados 4 temperaturas que fazem a interseção de três alterações na curva. Em T1 tem-se a temperatura de degradação térmica para o copolímero de PP e do nanocompósito respectivamente, com valores de 215 °C e 243 °C. Houve uma perda de massa de 95 % no primeiro até alcançar a temperatura 400 °C. Para o compósito, a perda de massa foi de aproximadamente 97 %. Observa-se os picos entre T2 e T3 que apresentam uma perda de massa de 3% para ambas as amostras. Para o PP no pico T4 a porcentagem de perda de massa é zero. Já para o resultado referente ao nanocompósito, a partir do instante em que a curva atinge o patamar estável de perda de massa *versus* temperatura, aproximadamente à temperatura T4 de 569 °C, a porcentagem de massa indicada refere-se à carga inorgânica presente no compósito no valor de 1 %. É possível perceber que a temperatura de degradação da carga inorgânica é extremamente elevada, já que, até a temperatura máxima do ensaio (900°C), não se observou nenhuma curva referente à degradação do NTC. A Tabela 4 representa as temperaturas com as respectivas perdas de massa.

Tabela 4: Temperatura por % de massa degradada.

Amostra	Temperatura ° C	% Massa degradada	Temperatura ° C	% Massa degradada	Temperatura ° C	% Massa degradada
PP	214 - 472	97 %	472 - 527	99 %	527 - 546	100 %
NTC +PP	2 44 - 450	95 %	450 - 502	97 %	502 -569	99%

Fonte: Próprio Autor

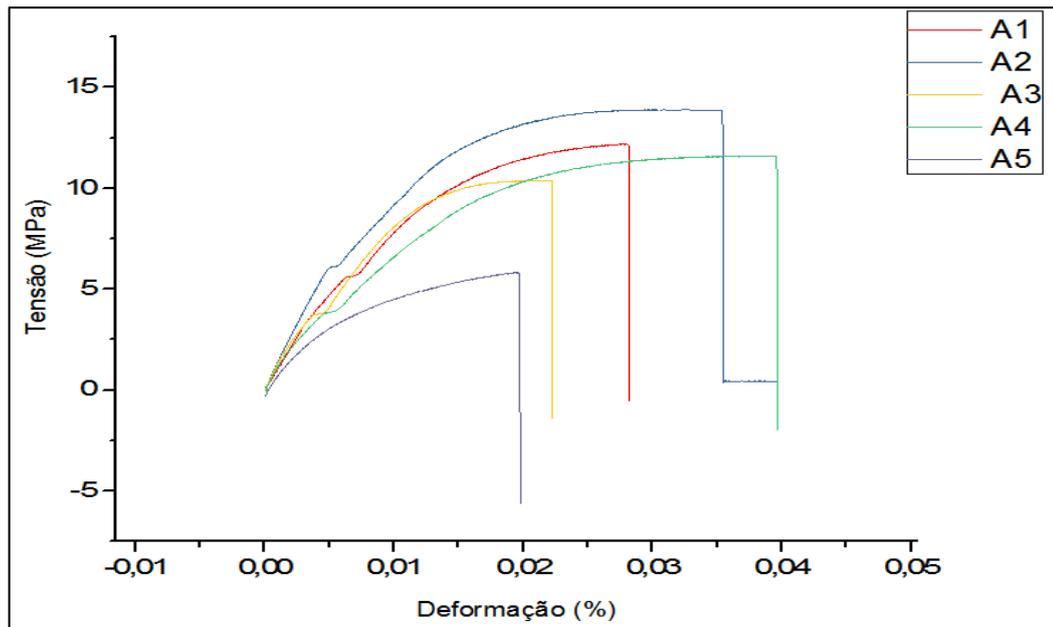
Jeong-Ho Ko (2010), acredita que a adição do NTC em uma dispersão considerável permite o aumento da estabilidade térmica do material, uma vez que se espera uma melhora nas temperaturas iniciais de decomposição do material. Pois, os NTCs atuam como isoladores e como transporte de massa, sendo assim uma barreira para os produtos voláteis gerados durante a decomposição. Entretanto, ao realizar a análise do nanocompósito houve uma redução da temperatura de degradação, sugerindo uma dispersão não eficiente, o que garante resultados inferiores ao esperado.

- Propriedade Mecânica

O resultado do ensaio de tração é mostrado na Figura 32. Foi possível coletar os dados de módulo elástico, tensão máxima, tensão na ruptura, deformação máxima e deformação na ruptura.

Todos os corpos de prova tiveram um comportamento muito semelhante entre eles. Apresentaram módulo de elasticidade de 749 MPa +/- 341 MPa, resistência a tração de 11 MPa +/- 3 MPa e alongamento de 2,7 % +/- 0,7 %. De acordo com, o catalogo técnico da Borealis, (Borealis Data Sheet), a resistência mecânica esperada para o copolímero de PP é de 18 MPa.

Figura 32: Gráfico de Tensão versus Deformação para o PP.



Fonte: Próprio Autor

A Tabela 5 contém os dados de propriedade mecânica para o PP, nos cinco corpos de prova analisados.

Tabela 5: Propriedades Mecânicas do PP

Amostra	Modulo Elástico. (MPa)	Resistência a Tração (MPa)	Deformação %
A1	950	12	2,8
A2	1239	14	2,9
A3	614	10	2,1
A4	556	12	3,7
A5	386	6	1,8
Média	749	11	2,7
Desvio Padrão	341	3	0,7

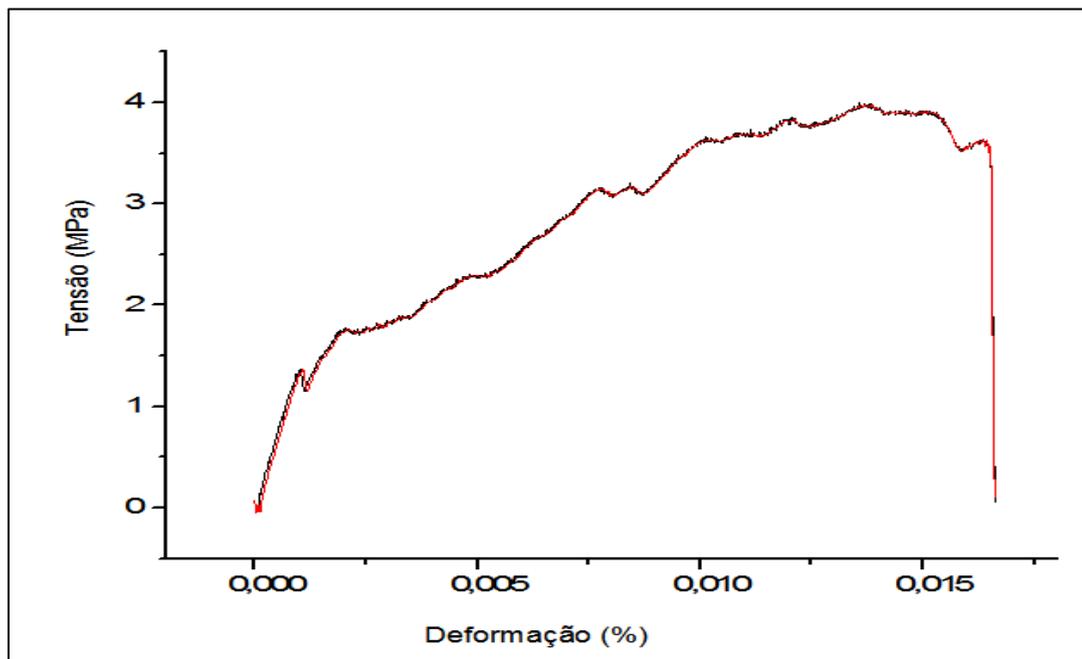
Fonte: Próprio Autor

Segundo Sandra (2006), a resistência a tração para o PP é de aproximadamente 27 MPa, e o modulo de elasticidade de 1015 MPa. Como foi possível observar, a resistência mecânica para o copolímero de PP das 5 amostras foi um valor inferior ao da revisão

bibliográfica, porém mais próximo do catálogo técnico da empresa fornecedora. A hipótese para essa diferença nos valores pode ser justificada devido à técnica de processamento utilizada para produção de corpos de prova, pois na prensa hidráulica há uma dificuldade controlar a taxa de resfriamento deste material, ou seja, quanto mais rápido for o resfriamento menor é a chance de o material cristalizar, o que garante propriedades de resistência mecânica inferiores.

A Figura 33 representa o gráfico de tensão versus deformação para o nanocompósito. O processo de fabricação dos corpos de prova foi por meio da técnica de processamento na prensa hidráulica. Porém, não foi possível produzir cinco corpos de prova, assim como, é exigido pela norma, uma vez que este material fraturou antes de realizar o ensaio de tração. A título de comparação foi ensaiado apenas um corpo de prova, que se manteve intacto para realização do ensaio.

Figura 33: Gráfico de Tensão Deformação para o compósito.



Fonte: Próprio Autor

O compósito apresentou módulo de elasticidade de 204 MPa, resistência a tração de 4 MPa e alongamento de 1,3 %.

A Tabela 6 contempla os valores de propriedade mecânica para esta amostra.

Tabela 6: Propriedades Mecânicas para o Nanompósito.

Amostra	Modulo Elástico. (MPa)	Resistência a Tração (MPa)	Deformação %
A1	204	4	1,3

Fonte: Próprio Autor

Previamente era esperado um aumento nas propriedades mecânicas sob tração, com a adição das nanocargas. Entretanto, para que este fato ocorra é necessário que haja uma dispersão eficiente, uma vez que, as nanocargas aglomeradas formam concentradores de tensão o que justifica uma redução abrupta de resistência mecânica. Quando os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) são submetidos a tensões elevadas, apenas a ultima camada possui a tendência a se romper. A existência de imperfeições na sua estrutura leva a redução do valor da resistência (Yakobson et al. 2001). Assim, pode-se afirmar que a dispersão realizada não foi a ideal, o que justifica a necessidade de buscar outros métodos de funcionalização ou de mistura da matriz com a carga. Pois, de acordo com Sales (2013) quando se compara as propriedades mecânicas do compósito de matriz polimérica e cargas de NTC com fibra de carbono, fibra de vidro e fibra aramida há uma melhora muito expressiva no primeiro.

- Mistura do Nanocompósito (Melt Blend)

Foram executados dois processos de mistura utilizando o equipamento que esta em etapa de patenteamento. Na primeira mistura os resultados foram desconsiderados, uma vez que não foi possível controlar de maneira eficiente a temperatura do material, dessa forma, observou-se o processo de degradação do mesmo. Já no segundo processo de mistura obteve resultados melhores com uma coloração mais homogênea, entretanto, foi possível observar sem uso de microscópio aglomerados de NTC no material, o que garante não haver uma dispersão eficiente. Além disso, os ensaios realizados comprovaram que não houve um aumento de propriedade como era esperado.

7. CONCLUSÃO.

Era esperado, neste experimento, a realização de um processo de mistura adequado, que permitisse o aumento da taxa de dispersão do material e conseqüentemente um ganho de propriedades mecânicas e térmicas. Dessa forma, acredita-se que a matriz de PP reforçada com NTC ainda seja uma opção de substituição dos materiais metálicos ou dos polímeros de engenharia, para a indústria automobilística, desde que devidamente processados.

No ensaio de FTIR foi possível visualizar, as banda característicos, que sugerem as interações para o nanotubo funcionalizado. Com o ensaio comparativo de dispersão em ácido fórmico, no NTC puro e no NTC funcionalizado também foi possível confirmar a presença de grupos de COOH no NTC. A presença de interações do tipo COOH induzem o aumento da eficiência da dispersão da matriz com a carga. Pois há formação de grupos funcionais reativos ao longo do tubo. Entretanto, a cadeia de PP é apolar e a do NTC também, o que não justificaria a necessidade de funcionalizar tal material para realizar o processo de mistura.

O ensaio de DSC na matriz de PP sugere que o material pode ser uma blenda ou um copolímero em bloco. De acordo com os resultados, acredita-se que este material corresponde a um copolímero de PP com EPDM e etileno cristalino ao longo da cadeia. A adição de elastômero no PP tem o objetivo de manter um material com alta fluidez e alta capacidade de absorção de impacto, o que viabiliza sua utilização nas partes externas e internas do veículo. Além disso, o ensaio permitiu constatar abaixo cristalinidade do PP e do Nanocompósito. Já na análise de perda de massa observou-se a curva do nanocompósito muito similar à da matriz de PP.

Previamente era esperado um aumento nas propriedades mecânicas sob tração, com a adição das nanocargas. Entretanto, para que este fato ocorra é necessário que haja uma dispersão eficiente, uma vez que, as nanocargas aglomeradas formam concentradores de tensão o que justifica uma redução abrupta de resistência mecânica.

Conclui-se que não obtivemos resultados para o ganho de propriedade. Dessa forma, para alcançar o aumento de propriedade do PP com a adição do NTC funcionalizado será necessário propor novas rotas ou ajustes na mistura e outras metodologias de dispersão do material, uma vez que esta não obteve eficácia comprovada. Portanto, partir do momento que alcançarem dispersões eficientes o cenário dos materiais empregados na indústria automobilística irão sofrer alterações positivas.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.

A nanotecnologia já tem alcançado um grande espaço dentro da indústria automobilística, sendo assim, esta linha de pesquisa um potencial conceito de inovação. Dessa forma, para os próximos trabalhos deve-se realizar uma análise mais profunda sobre o copolímero de PP com PE, no intuito de identificar as propriedades deste material, uma vez que esta investigação facilita propor cargas mais eficientes para o ganho de propriedade do nanocompósito. Além disso, devem-se buscar outras rotas de funcionalização para o NTC, tais como TiO₂, CF₃, dodecilamina, ou até mesmo, tentar a mistura entre o NTC puro e a matriz de PP.

Devem-se também realizar ensaio comparativo entre a mistura feita no Haake e a desenvolvida no equipamento, o qual esta sendo patenteado, no intuito de verificar qual dos dois processamentos há uma dispersão mais eficiente. Além disso, é fundamental que novos parâmetros sejam investigados no equipamento, que esta em processo de patente até alcançar uma dispersão ideal, ou seja, propriedades alavancadas para este nanocompósito.

9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.

ABREU, F.O.M., FORTE, M.M.C., LIBERMAN, S. A. Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas de Polipropileno com TPES. **Polímeros: Ciência Tecnologia**, vol. 16, nº 1, p. 71-78, 2006.

ANTONUCCI, HSIAO, ADAVANI, KOSHIO, A. **Uma Maneira Simples de Reagir Quimicamente Nanotubo de Carbono de Paredes Simples Com Materiais Orgânicos Usando Ultrasonificação**. Nano Letters.V1 , n7, p 361-367,2003.

ARAUJO, Rogério Gomes. **Compósitos PVC / Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização de Propriedades Elétricas, Térmicas e Mecânicas**. 2010. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

ASTM INTERNATINOL. **D638 - 14**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. United States: Copyright, 2000.

BARTOLOMEI, Suellen Signer. **Estudo de Nanocompósitos Formados Por PLA e Nanopartículas de Celulose**. 2016. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalurgica e de Materiais, Engenharia Metalurgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

CASTRO, Vinícius et al. **Tailored Degree of Functionalization and Length Preservation of Multiwalled Carbon Nanotubes by an Optimized Acid Treatment Process**. Journal Of The Brazilian Chemical Society, [s.l.], v. 00, n. 00, p.1-9, 2016. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20160274>.

CHAWLA, Krishan K. **Composite Materials**. New York: Springer-verlag, 2012.

CHEN, H.b.; KARGER-KOCSISB, J.. Fracture toughness of a- and b-phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers H.B. **Elsevier**, HonKong, v. 00, n. 00, p.6505-6514, ago. 2002.

Chen, Q.; Xi, Y.; Bin, Y.; Matsuo, M. J. Polym. Sci. Part B:Polym. Phys. 2008, 46, 359–369

DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D.,SIOKOU, A., KALLITSIS, I., GALIOTIS, C. **Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes**, *Carbon*,

v. 46, p. 833-840, 2008.

DRESSELHAUS, M, S. et al. **Raman spectroscopy of carbon nanotubes**. Physics Reports-Review Section of Physics Letters [S.l.], v. 409, n. 2, p. 47-99, Mar 2005.

FERMINO, Danilo Marin. **Propriedades Mecanicas e Termicas de Nanocompositos**

FERREIRA, Thaysa Rodrigues Mendes. **DESENVOLVIMENTO DE UM COMPÓSITO DE POLIAMIDA 6 REFORÇADA COM MICROESFERA OCA DE VIDRO E FIBRA DE VIDRO PARA COMPONENTES AUTOMOTIVOS**. 2016. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Engenharia de Materiais, Cefet-mg, Belo Horizonte, 2016.

HEMAIS, Carlos A.. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Polímeros Ciências e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 2, p.107-114, set. 2003. Disponível em: <<http://revistapolimeros.org.br/search/search?q=Hemais, Carlos A.&yt0;x=0&yt0;y=0>>. Acesso em: 07 ago. 2016.

Híbridos de Polipropileno com Adição de Argila e Celulose Proveniente de Papel Descartado. 2015. 114 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

[Http://www.borealisgroup.com/GlobalPolyolefinsEngineering%20ApplicationsAutomotiveExteriorAutomotive-exterior-solutions-optimised-performance-and-surface-aesthetics.pdf](http://www.borealisgroup.com/GlobalPolyolefinsEngineering%20ApplicationsAutomotiveExteriorAutomotive-exterior-solutions-optimised-performance-and-surface-aesthetics.pdf). <Acesso em 02/12/2016>.

IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon**. *Nature*, v. 354, p. 56-58, 1991.

KIM, B.W., NAIRN, J.A., **Observations of Fiber Fracture and Interfacial Debonding Phenomena Using The Fragmentation Test in Single Fiber Composites**, *Journal Composite Materials*, V. 36, n. 15, p 1825 – 1857, 2002.

LEBRÃO, Guilherme Wolf. **ROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO POLIMÉRICO OBTIDO COM NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO**. 2013. 97 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013

LEAVERSUCH, Robert. **Nanocomposites Broaden Roles in Automotive, Barrier Packaging**. 2001. Disponível em: <<http://www.ptonline.com/articles/nanocomposites-broaden-roles-in-automotive-barrier-packaging>>. Acesso em: 11 out. 2016

LEE, Y., Park, C., and Sain, M., **Strategies for intercalation and Exfoliation of PP/ Clay Nanocomposites**, SAE Technical Paper, 2006.

MAJUMDAR S. K. **Composite Manufacturing - Materials, Product, and Process Engineering**. Florida: CRC Press, 2002.

MARIA LUISA CAMPOS MACHADO LEAL (Brasília). Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (abdi). **Estudo Prospectivo da Nanotecnologia**. 2010. Disponível em: <[http://www.abdi.com.br/Estudo/Estudo Prospectivo de Nanotecnologia.pdf](http://www.abdi.com.br/Estudo/Estudo%20Prospectivo%20de%20Nanotecnologia.pdf)>. Acesso em: 22 ago. 2015.

MIGUEL, José Jorge Pimentel. **Estudo Comparativo das Propriedades Térmicas e Mecânicas do Polipropileno Reforçado com Óxido de Zinco, Carbonato de Cálcio e Talco**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec, Salvador, 2010.

MOLDED FIBER GLASS COMPANY (Ed.). **Automotive and Recreational Vehicle Parts**. Disponível em: <<http://www.moldedfiberglass.com/materials/phenolic-resins>>. Acesso em: 08 ago. 2016.

MOREIRA, Anabela Mendes. **Materiais Compósitos**. 2009. 12 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Civil, Materiais de Construção, Instituto Politecnico de Tomar, Tomar, 2009.

NOSSA, Tamires de Souza. **Estudo Comparativo das Tensões na Interface de Compósito de Resina Epóxi Reforçado com Fibra de Carbono Aramida e Vidro**. 2011. 98 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

ODOM, T. W. et al. **Structure and electronic properties of carbon nanotubes**. Journal of Physical Chemistry B [S.l.], v. 104, n. 13, p. 2794- 2809, 2000.

PATEL, Vivek; MAHAJAN, Yashwant. **Polymer nanocomposites drive opportunities in the**

automotive sector Read more: Polymer nanocomposites drive opportunities in the automotive sector. 2012. Disponível em: <<http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23934.php>>. Acesso em: 11 nov. 2016.

PASQUINI, Nello. **Polypropylene Handbook**, 2ed. Munich Editora Carl Hanser Verlag, 2005
PETRY, André. **Mercado Brasileiro de Polipropileno com Ênfase no Setor Automobilístico.** 2011. 35 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SALES, Ricardo José Ferreira. **Materiais Compósitos Reforçados com Nanotubos de Carbono.** 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Militar, Academia Militar, Lisboa, 2013.

SANTOS, Joyce Cristina da Cruz. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos PVA/Nanotubos de Carbono para Potencial Aplicação Biomédica.** 2011. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SILVA, Aline Bruna. **SISTEMAS NANOESTRUTURADOS CONDUTORES BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES E MANTAS ELETROFIADAS CONDUTORAS.** 2013. 261 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

SILVA, E.E. **Síntese e Aplicação de Nanotubos de Carbono em Biotecnologia.** Belo Horizonte. Departamento de Física da UFMG, 2007. 198p. (Tese, Doutorado em Física).

SMITH, B., WEPASNICK, K., SCHROTE, K. E., BERTELE, A. R., BALL, W., O'MELIA, C., FAIRBROTHER, H. **Colloidal properties of aqueous suspensions of acid-treated, multi-walled carbon nanotubes,** Environmental Science & Technology, v.43, n. 3, p. 819-825, 2009

SOUZA FILHO, Antônio Gomes de; FAGAN, Solange Binotto. **FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO.** Química Nova, Belo Horizonte, v. 30, n. 7, p.1695-1703, set. 2007.

YAKOBSON, B., AVOURIS, P., **Mechanical Properties of Carbon Nanotubes**, Ed, Springer Berlin / Heidelberg. pág. 287-327, 2001.

YOON, J., OH, S., KIM, M., **Polymer**, 39 (12), 1998, p.2479-2487

ZARBIN, Aldo J. G.. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 6, p.1469-1479, dez. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000600016>

ZHANG, G. et al. **Carbon Nanotubes reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding. Macromolecules** [S.l.], v. 37, p. 256-259, 2004.

ZHANG, K. et al. **Sonochemical Preparation of Polymer Nanocomposites. Molecules** [S.l.], v. 14, n. 6, p. 2095-2110, Jun 2009.