

Avaliação dos métodos de obtenção e propriedades de nanocompósitos de polímeros com nanotubos de carbono – uma revisão¹

Evaluation of obtaining methods and properties of polymer nanocomposites with carbon nanotubes – a review

Ana Carolina Leal Monteiro²
Marina Ottmann Boff³
Maria Angélica Thiele Fracassi⁴
Maria Inês Fuhr⁵

Resumo

Existem diversos meios de se obter um nanocompósito com muitas variáveis para serem analisadas. Por conta disso, viu-se como uma necessidade fazer uma revisão bibliográfica sobre a produção de nanocompósitos, envolvendo matrizes poliméricas e nanotubos de carbono. O objetivo deste artigo é reunir os principais métodos, apontando pontos indispensáveis na produção dos nanocompósitos. Ademais, foram analisadas possíveis falhas nas metodologias que prejudicaram o resultado final. Este estudo foi baseado em artigos científicos, dissertações e periódicos, encontrados nas plataformas ScienceDirect, Scielo e Google Scholar. Os polímeros analisados foram o Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), Polietileno de alta densidade (PEAD) e o Polipropileno (PP). A partir dessa revisão bibliográfica, verificou-se a importância do controle de algumas variáveis, como temperatura e quantidade de nanomaterial adicionado à matriz. Como projeções futuras, têm-se a necessidade da comprovação prática, produzindo os nanocompósitos poliméricos estudados e comparando-os de forma padronizada.

Palavras-chave: polímeros, nanocompósitos, nanotubos de carbono.

Abstract

There are several methods of obtaining nanocomposites with several variables to be analyzed. Taking these aspects into account, it was seen as a need to make a bibliographic review about the production of nanocomposites, involving accessible polymer matrices and carbon nanotubes. The aim of this paper is to gather the main methods, pointing to the indispensable aspects in the production of nanocomposites. Furthermore, there were analyzed possible failures in the methodologies that affected the outcome. The study was based on scientific articles, thesis and journals found on ScienceDirect, Scielo and Google Scholar. The analyzed polymers were Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), high-density polyethylene (HDPE) and Polypropylene (PP). From this bibliographic review, it was possible to observe that it is important to control some variables, such as temperature and quantity of nanomaterial added to the matrices. As further investigations, there is the need of practical evidence, producing the studied polymer nanocomposites, comparing them in a standardized way.

Keywords: polymers; nanocomposites; carbon nanotubes.

1 Trabalho de conclusão apresentado ao curso Técnico de Química da Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha (FETLSVC), Novo Hamburgo, RS, Brasil, sob orientação da Profa. Maria Angélica Thiele Fracassi e coorientação de Maria Inês Fuhr.

2 Estudante do curso Técnico de Química FETLSVC. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3391-1367>. E-mail: alealmonteiro@gmail.com

3 Estudante do curso Técnico de Química FETLSVC. ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3394-9231>. E-mail: boff.marina@yahoo.com.br

4 Mestre em Microbiologia Agrícola e do Meio Ambiente pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, licenciada em Ciências Biológicas pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, RS. Professora na FETLSVC. ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1729-6509>. E-mail: angelica@liberato.com.br

5 Mestre em Neuromarketing pela Florida Christian University, Orlando, FL, EUA, graduada em Química Industrial pela UFRGS. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3940-0250>. E-mail: leiter.consultoria@gmail.com



1 Introdução

A nanotecnologia é uma ciência relativamente recente, descoberta por Richard Feynman em 1959, que permite manipular os átomos em escala nanométrica e produzir compósitos com nanopartículas (PERCÍLIA, 2020). Atualmente, a nanotecnologia é uma das precursoras da Quarta Revolução Industrial (BOETTCHER, 2015). Essa revolução é um processo histórico contemporâneo que diz respeito ao avanço tecnológico e científico, caracterizado por ondas de descobertas nas diversas áreas de conhecimento de forma rápida e simultânea (SCHWAB, 2019, p. 19). De acordo com Melo e Pimenta (2004), esta área da ciência, mesmo que recente, assume um potencial colossal, devido a sua capacidade de modificação nas propriedades dos materiais, uma vez que esses, quando na escala nanométrica, possuem características específicas que divergem daquelas do seu tamanho original.

As novas aplicações estão associadas a vários tipos diferentes de nanomateriais, tais como: as nanopartículas, nanocompósitos, nanocristais, estruturas baseadas em carbono (nanotubos de carbono, grafeno, pontos quânticos e nanofibras), micelas poliméricas, etc. (FECHINI, 2020). Ademais, segundo o autor, nanomateriais têm chamado atenção da comunidade científica, devido a propriedades que só podem ser atingidas, quando determinados materiais estão na escala nanométrica, tais como: o grafeno, os nanotubos, os nanodiamante, a platina, o dióxido de titânio, o ouro, a prata, o cobre, os nanobastões de hidroxapatita e as nanopartículas de poli(alquil-cianoacrilato) (PACA). Nos nanocompósitos, assim como os compósitos tradicionais, um dos componentes será a matriz, e o outro se encontrará disperso nela. O diferencial, nesse caso, é o fato de que um dos componentes deverá estar em dimensões nanométricas. Além disso, outro fator que diferencia os nanocompósitos é que “[...] eles propiciam a melhora de diversas propriedades, como o aumento da estabilidade térmica, da estabilidade dimensional e da rigidez, a redução da inflamabilidade e da permeabilidade a gases e a água e o aumento da tensão de ruptura e módulo de elasticidade [...]” (ÁVILA, 2014), ao contrário dos compósitos tradicionais que melhoram apenas o aumento das propriedades mecânicas. Por necessitarem de uma menor quantidade de carga, muitas vezes, o processo se torna mais barato que a produção dos compósitos tradicionais.

Dentro dos nanocompósitos, um dos materiais que mais se destacam são os nanotubos de carbono.

Os NTCs (Nanotubos de Carbono) são materiais, relativamente novos, praticamente do século XXI, de resistência incomparável aos demais. Os nanotubos de carbono (NTCs) são nanoestruturas que se formam, “a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno em seu próprio eixo, formando estruturas cilíndricas (tubulares), com diâmetros na faixa dos nanômetros (nanotubos) e comprimentos que variam de alguns micrometros até vários centímetros”. (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). O material usualmente tem uma faixa de diâmetro de poucos ângstrons a dezenas de nanômetros e podem ter comprimento, acima de vários centímetros (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004). Segundo Sales (2013), os NTCs têm grande potencial na produção de nanocompósitos, já que esses possuem uma “extraordinária resistência, não comparável com a de qualquer outro material, atualmente conhecido, confere a esse material uma elevada potencialidade nos mais diversos domínios da Engenharia”. Conforme Souza Filho e Fagan (2007), o material pode ser classificado quanto às camadas, visto que podem ser de multicamadas ou de camada simples. Uma vez que, durante a realização de uma pesquisa, a escolha entre um dos tipos de NTCs altera o resultado final, o presente estudo explorou nanocompósitos, produzidos com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, funcionalizados ou não. A escolha se baseou naquele mais presente na literatura.

Quando os nanotubos de carbono são utilizados para formar nanocompósitos de matriz polimérica, o produto final apresenta maior rigidez, tenacidade, bem como elevada resistência ao choque térmico (SALES, 2013). Os polímeros são uma alternativa, para a produção de nanocompósitos e foram descobertos no início do século XX. Antes disso, eles eram considerados colóides. Entretanto, esses novos compostos apresentaram repetições de pequenas unidades e, por isso, ganharam a denominação de polímeros – do grego “muitas partes” (MANO, 1991). Devido às alterações que ocorrem na matriz polimérica de nanocompósitos, muitas pesquisas investigam possíveis associações de nanopartículas em polímeros. De acordo com Barros-Timmons, Esteves e Trindade (2004), isso ocorre porque as nanopartículas possuem uma área de superfície elevada que permite a existência de interações químicas entre as cargas e o polímero. Como citado anteriormente, muitas pesquisas são desenvolvidas nessa área, apresentando diversas metodologias e resultados divergentes. Por conta disso, a presente revisão de literatura buscou encontrar nanocompósitos de matrizes poliméricas acessíveis com

propriedades mecânicas interessantes. Ademais, foram analisados diferentes métodos de obtenção e sua relação com as propriedades finais dos materiais. Para cada método de obtenção, buscou-se encontrar pelo menos dois artigos, a fim de comparar os resultados e destacar os pontos indispensáveis para a produção de nanocompósitos, contendo nanotubos de carbono.

Os polímeros escolhidos, para a elaboração dessa revisão bibliográfica foram: Polietileno de Alta Densidade (PEAD); Polipropileno (PP) e Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). A escolha foi feita em função de que eles são economicamente viáveis para uma possível produção em larga escala. O Polipropileno (PP) é um dos polímeros mais conhecidos e utilizados pelas indústrias atualmente. Esse polímero é um termoplástico convencional (*commodity*) que pode ser classificado como poliolefina, pois é um “polímero originário de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado, contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa” (CANEVAROLO JR., 2002, p. 104). De acordo com Petry (2011), o PP possui uma grande resistência à ruptura por flexão e fadiga, podendo melhorar suas propriedades mecânicas quando associados a reforços de fibras de vidro ou em grades especiais modificadas com borrachas. Assim como o PP, o Polietileno (PE) é um material acessível de baixo valor econômico e, por conta disso, é um dos plásticos mais utilizados na indústria (SANTOS, 2017). Esse polímero pode ser linear ou ramificado, além de possuir classificações, de acordo com a sua densidade: Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); Polietileno de Alta Densidade (PEAD); Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD); Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM); Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD) (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). O Polietileno pesquisado é o PEAD, pois é o tipo de polietileno mais utilizado nas produções de nanocompósitos, de acordo com o que foi observado nas pesquisas realizadas. O PEAD é um polímero de alta cristalinidade, alto ponto de fusão (comparado aos outros tipos de Polietileno), de baixa reatividade química, insolúvel à temperatura ambiente em todos os solventes conhecidos; relativamente resistente a altas temperaturas e é utilizado em diversas áreas da indústria dos plásticos (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). O ABS, segundo Lima (2018, p. 16), “(...) é um copolímero obtido, através da polimerização da acrilonitrila e do estireno na presença do polibutadieno”. Apesar de apresentar baixa resistência a solventes, quando comparado a outros plásticos, ele é muito conhecido

pelos suas consideráveis propriedades mecânicas em temperaturas baixas, pelo seu fácil processamento e suas aplicações em diversas áreas da indústria (LEE; KUO; CHANG, 1994).

2 Materiais e métodos

A presente revisão bibliográfica consistiu em realizar pesquisas nas plataformas Scielo, Science Direct e Scholar Google, utilizando as palavras-chaves: “nanocompósito”, “nanotubos”, “Polietileno”, “Polietileno de alta densidade”, “Acrilonitrilo-butadieno-estireno” e “Polipropileno”. Utilizou-se também, as siglas referentes ao nome de cada polímero, ou seja, PE/PEAD, ABS e PP, respectivamente. É importante salientar que, na plataforma do Science Direct, por conta de ser baseada no idioma de língua inglesa, foram utilizadas as palavras traduzidas para o inglês. Enfim, destaca-se que o outro filtro utilizado foi o ano da pesquisa que, no caso do ABS, envolveu o período de 2014 a 2020. Para o PP e o PE, o limite de data foi entre 2010 e 2020, pois muitas pesquisas relevantes foram realizadas sobre ambos polímeros na primeira década do século atual. Além disso, foram selecionados os artigos que tinham como alvo de pesquisa a engenharia de materiais e testes de propriedades em comum, para que pudessem ser comparados entre si.

Conforme retratado anteriormente, foram pesquisados artigos de nanocompósitos de NTCs com a utilização do PEAD, PP e ABS como matrizes poliméricas. E ainda, foram verificadas as propriedades adquiridas e os métodos de obtenção. Os artigos encontrados, para cada polímero, foram escolhidos, baseando-se no propósito de existirem métodos de obtenção divergentes para serem comparados entre si. As metodologias de obtenção foram os métodos: por fusão, por solvente e por polimerização *in situ*, dado que são os principais pesquisados para a fabricação de nanocompósitos. Para cada obtenção, buscou-se encontrar pelo menos dois artigos, a fim de comparar os resultados e destacar os pontos indispensáveis para os meios de produção do nanocompósito.

3 Nanotubos de Carbono (NTCs) e nanocompósitos

A nanotecnologia é capaz de aprimorar o desempenho e a vida útil dos produtos que a possuem (KAMARULZAMAN *et al.*, 2020). Os polímeros são um dos materiais mais utilizados para a produção de nanocompósitos, pois muitos já possuem propriedades físicas, mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas e ópticas interessantes. Com a adição de nanomateriais, pode-se obter um aprimoramento dessas

propriedades (BHATTACHARYYA *et al.*, 2003). Ainda de acordo com o mesmo autor, é importante ressaltar que se deve desenvolver formulações práticas e econômicas, para o desenvolvimento de nanocompósitos sustentáveis e funcionais. Isso porque os compósitos são um interessante material de estudo, já que, através das combinações de dois ou mais materiais de base, são obtidas propriedades relevantes que não se apresentam nos componentes individuais. Para a criação de um nanocompósito, é necessário que um dos componentes esteja em escala nano. Eles são produzidos com diversas finalidades, como “(...) a criação de materiais mais resistentes e leves, plásticos que atrasam o avanço do fogo ou materiais que não risquem facilmente” (SALES, 2013, p. 6).

Nanotubos de carbono são estruturas nanométricas da ordem dos 10 nm (TOMA, 2004), reconhecidas como o material de maior resistência atualmente. Eles foram descobertos em 1991, quando o cientista japonês Sumio Iijima obteve fibras de carbono sintetizadas, em escala nanométrica, pela técnica de descarga em arco. Através da microscopia de transmissão eletrônica (MET), o cientista observou estruturas de morfologia tubular de diâmetros nanométricos, em que as paredes eram formadas por camadas de grafite enroladas (SALES, 2013). Segundo Ribeiro (2013), estruturalmente, os nanotubos são arranjos hexagonais de átomos de carbono que sofrem hibridização sp^2 , enrolados em forma de tubo de carbono e podem ser divididos em:

- Nanotubos de Carbono de Parede Simples (SWCNTs – *Single-Walled Carbon Nanotubes*): uma única folha de grafeno, enrolada sobre si mesma, formando uma estrutura cilíndrica. Apresentam características físicas de sólidos e, portanto, podem ser considerados como cristais e não como espécies moleculares;
- Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNTs – *Multi-Walled Carbon Nanotubes*): constituídos por duas ou mais camadas de nanotubos concêntricos, estabilizados, através das forças de Van Der Waals.

Os nanotubos de carbono são majoritariamente insolúveis na maioria dos líquidos -como a água e resinas poliméricas - e em quase todos os solventes. Para facilitar a dispersão dos NTCs em líquidos, tem-se como alternativa a funcionalização ou incorporação de moléculas polares nas paredes, de modo que suas propriedades não sejam consideravelmente alteradas.

De acordo com Pastrana-Martínez (2013), existem quatro principais tipos de funcionalização:

- Funcionalização não-covalente (física): baseia-se na utilização de surfactantes que tornam o material “solúvel” em água;
- Funcionalização covalente (química): se estabelecem ligações covalentes de moléculas funcionais às estruturas dos NTCs, podendo ocorrer nas extremidades ou nas paredes dos tubos;
- Funcionalização em defeitos estruturais: ocorrem transformações químicas nos defeitos presentes nos nanotubos;
- Funcionalização endohédrica: consiste em preencher os nanotubos com átomos ou moléculas pequenas.

É importante ressaltar que modificar as paredes dos nanotubos, independente do meio escolhido, irá alterar as propriedades superficiais, influenciando na capacidade de adsorção dos NTCs.

Os nanocompósitos, de modo geral, são largamente estudados atualmente por propiciar mudanças significativas nas propriedades do material final em escalas micro e macroscópicas (ARAÚJO; PIRES, 2013). Todas as propriedades conhecidas até hoje, tais como óticas, elétricas, magnéticas, entre outras, manifestam-se, a partir de um tamanho determinado, conhecido como crítico. Abaixo desse tamanho crítico, as partículas do material passam a ter propriedades diferenciadas. Essas dependem da forma em que a partícula se apresenta, ou seja, nanopartículas em bastão irão divergir nas propriedades de uma nanopartícula esférica (MEHL, 2011). Além da necessidade de um dos componentes estar em escala nanométrica, o nanomaterial precisa estar abaixo de seu tamanho crítico, para que o material seja considerado um nanocompósito.

Os polímeros são materiais de muito potencial para a produção desses nanocompósitos, devido à diversidade de propriedades interessantes e muitas opções de baixo custo. Entretanto, deve-se ressaltar que, uma vez que os nanotubos de carbono se apresentam insolúveis a esses materiais poliméricos, é necessário, na maioria das vezes, uma funcionalização. Assim, obtém-se, com êxito, um nanocompósito com a uma boa dispersão dos nanotubos (FIM *et al.*, 2014). Para investigar essa hipótese, nas demais sessões da presente pesquisa, são analisadas algumas obtenções de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono funcionalizados.

4 Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)

O ABS é um termoplástico que possui uma resistência à abrasão relativamente alta, apresentando

também uma excelente estabilidade dimensional (BRAGA *et al.*, 2019). Isso se deve às propriedades individuais dos copolímeros: enquanto a acrilonitrila possui uma resistência térmica e química consideráveis, o butadieno aprimora a resistência ao impacto e à ductibilidade. Já o estireno, é responsável por tornar um material facilmente usinável, lustroso e econômico. De uma maneira geral, o polímero possui, inclusive, uma boa resistência ao impacto em baixas temperaturas (SHARMA *et al.*, 2020).

Nos últimos anos, o ABS se tornou um polímero de engenharia muito popular, devido às características citadas acima, o que deu origem a várias pesquisas sobre blendas e nanocompósitos, a partir dele. Assim, “melhorias nas propriedades mecânicas [do ABS] são altamente desejáveis para aprimorar as aplicações atuais e desenvolver novas utilizações” (SHARMA *et al.*, 2020, p. 1). Essas melhorias podem ser facilmente obtidas, através da adição de nanotubos de carbono ao polímero em questão, como pôde ser verificado nos artigos.

4.1 Métodos de obtenção de nanocompósitos, utilizando ABS

4.1.1 Mistura de solventes

A metodologia de Sharma *et al.* (2020) envolveu a obtenção do nanocompósito pela mistura de solventes. Para tal, o clorofórmio foi utilizado. Inicialmente, foram feitas duas soluções de clorofórmio: uma contendo os NTCs e outra com o ABS. Ambas soluções foram sonicadas e sofreram agitação magnética. Em seguida, ambas foram misturadas e novamente realizou-se a sonicação e a agitação magnética. Após esse procedimento, as misturas foram colocadas em placas de petri, e o clorofórmio foi evaporado para efetivar a criação de filmes de ABS/NTCs. O processo foi realizado nas porcentagens de 1, 3, 5, 7,5 e 10%, em peso de nanotubos de carbono no polímero. A fim de comparação, também se fabricou filmes de ABS puro. Todos os filmes foram transformados em *pellets*, com 10 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, a partir de uma máquina de molde por compressão.

Não são encontradas informações específicas sobre a quantidade de cada substância. Apesar disso, os autores também realizaram uma pesquisa para o grafeno, igualmente publicada no ano de 2020. Diante disso, pode-se estabelecer a relação, de modo aproximado, da fração referente a cada um dos componentes do nanocompósito. Portanto, cabe apenas descrever quais foram as variáveis utilizadas na pesquisa de mesma procedência e ano de publicação. Assim

sendo, a quantidade de 150 mL de clorofórmio foi utilizada para 30 g de ABS e, no caso do grafeno, apenas o necessário para completa diluição da substância. Posteriormente, o grafeno diluído, foi pesado e realizou-se o procedimento de mistura com o polímero, bem como retratado no parágrafo acima. Ademais, a solução permaneceu em um forno mufla por cerca de 3 h a 700 °C para completa evaporação do solvente.

Conforme Mousavi *et al.* (2012), outro solvente possível para o método é o tolueno. A fim de realizar o procedimento, foi utilizada uma solução de 16% em peso de nanotubos de carbono, previamente sonicada, por cinco (5) min, agitada por 18 h e novamente sonicada por 10 min. A solução resultante foi dissolvida no ABS que também se encontrava diluído no mesmo solvente. A mistura sofreu secagem térmica em uma estufa a 180 °C e liofilização a -40 °C.

Park e Youn (2012) obtiveram o nanocompósito também por meio desse método. Inicialmente, os nanotubos de carbono, utilizados pelos pesquisadores, foram tratados com água deionizada, a partir da utilização de um sonicador e um agitador magnético – responsáveis pela dispersão dos NTCs – foram utilizados simultaneamente. A capacidade energética do sonicador foi utilizada no máximo, enquanto a velocidade máxima do agitador magnético foi de 650 rpm. A água foi parcialmente evaporada a 100 °C em uma placa de aquecimento. O motivo, pelo qual parte da água continuou no sistema, foi para evitar que os nanotubos de carbono sofressem aglomeração, o que, por consequência, resultaria em uma má dispersão na matriz polimérica. Em seguida, adicionou-se uma solução de ABS e acetona (em excesso) na suspensão na temperatura média de 70 °C. A partir do uso do etanol, realizou-se uma extração líquido-líquido, separando o ABS e os NTCs. A segunda etapa do procedimento envolveu a adição da pré-mistura em uma extrusora, juntamente com a resina pura de ABS. As concentrações utilizadas foram: 0,05, 0,25, 0,5 e 1% em peso.

4.1.2 Mistura por fusão

A mistura em estado fundido se refere a um método, em que os nanotubos de carbono são adicionados, juntamente com o ABS, em uma extrusora nas proporções desejadas. Esse método envolve a ocorrência da mistura em uma temperatura muito próxima ao estado fundido das substâncias. No caso de Mousavi *et al.* (2012), as concentrações de nanotubos de carbono utilizadas foram: 0, 1, 2, 4 e 8% em peso. Os compostos derretidos foram misturados em

uma extrusora a 60 rpm e 190 °C, por quinze minutos.

No artigo de Al-Saleh, Al-Saidi e Al-Zoubi (2016), os NTCs e os *pellets* de ABS foram dissecados em uma estufa vácuo por dezesseis horas a 130 °C e a 80 °C, respectivamente. A mistura no estado fundido foi realizada a 100 rpm e a 220 °C por treze minutos. Durante os três primeiros minutos, 31,1 g do polímero foram derretidas e, nos próximos dez minutos que se seguiram, a quantidade pré-determinada de nanotubos de carbono (0, 0,5, 1, 2, 3, 5 e 10% em peso) foi adicionada. Em seguida, corpos de prova foram moldados, para realizar os testes de propriedades.

A fim de obter o nanocompósito, Schmitz (2018) utilizou-se do mesmo método de obtenção. Primeiramente, tanto o ABS quanto os NTCs foram secos a 60 °C, por um período de 12 h. Em um segundo momento, misturou-se os componentes a 230 °C, com velocidade de rotação de 60 rpm, por 15 min. Por fim, realizou-se a moldagem por compressão para a confecção de corpos de prova que, em seguida, foram levados a uma extrusora, para a obtenção de filamentos.

4.2 Análise das propriedades dos nanocompósitos, contendo nanotubos de carbono

As propriedades mecânicas do nanocompósito comprovaram-se superiores àquelas do polímero, não associado aos nanotubos de carbono, que podem ser percebidas, a partir do aumento do Módulo Young. Assim, consegue-se verificar a aprimoração na rigidez do material, tal como é descrito nos estudos de Al-Saleh, Al-Saidi e Al-Zoubi (2016) e Sharma *et al.* (2020).

Os nanotubos de carbono aumentam o Módulo Young, em uma porcentagem muito mais elevada que o grafeno, quando em concentrações no intervalo 1-4% em peso. Apesar disso, quando em concentrações altas, seu resultado passa a ser inferior. De acordo com Sharma *et al.* (2020), o motivo pelo qual os NTCs provocam uma redução no aumento das propriedades mecânicas, com aumento do seu teor, está relacionado à ocorrência de aglomerações.

Outro fator a ser ressaltado é que, comparando os resultados obtidos no artigo de Al-Saleh, Al-Saidi e Al-Zoubi (2016) e o de Sharma *et al.* (2020), verifica-se que o Módulo Young diverge. Os NTCs de 1% em peso, por exemplo, assumem valores maiores nos estudos dos últimos autores. O primeiro artigo cita que o Módulo Young é por volta de 1200 MPa, enquanto, no segundo artigo, esse valor é cerca de 1400 MPa. O mesmo acontece com os demais valores.

Apesar disso, ambos os gráficos reportam uma queda, a partir da quantidade de 5% de NTCs em peso.

A tangente de perda, também conhecida como perda dielétrica, foi reportada por Mousavi *et al.* (2012) e Schmitz (2018). Na pesquisa do segundo autor, comparou-se os resultados obtidos entre os métodos de mistura de solventes e mistura por fusão. Nesse sentido, os resultados da mistura de solventes são superiores. Apesar disso, o artigo de Schmitz (2018), que obteve o nanocompósito, a partir da mistura por fusão, apresenta resultados mais satisfatórios que aqueles obtidos por Mousavi *et al.* (2012).

Park e Youn (2012) analisou a melhora na dispersão dos nanotubos de carbono, a partir da sonicação e da adição do surfactante SDS. Pode-se verificar que os melhores resultados obtidos foram aqueles que envolveram a adição do surfactante e a sonicação dos NTCs, por 20 min. As menores proporções de tamanhos entre os nanotubos de carbono foram aquelas que possuíam uma menor resistência elétrica.

Al-Saleh, Al-Saidi e Al-Zoubi (2016) e Schmitz (2018) não encontraram modificações na Tg (temperatura de transição vítrea), em relação à adição ou não de NTCs. Essa temperatura segundo Canevarolo Jr. (2002, p. 149), “é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação. Abaixo da Tg, o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais”. Ademais, nos artigos de Al-Saleh, Al-Saidi e Al-Zoubi (2016) e Schmitz (2018) houve a identificação de apenas uma etapa de degradação, que tem o seu início a 350 °C e término a 450 °C. A única divergência entre a adição ou não de nanotubos de carbono, reportada por Al-Saleh, Al-Saidi e Al-Zoubi (2016), é o pico de temperatura, onde se identifica a maior taxa de degradação. Nesse caso, a porcentagem em peso de NTCs é 10%, a Tp é 415,6 °C, enquanto o ABS puro possui uma Tp de 423,6 °C.

5 Polietileno (PE)

O Polietileno é um polímero termoplástico parcialmente cristalino e flexível. As suas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. São inertes à maioria dos produtos químicos comuns, devido a sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente

cristalina (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). De acordo com Harper e Petrie (2003), as principais características do PE são: ductilidade, resistência química, flexibilidade, hidrofobia e, conseqüentemente, uma baixa permeabilidade ao vapor d'água. Ademais, conforme Coutinho, Mello e Santa Maria (2003), o mercado brasileiro de polietileno cresce em um ritmo duas vezes superior ao Produto Interno Bruto (PIB).

Segundo Brandenburg (2014), de acordo com o método e o catalisador utilizado na polimerização, é possível obter um polietileno, com diferentes propriedades, para aplicação em variados setores da indústria de transformação. O polímero é utilizado em diversos segmentos do mercado, como embalagens plásticas rígidas e flexíveis, tanques de combustíveis, reservatórios diversos, entre outros. De acordo com o mesmo autor, a utilização de PE em nanocompósitos “[...] poderia viabilizar a diminuição de permeação de gases em embalagem e a redução de espessura ou aplicação em maiores pressões de armazenagem.”

5.1 Métodos de obtenção de nanocompósitos, utilizando PE

5.1.1 Mistura de solventes

No estudo de Brandenburg *et al.* (2017), foram empregados dois diferentes métodos de mistura dos nanotubos de carbono, a mistura de solventes e a mistura por fusão. No presente item, foi abordado a parte do estudo em que foram produzidos nanocompósitos, através da mistura de solventes. Além da utilização dos nanotubos de carbono, o estudo abordou também o grafeno como nanomaterial. As concentrações das nanopartículas de carbono foram de 0.5 ou 1.0% em peso, exceto na amostra sem adição de carbono. Para o preparo das misturas, foram dissolvidos 10 g de PE em 1 L de 1,2-diclorobenzeno. A solução foi mantida a 130 °C e agitada até a dissolução completa do polímero. Após esse procedimento, as nanopartículas foram adicionadas a outro frasco, contendo 80 mL de 1,2-diclorobenzeno. Adicionou-se a solução com nanopartículas à solução de polímeros e se fez uso do agitador magnético, durante 10 min. Depois, a mistura foi submetida à sonicação por 30 min a 150 W, a 130 °C. Utilizou-se o metanol, como um solvente imiscível, fazendo com que o nanocompósito precipitasse e se separasse da solução. A precipitação foi feita a 6 °C, durante 8 h. O nanocompósito foi filtrado e seco, sob vácuo a 60 °C, por 48 h. Por fim, o produto foi comprimido e moldado em um disco de 2 mm de espessura e 50 mm de diâmetro. O molde

foi realizado em uma prensa hidráulica a 180 °C, por 5 min, aplicando uma força de 5 ton e resfriados com água até temperatura ambiente.

5.1.2 Mistura por fusão

O estudo de Brandenburg *et al.* (2017), utilizou as mesmas condições citadas no item anterior (4.1.1 Mistura de Solventes) para o método de mistura por fusão. Foi utilizado um reômetro de torque com câmara de mistura de 50 cm³ e rotores padrão, operando a 180 °C, por 10 min, em 50 rpm. Assim, como na mistura por solvente, os nanocompósitos foram comprimidos e moldados em discos de 2 mm de espessura e 50 mm de diâmetro, através da prensa hidráulica.

No estudo de Ferreira *et al.* (2015), os nanotubos de carbono estavam em uma faixa de 0,1 a 2,1% em massa e foram sonicados em banho de ultrassom com 10 mL de acetona, por 20 min. Em seguida, foram adicionadas 8 g de grânulos de PEAD. Através da agitação magnética, agitou-se a mistura por 30 min, com temperatura de dispersão controlada (faixa de 25 a 90 °C). A amostra foi desgaseificada em estufa a 80 °C, por 4 dias. Após esse período, a amostra de polietileno sólido/NTC foi colocada em estufa a 200 °C, para a fusão do polietileno. Posteriormente, a amostra de polietileno fundido/NTC foi agitada mecanicamente a 200 rpm. Por fim, a amostra de PE/NTCs foi adicionada manualmente em um molde cilíndrico com 3 mm de espessura e 40 mm de raio, pré-aquecido a 200 °C. O conjunto foi adicionado a uma estufa a vácuo pré-aquecida a 200 °C, por 20 min, a fim de evitar bolhas. A amostra foi resfriada em temperatura ambiente.

Najipour e Fattahi (2017), em seu estudo, utilizaram o PEAD como matriz e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas como reforço. Após a mistura manual primária com frações de peso, utilizou-se uma extrusora de duplo parafuso para completar a mistura por fusão. Os nanocompósitos foram obtidos em grânulos e, em seguida, as amostras foram preparadas em um dispositivo de injeção de plástico. Logo após, os pesquisadores realizaram ensaios mecânicos de dureza e impacto.

5.1.3 Polimerização *in situ*

No estudo de Fim *et al.* (2014), nanocompósitos de polietileno/nanotubos de carbono foram obtidos, através da polimerização *in situ*. O objetivo para tal, foi comparar com os nanocompósitos de PE/nanolâminas de grafeno, obtidos nas mesmas condições. As reações de manipulação foram realizadas, sob

atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio), usando a técnica padrão Schlenk. O tolueno foi destilado com sódio metálico e benzofenona. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram suspensos em tolueno e tratados com 15% (p/p) de MAO (5% p/p Al em tolueno). Essa suspensão ficou, sob agitação, por 30 min. A grafite expandida foi suspensa em etanol 70%, e a suspensão foi tratada em ultrassom, durante 8 h, obtendo-se as nanolâminas de grafeno (NG). Após isso, as NG receberam o mesmo tratamento em suspensão em tolueno que os NTCs. O etileno foi polimerizado em um reator com capacidade de 100 mL. As reações ocorreram a 70 °C, durante 30 min, sob agitação de 200 rpm e 2,8 bar de pressão de etileno. O tolueno foi utilizado como solvente; o MAO como catalisador (Al/Zr = 1000) e o Cp2ZrCl2 como catalisador (2 µmol). As nanopartículas tratadas com MAO foram adicionadas ao reator com carga entre 0,1 a 0,5 g.

5.2 Análise das propriedades dos nanocompósitos, contendo nanotubos de carbono

No estudo de Brandenburg (2017), em que foram analisadas duas formas de preparo de nanocompósitos de PE/NTCs e PE/grafeno (4.1.1 Mistura de solventes e 4.1.2 Mistura em fusão), foi comprovado que o método de preparação influenciou na morfologia dos nanocompósitos, assim como a partícula utilizada. Os NTCs dispersaram-se melhor na matriz, através da mistura em fusão. Já o grafeno dispersou-se melhor no método de mistura de solventes nos testes de MEV-FEG (Microscopia Eletrônica de Alta Resolução) realizados na concentração de 0,5% em peso. Isso também se comprova, através de microscopia eletrônica de transmissão, em que os nanotubos de carbono, na concentração de 0,5%, aparecem aglomerados, quando preparados por mistura de solventes. Na análise dos nanocompósitos, obtidos pelo método de fusão, os NTCs aparecem melhor dispersos na matriz, ao contrário das folhas de grafeno de mesma concentração. Através da análise termogravimétrica (TGA), foi possível concluir que os nanocompósitos, independente da nanopartícula adicionada e do método, não apresentaram alteração no comportamento térmico. Os nanocompósitos com NTCs apresentaram aumento no módulo de Young, de acordo com o aumento da fração de massa dos nanotubos de carbono, independente do processo utilizado.

Em Ferreira *et al.* (2015), realizou-se um ensaio de microdureza nas amostras e, através dele, foi possível observar que a temperatura interfere

significativamente na dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica, modificando a homogeneidade da amostra. Através de um gráfico, gerado pelo mesmo teste, observou-se que os NTCs em grandes quantidades atrapalham a homogeneização dos corpos de prova. Entretanto, em concentrações muito pequenas acabam por não exercer um reforço. O ponto ótimo encontrado no estudo foi de 0,8% de nanotubos de carbono e temperatura de dispersão (55 °C).

Najipour e Fattahi (2017) relataram em seu teste de Impacto Charpy que, conforme aumentava-se as frações de peso dos nanotubos de carbono (até 1% em peso), a resistência ao impacto aumentou quase 74%. Valores acima de 1% apresentaram resistências inferiores, indicando que a melhor fração de peso de NTCs foi nessa concentração. Isso porque em maiores quantidades, houve aglomerações dos NTCs na matriz. De acordo com o teste de dureza Rockwell, a adição de nanotubos, em até 1%, aumentou cerca de 47% da dureza das amostras. Superando esse valor em massa, ligeiramente a dureza das amostras foi diminuída.

No estudo de Fim *et al.* (2014), analisou-se por MET que os nanotubos de carbono se apresentavam bem dispersos e que o polímero cresceu, enrolado nos NTCs, no formato “*shish-kebab*”. Essa configuração apresenta o NTC fixado a objetos em forma de disco, que correspondem a lamelas de polietileno, resultando em uma nova morfologia nanohíbrida. Tal conformação faz com que o polietileno, crescendo sobre a superfície dos nanotubos, evite as aglomerações de NTCs, separando-os. Dessa forma, esse estudo evidencia que a polimerização *in situ* é um método promissor na produção de nanocompósitos, contudo demonstra que há uma maior restrição na mobilidade do polímero, devido à presença das nanocargas.

6 Polipropileno (PP)

O polipropileno é um polímero muito comercializado no mundo devido às suas propriedades químicas. Isso porque “as resinas de polipropileno são resistentes a muitos solventes e produtos químicos. São fortemente atacadas pelos ácidos inorgânicos fortes, como o ácido nítrico fumegante a temperatura ambiente e o ácido sulfúrico 98% a 60 °C”. (BRASKEM, 2010). Conforme Cheng *et al.* (2011), o PP é um termoplástico semicristalino muito utilizado por conta das suas propriedades mecânicas e físicas, da facilidade do seu processamento e seu custo relativamente baixo.

6.1 Métodos de obtenção de nanocompósitos, utilizando PP

6.1.1 Mistura de solventes

Na pesquisa realizada por Esawi *et al.* (2010), o processo consistiu em adicionar *pellets* de PP, triturados (1 mm) no solvente meta-xileno 99% puro; dissolvendo-os em uma temperatura de 80 °C, em constante agitação, a fim de formar uma fase líquida, homogênea e límpida. Após esse procedimento, adicionou-se os nanotubos de carbono à mistura quente do polímero com o solvente, sob movimento contínuo por dois minutos. A mistura, originada do último procedimento, foi sonicada por sessenta (60) minutos a uma temperatura constante de 80 °C, em um banho ultrassônico. Em seguida, aguardou-se a mistura esfriar e solidificar. Após a solidificação, o polímero ficou com um aspecto gelatinoso e, por conta disso, esse foi posto para secar em temperatura ambiente (24-26 °C). Depois de solidificado, o nanocompósito foi triturado novamente a 1 mm, para que fosse processado na extrusora. As concentrações de nanotubos utilizadas foram 0,5, 1 e 5% em peso.

Wang *et al.* (2018) produziu os nanocompósitos por esse método, a partir de nanotubos de carbono, previamente funcionalizados com ácido nítrico. Em um primeiro momento, dispersou-se os NTCs funcionalizados na concentração de 0,5 mg/L, em uma solução de butanol. Para efetuar a mistura, ela foi deixada em um sonificador, por 48 h. O PP foi dissolvido em xileno (99 mg/L, 19 mg/L, 5,7 mg/L e 2,3 mg/L, para o preparo de nanocompósitos de 1, 5, 15 e 30%, em peso de NTCs, respectivamente) a 120 °C. A solução, contendo polipropileno, foi adicionada gota a gota em uma solução de nanotubos de carbono e butanol, estando a última na faixa de temperatura de 55 °C a 60 °C. A dispersão foi mantida a 60 °C e continuou sob constante agitação. Após, foi seca a vácuo por 48 h, a uma pressão a 100 mbar. Assim, foram preparadas quatro soluções nas concentrações de 1, 5, 15 e 30%, em peso de NTCs. Por fim, os nanocompósitos de PP/NTCs foram colocados em um frasco, contendo uma mistura de 60:40 de ácido ortofosfórico e ácido sulfúrico, com aproximadamente 0.5% p/p de permanganato de potássio. Cada um dos frascos foi levado ao banho ultrassônico, por uma (1) h na temperatura ambiente. Logo após, as amostras foram lavadas repetidamente em água deionizada e, depois, em acetona. Após, as amostras foram secas em uma estufa, por uma (1) h a 40 °C.

No artigo de Cheng *et al.* (2011), o método

consistiu em, primeiramente tratar os NTCs com água. Adicionou-se 1 g dos nanotubos de carbono em 100 mL de água deionizada. Essa suspensão foi levada a um sonificador pelo período de duas (2) horas na temperatura ambiente. Uma vez que o estudo também propunha verificar a melhor dispersão dos NTCs, na matriz polimérica, pela adição do NaDDBS, também ocorreu a produção de uma solução 1:1, em peso dos nanotubos de carbono, com o surfactante. Para tal, adicionou-se 1 g de ambas substâncias em 100 mL de água deionizada. Em seguida, levou-se as duas (2) suspensões a uma estufa a vácuo, por 48 h. Em uma próxima etapa, ocorreu, enfim, a produção dos nanocompósitos. Antes de serem misturados, o PP e os NTCs permaneceram em uma estufa a vácuo, a 60 °C, por doze (12) horas, onde solidificaram. Após esse procedimento, os autores submeteram as substâncias a uma extrusora, sob uma rotação de 30 rpm, a uma temperatura de 180 °C, por quinze (15) minutos. Assim, criou-se nanocompósitos, em diferentes concentrações, porém obedecendo a alimentação inicial de aproximadamente 6 g de PP. As concentrações em peso, utilizadas de nanotubos de carbono, foram de 2, 5 e 10% em massa. Os corpos de prova foram produzidos em uma mini-injetora e foram moldados em diferentes formas a uma temperatura de 200 °C, e a uma pressão de 600 bar, por 10 s.

6.1.2 Mistura por fusão

Esawi *et al.* (2010) realizou essa técnica, a partir da adição dos NTCs a partículas de *pellets* de PP, trituradas ao tamanho de um (1) mm, nas concentrações 0,5, 1 e 5% em peso. Em seguida, o material triturado foi misturado em um misturador de pós, por duas (2) h, na velocidade de 46 rpm. Esse material foi levado a uma extrusora e os nanocompósitos foram fabricados, conforme as concentrações pré-estabelecidas.

Praderes-Cabrera e De La Torre-González (2019), para utilizarem a técnica em sua pesquisa, primeiramente secaram os *pellets* de PP e os NTCs em uma estufa a vácuo pelo período de oito (8) horas. Em seguida, os *pellets* foram triturados em cinco ciclos de três (3) minutos, a 10 Hertz. Entre cada ciclo, a mistura foi refrigerada por cinco minutos. A fim de melhorar a dispersão, essa foi efetuada em duas etapas. Na primeira etapa, foram preparados *masterbatches* de concentração de 8% em peso de NTCs, em uma extrusora a 190 °C e 85 rpm. Para tal, utilizou-se 230 g de PP e 20 g de nanotubos de carbono. Em uma segunda etapa, os *masterbatches* obtidos foram diluídos nas proporções de 1, 3 e 5% em peso. Após a formação

de *masterbatches*, em diferentes concentrações, cortou-se em grânulos e, posteriormente, utilizou-se uma injetora para a confecção de corpos de prova para a análise das propriedades. Também foram produzidos nanocompósitos, a partir do uso de *pellets* comerciais, com PP, com 10% de NTCs e *pellets* do polímero puro, para a obtenção de uma amostra com NTC a 5%.

Enquanto isso, o método utilizado por Al-Saleh (2015) consistiu em preparar nanocompósitos PP/NTCs por fusão, em um misturador de lote conectado a um reômetro de torque. Antes da mistura, os *pellets* de PP e os NTCs foram secos, durante a noite, em uma estufa a vácuo, a 80 °C e 130 °C, respectivamente. Em um experimento típico, 28,3 g de PP foram alimentados em uma câmara de mistura pré-aquecida (a 180 °C) e misturados por três minutos para derreterem completamente. Depois disso, uma quantidade pré-determinada de NTCs foi alimentada à câmara de mistura, e os compostos foram misturados, por dez minutos, a 100 rpm. Ao final do processo de mistura, o nanocompósito foi coletado da câmara de mistura e deixado para resfriar em temperatura ambiente. Uma máquina de moldagem por compressão foi usada, para preparar placas de 1,0 mm de espessura. O procedimento foi conduzido a 200 °C, por 10 min, sob pressão de 27,5 MPa.

6.2 Análise das propriedades dos nanocompósitos, contendo nanotubos de carbono

Nos estudos de Cheng *et al.* (2011), pode-se perceber que os melhores resultados para as propriedades mecânicas foram aqueles em que os nanocompósitos tiveram a adição do surfactante NaDDBS. Apesar disso, comparando o gráfico de resistência à tração deste artigo, com os de Al-Saleh (2015) e Praderes-Cabrera e De La Torre-González (2019), é possível constatar que o último obteve melhores resultados para essa propriedade. Enquanto os nanocompósitos de concentração de 10% em peso de NTCs, obtidos em Cheng *et al.* (2011), possuem uma resistência à tração de cerca de 35 MPa, com a adição do NaDDBS; o artigo de Al-Saleh apresenta um resultado em torno de 40 Mpa, para a mesma concentração, sem a adição de um surfactante. Já comparando os estudos de Al-Saleh (2015) e Praderes-Cabrera e De La Torre-González (2019), verifica-se que o segundo obteve a mesma resistência, com a metade da concentração de NTCs. Ainda, sobre os últimos autores, é importante ressaltar que, para os nanocompósitos produzidos, com a utilização dos *pellets* comerciais, foram encontradas propriedades mecânicas inferiores.

Esawi *et al.* (2010) comparou as durezas dos nanocompósitos, obtidos pelo método de mistura no estado fundido e mistura de solventes e obteve melhores resultados para o primeiro. A tensão de fluxo foi superior nas amostras realizadas pelo processo de mistura de solventes. Além disso, foi observada uma melhor dispersão por esse método. Também foram reportadas melhorias na força de rendimento, na dureza e no módulo Young, em ambos os modos de produção dos nanocompósitos. Apesar disso, a mistura no estado fundido apenas se mostrou efetiva, quando em menores porcentagens.

Vale destacar que em Praderes-Cabrera e De La Torre-González (2019), os resultados foram eficazes, mesmo quando com 5% p/p NTCs, porcentagem em que não se obteve resultados positivos no artigo de Esawi *et al.* (2010), para a mistura por fusão. Também é possível verificar que os resultados do Módulo Young do artigo de Cheng *et al.* (2011), quando comparados com aqueles obtidos por Praderes-Cabrera e De La Torre-González (2019), são menores. Ao analisar o gráfico do valor do Módulo Young, para o nanocompósito com 5% p/p de nanotubos de carbono do primeiro artigo, por exemplo, observa-se um resultado próximo a 2000 MPa. Em contrapartida, na tabela exibida por Praderes-Cabrera e De La Torre-González (2019), o valor para essa concentração é de 2470 MPa. É importante salientar que o valor citado se refere ao nanocompósito, obtido pelos autores, não o comercial.

A partir do estudo de Wang *et al.* (2018), é possível verificar que a melhor temperatura de cristalização é 220 °C, visto que, nessa temperatura, a microestrutura é mais ordenada, o que ocasiona um crescimento de cristal mais rápido e modelado com um ponto de fusão mais elevado. Ademais, de acordo com Cheng *et al.* (2011), o comportamento, frente às variações, obtidas nos termogramas de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), podem caracterizar os nanotubos de carbono como agentes nucleantes.

7 Resultados e discussão

Com este trabalho, foi possível identificar, de uma maneira geral, que o maior desafio ao desenvolver nanocompósitos com nanotubos de carbono é evitar a formação de aglomerações e obter uma dispersão efetiva. Além disso, foi verificado que não há um método único efetivo de obtenção para a formação de nanocompósitos com polímeros. Isso porque cada qual possui suas especificidades, fazendo-se necessário estudar cada matéria-prima e suas propriedades, bem como suas interações com os nanotubos de

carbono. Apesar disso, resultados superiores tiveram ações semelhantes, como por exemplo: a secagem dos compostos em uma estufa a vácuo por um período de tempo considerável, antes da mistura por fusão. De forma geral, a presença de umidade nas matérias-primas possibilita a formação de aglomerados. Inclusive, essa pode ser a causa do resultado da mistura por solventes ter tido resultados superiores ao método por fusão; visto que a maioria dos autores, que fazem a comparação, realizam o último método, adicionando os componentes diretamente na extrusora.

Outro fator a ser destacado, é a importância do tempo de sonicação, reportada Park e Youn (2012). Em Brandenburg *et al.* (2017), a importância da sonicação também é evidenciada, já que um dos motivos apontados como responsável pela aglomeração dos NTCs, na matriz polimérica, foi um baixo tempo de sonicação. Park e Youn (2012) e Cheng *et al.* (2011) também evidenciaram como o uso de surfactantes podem trazer resultados positivos, para impedir a formação de aglomerados e melhorar a dispersão dos nanotubos de carbono nas matrizes poliméricas.

É necessário salientar que a ausência da secagem na estufa a vácuo pode ser a razão da divergência nas tangentes de perda, para os métodos por fusão de Mousavi *et al.* (2012) e Schmitz (2018). Isso porque uma das possibilidades do gráfico de Mousavi *et al.* (2012) possuir resultados inferiores, para o ABS/NTCs, é justamente uma má dispersão e/ou formação de aglomerados. Por fim, é importante apontar que os resultados de Al-Saleh, Al-Saidi e Al-Zoubi (2016), para o Módulo Young foram superiores àqueles obtidos por Sharma *et al.* (2020), o que pode ser um indicativo de que o método mais efetivo, para a obtenção desse nanocompósito, seria a mistura por fusão. Apesar disso, não foi possível identificar uma mesma propriedade em todos os artigos, para que pudessem ser comparados entre si.

Através dos resultados obtidos por Brandenburg *et al.* (2017), é possível salientar que o método de dispersão dos NTCs por mistura de solventes é pouco efetivo. Consequentemente, não são encontrados estudos recentes, produzindo nanocompósitos de PEAD/NTCs dessa forma. Outros pontos importantes, como observado no estudo de Ferreira *et al.* (2015), são a temperatura de dispersão e a quantidade dos NTCs. Uma vez que a temperatura interfere na dispersão dos nanotubos, pode-se afirmar que, ao se obter um nanocompósito polimérico, é necessário investigar qual a melhor temperatura para os nanotubos de carbono obterem a melhor dispersão na

matriz polimérica escolhida. Além disso, em Fim *et al.* (2014) e Najipour e Fattahi (2017), demonstrou-se a importância da quantidade de NTCs ser investigada. Como observado pelos autores, ao aumentarmos a concentração de nanotubos, temos como resultado o inverso do desejado, ou seja, torna-se difícil dispersar os NTCs na matriz. A dureza e a resistência ao impacto do nanocompósito também são diminuídas. O contrário também é observado: pequenas quantidades de nanotubos não reforçaram a matriz e, consequentemente, não aprimoraram as propriedades. Os resultados em ambas pesquisas são semelhantes e, portanto, pode-se afirmar que as melhores concentrações de NTCs são de até 1% em peso. Sendo assim, é possível certificar que o método de mistura por fusão é efetivo na produção de nanocompósitos de PEAD/NTCs. O estudo de Fim *et al.* (2014) demonstra a importância de uma análise da dispersão dos nanotubos e aponta a polimerização *in situ* como um método promissor para a produção de nanocompósitos de PEAD/NTC. Pois, obtendo-os dessa maneira, o polietileno cresce ao redor dos nanotubos, impedindo que haja aglomerados de NTCs.

No caso no polipropileno, Praderes-Cabrera e De La Torre-González (2019) obtiveram os melhores resultados diante da comparação entre aqueles obtidos pelos artigos de Esawi *et al.* (2010), Al-Saleh (2015) e Cheng *et al.* (2011). Uma vez que Wang *et al.* (2018) explora propriedades diferentes que os outros autores, não é possível aferir qual seria o artigo que produziu, de maneira geral, nanocompósitos com propriedades mecânicas superiores. Porém, visto que o método por fusão de Praderes-Cabrera e De La Torre-González (2019) foi o que melhor se destacou quanto às propriedades mecânicas, é bem provável que esse seja o meio mais eficaz de produção dos nanocompósitos de PP/NTCs.

Outro fator significativo na escolha dos métodos de produção dos nanocompósitos é a realização de uma análise de custo-efetividade. Fato que pode ser verificado, por exemplo, no caso do polietileno. O método por solvente, amplamente utilizado para outros polímeros, não é empregado em larga escala no caso desse polímero. Inclusive, não foram encontrados outros estudos recentes sobre a adição de nanotubos de carbono em polietileno, através desse método. Provavelmente isso ocorre, devido à utilização de grandes quantidades de solventes orgânicos, para obter-se uma pequena quantidade de nanocompósito, tornando o processo caro e não sustentável, conforme destacado por Hussain *et al.* (2006).

8 Conclusão

No presente artigo de revisão, foram identificados diferentes métodos de obtenção de nanocompósitos dos polímeros ABS, PE e PP com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, bem como divergências nas propriedades mecânicas e outras características. Identificou-se também métodos de melhor eficácia e possíveis motivos do porquê deles disporem de resultados mais satisfatórios.

Dessa maneira, dos métodos analisados, pode-se afirmar que a mistura por solvente foi o menos eficaz, visto que produz muito resíduo e provoca menos melhorias, mas propriedades mecânicas. Enquanto isso, a mistura por fusão mostrou-se um método mais prático e eficiente, pois se faz necessário o uso de poucos equipamentos e resultados superiores. Contudo, é importante salientar a importância da dessecação dos compostos previamente, geralmente realizada em uma estufa a vácuo. Do contrário, é preferível empregar a metodologia da mistura por solvente, para que não se formem aglomerados, devido à umidade. A polimerização *in situ* também foi efetiva. Isso porque é um método que promove o crescimento do polímero ao redor dos nanotubos de carbono, impedindo a formação de aglomerações que prejudiquem a resistência do polímero. Entretanto, é um método pouco presente na literatura, devido ao seu custo e complexidade.

Outros fatores devem, de maneira geral, ser levados em consideração para evitar aglomerações e má dispersão. São eles: a temperatura de dispersão, o tempo de sonicação, a concentração de NTCs e a utilização de um método de secagem antecedente da produção dos nanocompósito. Por conta disso, acredita-se que outro ponto importante na elaboração de um nanocompósito é a utilização de Microscopia Eletrônica de Varredura, a fim de verificar se as nanopartículas foram bem dispersas na matriz polimérica. Durante a análise, deve-se observar se as moléculas de NTCs apresentam-se individualmente, associadas entre as cadeias poliméricas ou se ficaram agrupadas, ou seja, aglomeradas. Caso tenham apresentado muitos agrupamentos, pode-se afirmar que foram criados pontos de tensão, que irão prejudicar a rigidez do material, tornando-o mais quebradiço.

Como projeções futuras, acredita-se que este artigo poderá ser utilizado como base para a elaboração de uma pesquisa, envolvendo a produção de nanocompósitos de nanotubos de carbono, associados ao ABS, o PEAD e o PP, pelo método de mistura por fusão, a fim de comparar qual o polímero que apresenta

a maior rigidez de forma padronizada. Também é relevante aprofundar-se em aplicações para o nanocompósito que apresenta os melhores resultados.

Referências

AL-SALEH, M. H. Electrically conductive carbon nanotube/polypropylene nanocomposite with improved mechanical properties. **Materials & Design**, v. 85, p. 76-81, 2015. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.162.

AL-SALEH, M. H.; AL-SAIDI, B. A.; AL-ZOUBI, R. M. Experimental and theoretical analysis of the mechanical and thermal properties of carbon nanotube/acrylonitrile-styrene-butadiene nanocomposites. **Polymer**, v. 89, n. 1, p. 12-17, 2016. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.053. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.053>. Acesso em: 18 set. 2020.

ARAÚJO, R. G.; PIRES, A. T. N. Nanocompósitos PVC/nanotubos de carbono: avaliação da resistividade elétrica e efeito do solvente utilizado na obtenção dos nanocompósitos nas propriedades térmicas. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 839-843, 2013. DOI: 10.4322/polimeros.2013.072. Disponível em: <https://revistapolimeros.org.br/doi/10.4322/polimeros.2013.072>. Acesso em: 28 set. 2020.

ÁVILA, E. S. **Obtenção e caracterização de nanotubos de carbono e avaliação de propriedades térmicas e mecânicas de seus compósitos com o polipropileno**. 2014. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS-B55LM4/1/dissertacao_mestrado_erick_de_souza_vila.pdf. Acesso em: 14 set. 2020.

BARROS-TIMMONS, A.; ESTEVES, A. C. C.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004. DOI: 10.1590/S0100-40422004000500020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/9g3tY97zXzmNvFYwhgvjnVh/?lang=pt>. Acesso em: 14 set. 2020.

BHATTACHARYYA, A. R. *et al.* Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2373-2377, 2003. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00073-9. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/>

- S0032386103000739?via%3Dihub. Acesso em: 10 abr. 2020.
- BOETTCHER, M. **Revolução industrial**: um pouco de história da indústria 1.0 até a indústria 4.0. 2015. Disponível em: <https://pt.linkedin.com/pulse/revolu%C3%A7%C3%A3o-industrial-um-pouco-de-hist%C3%B3ria-da-10-at%C3%A9-boettcher>. Acesso em: 14 abr. 2022.
- BRAGA, N. F. *et al.* Influence of compatibilizer and carbon nanotubes on mechanical, electrical, and barrier properties of PTT/ABS blends. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 2, n. 3, p. 121-125, 2019. DOI: 10.1016/j.aiepr.2019.07.002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504819300247?via%3Dihub>. Acesso em: 25 set. 2020.
- BRANDENBURG, R. F. **Nanocompósitos de polietileno com grafenos ou nanotubos de carbono**. 2014. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2014. Disponível em: <https://sistemabu.udesc.br/pergamumweb/vinculos/00005d/00005d0b.pdf>. Acesso em: 12 out. 2020.
- BRANDENBURG, R. F. *et al.* Influence of mixing methods on the properties of high density polyethylene nanocomposites with different carbon nanoparticles. **Matéria**, v. 22, n. 4, 2017. DOI:10.1590/s1517-707620170004.0222. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/6qb7cCTVYGd7Rm9nyxLhN5m/?lang=en>. Acesso em: 5 out. 2020.
- BRASKEM. **Resistência química do polipropileno**. 2010. Disponível em: https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Resistencia_quimica%20_PP.pdf. Acesso em: 16 out. 2020.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002. p. 104-149.
- CHENG, H. K. F. *et al.* Improvement in properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene nanocomposites through homogeneous dispersion with the aid of surfactants. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 2, p. 1117-1127, 2011.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
- ESAWI, A. M. K. *et al.* Effect of processing technique on the dispersion of carbon nanotubes within polypropylene carbon nanotube-composites and its effect on their mechanical properties. **Polymer Composites**, v. 31, n. 5, p. 772-780, 2010.
- FECHINE, P. B. A. (org.). **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/55633>. Acesso em: 7 out. 2021.
- FERREIRA, F. V. *et al.* Comportamento mecânico de nanocompósitos nanotubo de carbono/polietileno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2015, Campinas. **Anais [...]**. São Paulo: Blucher, 2015. DOI: 10.5151/chemeng-cobeqic2015-153-32569-266447. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/300147693_COMPORTAMENTO_MECANICO_DE_NANOCOMPOSITOS_NANOTUBO_DE_CARBONOPOLIETILENO. Acesso em: 7 out. 2020.
- FIM, F. C. *et al.* Comparação entre nanocompósitos de polietileno/nanotubos de carbono e polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos por polimerização *in situ*. **Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 373-380, 2014. DOI: 10.4322/polimeros.2014.020. Disponível em: <https://revistapolimeros.org.br/doi/10.4322/polimeros.2014.020>. Acesso em: 28 set. 2020.
- HARPER, C. A.; PETRIE, E. M. **Plastics materials and processes**: a concise encyclopedia. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.
- HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004. DOI: 10.1590/S0100-40422004000600025. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/5yJnPKkTL9Lp8MDZkV9HJHC/?lang=pt>. Acesso em: 14 set. 2020.
- HUSSAIN, F. *et al.* Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 2006. DOI: 10.1177/0021998306067321. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021998306067321>. Acesso em: 8 out. 2020.
- KAMARULZAMAN, N. A. *et al.* Public benefit and risk perceptions of nanotechnology development:

- psychological and sociological aspects. **Technology in Society**, v. 62, 2020. DOI: 10.1016/j.techsoc.2020.101329. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0160791X20300452?via%3Dihub>. Acesso em: 27 set. 2020.
- LEE, P.-C.; KUO, W.-F.; CHANG, F.-C. *In situ* compatibilization of PBT/ABS blends through reactive copolymers. **Polymer**, v. 35, n. 26, p. 5641-5650, 1994. DOI: 10.1016/S0032-3861(05)80038-2. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386105800382?via%3Dihub>. Acesso em: 24 set. 2020.
- LIMA, M. L. **Avaliação das propriedades físicas, químicas e compatibilidade biológica dos polímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno e ácido polilático**. 2018. 68 f. Dissertação (Mestrado em Morfotecnologia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/29723/1/DISSERTA%3%87%3%83O%20Marcelo%20de%20Lucena%20Lima.pdf>. Acesso em: 24 set. 2020.
- MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Blücher, 1991.
- MEHL, H. **Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: síntese e caracterização**. 2011. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/25814>. Acesso em: 10 abr. 2020.
- MELO, C. P.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas**, v. 9, n. 18, p. 9-22, 2004. Disponível em: http://seer.cgee.org.br/index.php/parcerias_estrategicas/article/view/130. Acesso em: 10 abr. 2020.
- MOUSAVI, L. et al. The effect of mixing process on linear viscoelastic and electrical properties of ABS/MWNT nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. S1, p. E260-E267, 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.35497>. Acesso em: 18 set. 2020.
- NAJIPOUR, A.; FATTAHI, A. M. Experimental study on mechanical properties of PE/CNT composites. **Journal of Theoretical and Applied Mechanics**, v. 55, n. 2, p. 719-726, 2017. DOI: 10.15632/jtam-pl.55.2.719. Disponível em: <http://ptmts.org.pl/jtam/index.php/jtam/article/view/2920>. Acesso em: 12 out. 2020.
- PARK, K. S.; YOUN, J. R. Dispersion and aspect ratio of carbon nanotubes in aqueous suspension and their relationship with electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer composites. **Carbon**, v. 50, n. 6, p. 2322-2330, 2012. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.01.052. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622312000838?via%3Dihub>. Acesso em: 20 set. 2020.
- PASTRANA-MARTÍNEZ, L. et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! **Química**, v. 128, p. 21-27, 2013. Disponível em: <https://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/8300>. Acesso em: 28 set. 2020.
- PERCÍLIA, E. **Nanotecnologia**. 2020. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/informatica/nanotecnologia.htm>. Acesso em: 14 set. 2020.
- PETRY, A. **Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico**. 2011. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/36895>. Acesso em: 14 set. 2020.
- PRADERES-CABRERA, D. G.; DE LA TORRE-GONZÁLEZ, R. Nanocompuestos con base polimérica resistente a impactos. **Revista Cubana de Química**, v. 31, p. 21-36, 2019. Supl. Disponível em: <https://www.redalyc.org/journal/4435/443562640002/movil/>. Acesso em: 9 out. 2020.
- RIBEIRO, L. D. **Aplicação de nanotubos de carbono verticalmente alinhados em membranas de separação entre água e óleo**. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013. Disponível em: <http://mtc-m16d.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m19/2013/06.11.18.35/doc/publicacao.pdf?metadatarpository=&mirror=sid.inpe.br/mtc-m19@80/2009/08.21.17.02.53>. Acesso em: 28 set. 2020.
- SALES, R. **Materiais compósitos reforçados com nanotubos de carbono**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Militar) – Instituto

- Superior Técnico, Lisboa, 2013. Disponível em: <https://comum.rcaap.pt/handle/10400.26/9133>. Acesso em: 27 ago. 2020.
- SANTOS, A. J. C. G. **Determinação experimental das propriedades mecânicas do polietileno**. 2017. 99 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Nova de Lisboa, 2017. Disponível em: <https://run.unl.pt/handle/10362/23405>. Acesso em: 28 set. 2020.
- SCHMITZ, D. P. **Compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com nanotubos de carbono e/ou negro de fumo para blindagem eletromagnética**. 2018. 169 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/206198>. Acesso em: 25 set. 2020.
- SCHWAB, K. **A quarta revolução industrial**. São Paulo: Edipro, 2019.
- SHARMA, V. *et al.* Enhancement of the mechanical properties of graphene based acrylonitrile butadiene styrene (ABS) nanocomposites. **Materials Today**, v. 28, n. 3, p. 1744-1747, 2020. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.155. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320337111?via%3Dihub>. Acesso em: 25 set. 2020.
- SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000700037. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/sQ5fH85dZLmBnZT6v5WPxbs/?lang=pt>. Acesso em: 14 set. 2020.
- TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. São Paulo: Oficina de Textos, 2004. p. 13.
- WANG, P.-H. *et al.* Structure and rheological behavior of polypropylene interphase at high carbon nanotube concentration. **Polymer**, v. 150, p. 10-25, 2018. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.06.050. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386118305548?via%3Dihub>. Acesso em: 10 out. 2020.
- ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013. DOI: 10.1590/S0100-40422013001000009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>. Acesso em: 14 set. 2020.

