

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE
CARBONO E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS E
MECÂNICAS DE SEUS COMPÓSITOS COM O POLIPROPILENO**

Erick de Souza Ávila

BELO HORIZONTE

2014

Erick de Souza Ávila

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE
CARBONO E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS E
MECÂNICAS DE SEUS COMPÓSITOS COM O POLIPROPILENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Elisa Scarpelli
Ribeiro e Silva – UFMG

Belo Horizonte
2014

A958o Ávila, Erick de Souza
Obtenção e caracterização de nanotubos de carbono e avaliação de propriedades térmicas e mecânicas de seus compósitos com o polipropileno / Erick de Souza Ávila. – 2014. 98 f.: il.

Orientação: Prof^a. Dr^a. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

1. Engenharia Química – 2. Nanotubos de Carbono – 3. Polipropileno – 4. Nanocompósitos – 5. Poliméricos – 6. Indústria de plásticos – I. Título – II. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva – III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

CDU: 620.3

Dedico este trabalho a
Deus,
A luz de minha vida,

Meus Pais
Pelo carinho, força, determinação, incentivo e exemplo de vida...

À Claudinéia
Incentivo, cuidado, carinho atenção e, principalmente, paciência...

Aos irmãos Farley e Gabriel
O incentivo de cada dia.

Sem vocês nada tem sentido!

Agradecimentos:

À Professora Maria Elisa, pela orientação, incentivo, paciência, ensinamento que foram presentes dia-a-dia.

Aos professores Roberto e Ricardo pelos ensinamentos e apoio.

Aos técnicos Ana e Garcia do setor de micro-análise, pelo apoio que sempre me foi dado.

Ao amigo Anderson, pelo apoio, força e, principalmente, pela ajuda.

Ao Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

A todos os colegas do Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física de UFMG, pelo apoio e ajuda.

Aos Departamentos de Engenharia Química e de Física da UFMG e ao Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos da UFMG.

Em especial ao Professor Luiz Orlando Ladeira, o mestre Luiz, pelo exemplo de pesquisador, homem da ciência, por suas idéias, orientações, incentivo e incondicional apoio.

Ao colega Sérgio de Oliveira pela partilha de conhecimento.

A Viviany que me deu forças, apoio e orientações.

À Loudiana, Nathany e Ana que muito ajudaram para a finalização deste trabalho e assumindo várias tarefas e sempre atentas a tudo.

A minha eterna amiga Sheila pela preocupação e ajuda.

A todos aqueles que, de alguma forma, ajudaram na realização deste trabalho.

“Quando os mais capazes se unem, ***suas forças se multiplicam***”

Adolph Kolping

RESUMO

Neste trabalho foram preparados e avaliados compósitos poliméricos à base de polipropileno e nanotubos de carbono (NTC) crescidos em matriz de sílica, utilizada na indústria de polímeros como carga. Para tal, foi desenvolvido um forno trizonal com capacidade de processamento de, aproximadamente, 300g de carga por corrida.

Foram selecionados dois tipos de cargas inorgânicas para serem utilizadas como substrato para o crescimento dos NTC, MgO/Al₂O₃ e sílica amorfa. As análises por MEV confirmam o crescimento dos nanotubos nas cargas, com a identificação de alguns feixes de NTC com diâmetro elevado.

As concentrações de NTC estudadas foram de 0,01%; 0,05%; 0,1% e 0,5% em massa.

Para a caracterização dos materiais e avaliação do desempenho dos compósitos foram empregadas as técnicas de Análise Térmica (Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial), Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e Ensaio de Tração.

Relativamente às propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno e nanotubos de carbono, verificou-se que a introdução da sílica aumentou a rigidez do polímero. Os valores dos módulos de elasticidade para os compósitos aumentaram com o aumento da concentração da nanocarga, mesmo com baixos teores, uma vez que o valor dessa propriedade para os nanotubos de carbono é extremamente alto.

Não foi observada uma variação significativa da tensão no limite do escoamento para as amostras com NTC relativamente à amostra com carga. Verificou-se,

como tendência, um discreto aumento no valor da tensão de ruptura com o aumento da concentração de NTC.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono, polipropileno, nanocompósitos poliméricos, indústria de plásticos.

Abstract

In this work, polypropylene nanocomposites with carbon nanotubes (CNT) grown directly over amorphous silica powders were studied. In order to obtain the CNT-silica fillers, a three-zone tubular reactor was developed, with an operating capacity for approximately 300g per run.

Two inorganic fillers were selected to be used as substrate for the growth of the CNT: MgO/Al₂O₃ and amorphous silica.

Scanning electron microscopy (SEM) analysis confirmed the growth of the CNT anchored in the filler particles and identified some CNTs with large diameters.

The concentrations of CNT used for the experiments were: 0.01%, 0.05%, 0.1%, and 0.5% in mass.

To characterize the materials and evaluate the performance of the nanocomposites the following techniques were applied: Thermogravimetry (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Absorption Spectroscopy in the Infrared region by Fourier Transform, (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Stress-Strain curves.

The addition of silica filler increased the hardness of the polypropylene composites. The modulus values for the composites increased as the concentration of the nanofiller increased, even for low concentrations of CNT.

There was not any significant variation on values of yield strength with the addition of the CNT-containing fillers. Nevertheless, a small increase in the breaking strength was observed as the concentration of CNT increased.

Keywords: Carbon nanotubes, polypropylene, polymer nanocomposites, Industry of polymer

Lista de Figuras

Figura 2.1: Tipos de nanotubos de carbono monocamada segundo orientação de suas redes cristalinas: (a) nanotubos armchair (5,5), (b) nanotubos zigzag (9,0) e (c) nanotubos quiral (10,5) ⁽¹³⁾	20
Figura 2.2: Taticidade do polipropileno. Estrutura química do PP. a) isotático, b) sindiotático; e c) atático.....	24
Figura 2.3: Diagrama esquemático do sistema para crescimento de nanotubos de carbono por DQV.	34
Figura 4.1: Imagens do forno desenvolvido para o crescimento dos nanotubos de carbono suportados (a) Aspecto geral (b) e (c) Cavidade de introdução e retirada de amostra e resíduos (d) Relé de potência.	50
Figura 4.2: Micrografias da carga C1	52
Figura 4.3: Micrografias evidenciando a presença de feixes de NTC crescidos em C1.	52
Figura 4.4: Micrografias da carga C2.	53
Figura 4.5: Micrografias evidenciando a presença de feixes de NTC crescidos em C2.	53
Figura 4.6: Curvas de torque em função do tempo para as amostras estudadas.	54
Figura 4.7: Fotografia dos filmes das amostras estudadas. Da esquerda para a direita, PP Puro, PP + C2, PP + C2 + 0,01% NTC, PP + C2 + 0,05% NTC, PP + C2 + 0,1% NTC e PP + C2 + 0,5% NTC.....	55
Figura 4.8: Curvas TG e DrTG para a Carga C1 (a) antes, (b) após o crescimento dos nanotubos e (c) Carga C1 processada. As curvas DTA foram suprimidas nestes termogramas.....	56
Figura 4.9: Curvas TG e DrTG para a Carga C2 (a) antes e (b) após o crescimento dos nanotubos. As curvas DTA foram suprimidas nestes termogramas.	57
Figura 4.10: Curvas TG e DrTG para o PP puro.	59
Figura 4.11: Curvas TG e DrTG para o PP com carga C2.	60
Figura 4.12: Curvas TG e DrTG para o PP com C2 crescido 0,01% de NTC.	60
Figura 4.13: Curvas TG e DrTG para o PP com C2 crescido 0,05% de NTC.	61
Figura 4.14: Curvas TG e DrTG para o PP com C2 crescido 0,1% de NTC.	61

Figura 4.15: Curvas TG e DrTG para o PP com C2 crescido 0,5% de NTC.	62
Figura 4.16: Ganho de estabilidade térmica do PP em função da adição de carga e seus compósitos com nanotubos de carbono.	63
Figura 4.17: Curva DSC para o PP puro.	64
Figura 4.18: Curva DSC para o PP + carga C2.....	65
Figura 4.19: Curva DSC para o PP + carga C2 + 0,01% de NTC.	65
Figura 4.20: Curva DSC para o PP + carga C2 + 0,05% NTC.	66
Figura 4.21: Curva DSC para o PP + carga C2 + 0,1% NTC.	66
Figura 4.22: Curva DSC para o PP + carga C2 + 0,5% NTC.	67
Figura 4.23: Curvas DSC para as amostras estudadas.	68
Figura 4.24: Espectro FTIR do polipropileno utilizado na preparação das amostras.	70
Figura 4.25: Micrografias das superfícies de fratura para as amostras estudadas.(a) PP Puro (b) PP + C2 + 0,01%NTC (c) PP + C2 + 0,05%NTC (d) PP + C2 + 0,1%NTC.....	71
Figura 4.26: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de polipropileno puro.....	72
Figura 4.27: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de polipropileno com carga C2.....	73
Figura 4.28: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de PP + C2 + 0,01% NTC.....	73
Figura 4.29: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de PP + C2 + 0,05% NTC.....	74
Figura 4.30: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de PP + C2 + 0,1% NTC.....	74
Figura 4.31: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de PP + C2 + 0,5% NTC.....	75
Figura 4.32: Gráfico de barras da variável “Módulo de Elasticidade” para as amostras estudadas.....	76
Figura 4.33: Gráfico de barras da variável “Tensão no Limite de Escoamento” para as amostras estudadas.	76
Figura 4.33: Gráfico de barras da variável “Tensão na Ruptura” para as amostras estudadas.....	77

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades de diferentes tipos de PP ⁽²⁴⁾	25
Tabela 2.2: Classificação das principais técnicas termoanalíticas	36
Tabela 3.1: Programação utilizada para a obtenção de nanotubos de carbono sobre a sílica por DQV.	44
Tabela 4.1: Composição das cargas utilizadas.	51
Tabela 4.2: Dados de termogravimetria para as Cargas C1 e C2, antes e após o crescimento de nanotubos de carbono.	58
Tabela 4.3: Temperaturas de máxima degradação, percentual de perda de massa e temperatura de início da perda das amostras estudadas obtidas a partir das curvas DrTG.	63
Tabela 4.4: Valores das temperaturas e entalpias de fusão e do grau de cristalinidade para as amostras estudadas.	68

Lista de Abreviaturas e siglas

AM	- Anidrido maléico
ATR	- Reflectância total atenuada.
CVD	- Chemical Vapor Deposition (Deposição química em fase vapor)
CNT	- Carbon Nanotubes
DQV	- Deposição Química na Fase Vapor
DrTG	- Derivada primeira da curva TG
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	- Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	- Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
HiPCO	- Alta pressão de monóxido de carbono
IUPAC	- União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MFA	- Microscopia de Força Atômica
MTDSC	- DSC Modulada
MWNT	- Multiwall nanotubes (Nanotubos de paredes múltiplas ou NTPM)
NTC	- Nanotubos de carbono
PP	- Polipropileno
RPM	- Rotações por minuto
SEM	- Scanning Eletronic Microscopy (Microscopia eletrônica de varredura)
SWNT	- Single wall nanotubes (Nanotubos de paredes simples ou NTPS)
T_{amb}	- Temperatura ambiente
T_f ou T_m	- Temperatura de fusão ou “melt” ou intervalo de escoamento
T_g	- Temperatura de transição vítrea
TG	- Termogravimetria
TGA	- Analisador Termogravimétrico
WDS	- Espectroscopia de comprimento de onda dispersivo

Sumário

Agradecimentos:	4
Epigrafe	5
RESUMO.....	6
Abstract	8
Lista de Figuras.....	9
Lista de Tabelas	11
Lista de Abreviaturas e siglas.....	12
CAPÍTULO 1	15
1 Introdução.....	15
CAPÍTULO 2	18
2 Revisão Bibliográfica	18
2.1 Nanotubos de carbono	18
2.2 Polímeros	21
2.3 Polipropileno	23
2.4 Nanocompósitos Poliméricos com Nanotubos de Carbono	26
2.5 Técnicas de Obtenção e Caracterização dos Materiais	31
2.5.1 Deposição Química em Fase Vapor (DQV).....	31
2.5.2 Análise Térmica	34
2.5.3 Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	40
2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
CAPÍTULO 3	43
3 Metodologia Experimental.....	43
3.1 Crescimento dos Nanotubos de Carbono sobre Carga de óxidos metálicos.....	43
3.2 Preparação das Amostras	44
3.3 Cracterização dos Materiais.....	45
3.3.1 Termogravimetria (TG)	45

3.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	45
3.3.3	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	45
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
3.3.5	Propriedades Mecânicas	46
CAPÍTULO 4		47
4	Resultados e Discussão.....	47
4.1	Projeto e Construção do Forno Trizonal para o Crescimento dos NTC ..	47
4.1.1	Dimensionamento do tubo para crescimento dos NTC	47
4.1.2	Cálculo da Resistência Ôhmica	48
4.1.3	Projeto da Carcaça Metálica.....	48
4.1.4	Construção dos Suportes Refratários.....	48
4.1.5	Elaboração do Projeto Elétrico e Construção do Módulo de Controle de Temperatura.....	48
4.1.6	Montagem do forno.....	49
4.2	Definição da Carga a ser utilizada como Substrato para o crescimento dos NTC.....	51
4.3	Preparação das Amostras	54
4.4	Caracterização dos materiais por TG.....	55
4.5	Caracterização das amostras por DSC	64
4.6	Caracterização do polipropileno por FTIR.....	70
4.7	Caracterização dos materiais por MEV	71
CAPÍTULO 5		80
5	Conclusões	80
CAPÍTULO 6		82
6	Sugestões para trabalhos futuros	82
CAPÍTULO 7		83
7	Referências Bibliográficas.....	83

CAPÍTULO 1

1 Introdução

Os materiais compósitos - sistemas constituídos por dois ou mais materiais componentes - estão sendo cada vez mais empregados em substituição a materiais tradicionais cujas propriedades não atendem às demandas cada vez mais exigentes de desempenho.

Recentemente, uma classe de materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas tem se destacado: os chamados nanocompósitos. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz na qual as partículas do segundo material encontram-se dispersas.

Os nanocompósitos poliméricos têm sido bastante estudados por propiciar a melhora de diversas propriedades como o aumento da estabilidade térmica, da estabilidade dimensional e da rigidez, a redução da flamabilidade e da permeabilidade a gases e a água, e o aumento da tensão de ruptura e módulo de elasticidade, com emprego de baixos teores de carga.

A preparação de nanocompósitos poliméricos permite, em muitos casos, encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga e um elevado nível de desempenho que pode resultar da sinergia entre os componentes.

Dentre os diversos materiais usados em nanotecnologia estão os materiais nanostruturados de carbono. Nos últimos anos, a pesquisa envolvendo os nanotubos de carbono (NTC) se tornou extremamente ampla e diversificada, possibilitando vários tipos de aplicação em áreas como a engenharia de materiais, química, eletrônica e medicina.

O grande potencial de aplicações dos NTC se deve às suas propriedades físicas e químicas, tais como grande área superficial e excelentes propriedades termomecânicas, as quais possibilitam sua aplicação em sensores, filtro sem membranas e também na criação de novos biomateriais como compósitos para a engenharia de reconstrução de tecidos. A mistura de NTC com outros materiais como polímeros pode gerar compósitos inteligentes com novas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. Devido a essas mudanças físicas, o uso de compósitos na área biomédica tem aumentado enormemente nas últimas décadas, com a incorporação de nanoestruturas em matrizes biológicas e de biopolímeros.

O polipropileno (PP) é um polímero de grande importância comercial e industrial. É um material leve, flexível, de excelente resistência química, propriedades essas que contribuem para uma extensa gama de aplicações. Podem-se destacar as aplicações do polipropileno nas indústrias automobilísticas, de eletrodomésticos, de produtos de consumo, de embalagens e de produtos médicos. No entanto, esse polímero apresenta algumas desvantagens, principalmente em relação às propriedades mecânicas. Essas são geralmente modificadas pela sua mistura com cargas como o talco, mica, argila, vidro e juta (fibra têxtil vegetal que é geralmente usada para a confecção de sacos de café). A adição de nanocargas para melhorar as propriedades mecânicas e outras propriedades, incluindo mudanças na cristalização do polímero, tem se mostrado uma alternativa interessante.

As propriedades dos compósitos poliméricos com NTC dependem, dentre outros, de fatores como o processo de síntese dos nanotubos, seu diâmetro e comprimento e quantidade e tipo de impurezas presentes. Entretanto, um fator crítico é a dispersão dos nanotubos em tubos individuais nas matrizes poliméricas.

O objetivo geral do presente trabalho foi a obtenção de compósitos de nanotubos de carbono crescidos sobre a sílica (SiO_2), dispersos em matriz de polipropileno, visando a melhoria de propriedades térmicas e mecânicas do polímero. Os

objetivos específicos foram: projeto e construção de forno trizonal para o crescimento dos nanotubos de carbono, síntese dos NTC crescidos sobre a sílica, obtenção dos nanocompósitos com diversas concentrações de NTC por meio de mistura mecânica, caracterização dos materiais e avaliação de propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos em função dos teores de nanotubos de carbono adicionados.

A síntese dos nanotubos de carbono crescidos sobre a sílica teve como agente motivador a possibilidade de se melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do PP pela presença dos NTC mais bem dispersos, sem a introdução de uma nova etapa no processo, uma vez que a SiO_2 já é utilizada como carga na produção industrial do polipropileno.

Para caracterização dos materiais e avaliação do desempenho dos compósitos foram empregadas as técnicas de Análise Térmica (Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial), Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e Ensaio de Tração.

Composta por sete capítulos essa dissertação trás, no capítulo 1, uma breve introdução sobre o tema e os objetivos do trabalho. No capítulo 2 são abordados os principais aspectos e o “estado da arte” relacionados à produção de nanotubos de carbono e seu uso em compósitos poliméricos, assim como uma descrição das técnicas empregadas para a obtenção, caracterização e avaliação de desempenho dos materiais estudados. No capítulo 3, é descrita a metodologia adotada para a consecução dos objetivos propostos, e no capítulo 4 os resultados obtidos são discutidos. O capítulo 5 traz as conclusões do trabalho. Já no capítulo 6 seguem as sugestões para trabalhos futuros sobre o tema. No capítulo 7 estão listadas as referências bibliográficas consultadas.

CAPÍTULO 2

2 Revisão Bibliográfica

Esse capítulo aborda os aspectos gerais sobre nanotubos de carbono, o “estado da arte” relacionado aos nanocompósitos poliméricos, assim como a técnica de obtenção de NTC utilizada no presente trabalho, a Deposição Química em fase Vapor (DQV).

Adicionalmente são apresentados os conceitos fundamentais da ciência dos polímeros, aspectos gerais do polipropileno e as técnicas analíticas utilizadas para a caracterização dos materiais e avaliação do desempenho dos compósitos, quais sejam: Análise Térmica (Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial), Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e Ensaio de Tração.

2.1 *Nanotubos de carbono*

Os nanotubos de carbono (NTC) são cilindros longos de átomos de carbono unidos por ligações covalentes, com diâmetro variando de 0,7 a 50nm e comprimento variando de 0,5 a 100 μ m. Foram primeiramente sintetizados por Iijima em 1991 ⁽¹⁾, sendo o primeiro nanocompósito polimérico utilizando nanotubos de carbono como carga reportado por Ajayan e colaboradores em 1994 ⁽²⁾.

Existem, basicamente, dois tipos de NTC: nanotubos de carbono de parede simples (NTPS) e nanotubo de carbono de paredes múltiplas (NTPM). Os NTPS podem ser considerados como sendo uma folha simples de grafeno enrolada em

forma de cilindro, enquanto os NTPM são constituídos por cilindros de grafenos concêntricos.

Os nanotubos de carbono possuem uma combinação única de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas que os tornam excelentes candidatos para substituir ou complementar as nanocargas convencionais na fabricação de nanocompósitos poliméricos multifuncionais.

Podem ser usados, dentre outros, na confecção de diferentes tipos de dispositivos, como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e sensores biológicos e pontas para microscópio de força atômica (MFA) ⁽³⁾.

Alguns nanotubos são mais fortes que o aço, mais leves que o alumínio e melhores condutores que o cobre ⁽⁴⁾. Possuem inércia química, grande superfície específica, alta flexibilidade, módulo de Young superior a 1Tpa - comparável ao do diamante ⁽⁵⁻⁹⁾ e sua tensão de ruptura pode chegar a ser 50 vezes maior que a do aço ⁽¹⁰⁾.

A maioria das propriedades dos NTC depende do seu diâmetro e ângulo quiral, relacionado com a helicidade. Esses dois parâmetros, diâmetro e helicidade, são cristalograficamente definidos por dois índices (n, m) conhecidos como índices de Hamada. ⁽¹¹⁻¹²⁾ . Um nanotubo de carbono de parede simples pode ser construído por uma folha de grafite enrolada de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. Os NTC podem ser chamados “armchair”, “zigzag” ou “quiral”. Na figura 2.1 são mostrados os três tipos de tubos mencionados.

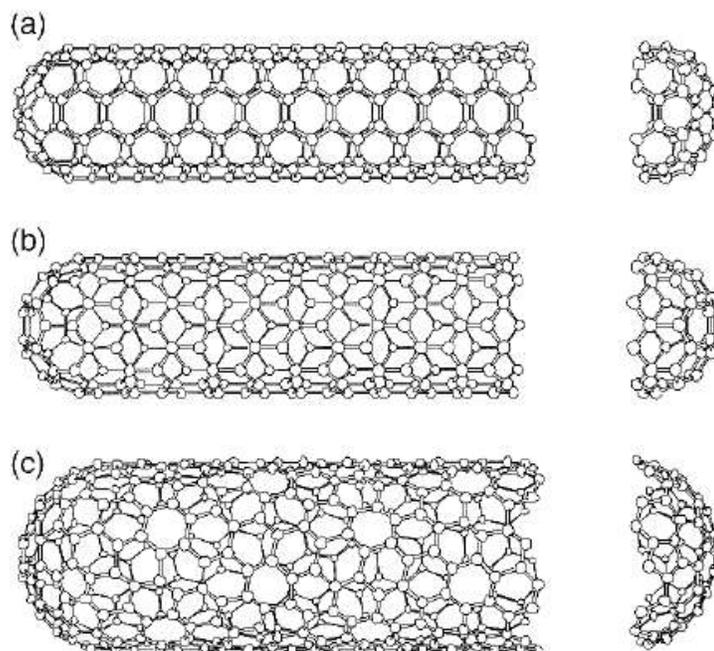


Figura 2.1: Tipos de nanotubos de carbono monocamada segundo orientação de suas redes cristalinas: (a) nanotubos armchair (5,5), (b) nanotubos zigzag (9,0) e (c) nanotubos quiral (10,5) ⁽¹³⁾.

O avanço das pesquisas em nanotubos de carbono foi claramente impulsionado pelo desenvolvimento dos processos de síntese, levando à produção de feixes de nanotubos de boa qualidade. A funcionalização de nanotubos de carbono por meio de suas paredes, pontas ou por encapsulamento tem sido vista como uma forma de explorar o potencial dos NTC na nanotecnologia. Essas estruturas quimicamente modificadas podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas e biológicas, com outros grupos químicos como fármacos ou moléculas tóxicas ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾ e, até mesmo, com vírus e bactérias, ⁽¹⁶⁻¹⁷⁾ tornando-os sensores capazes de detectar pequenos traços da espécie alvo e com alta seletividade.

2.2 Polímeros

Um polímero (do grego: poli = *muitos* e meros = *parte, porção, segmento*) é uma substância macromolecular, construída por ligações covalentes de, no mínimo, 50 segmentos moleculares, denominados meros. A palavra polímero foi introduzida em 1832 por Jons Jacob Berzélius para substâncias que teriam composição química idêntica, mas diferiam na massa molar (por exemplo, acetileno, benzeno e estireno, com fórmula C_nH_n , com $n = 2, 6$ e 8 , respectivamente). A utilização de polímeros é ampla e muito antiga, assim como outros materiais tais como madeira, couro e borracha que acompanham o desenvolvimento do homem. Atualmente, a maior parte dos polímeros usados são materiais sintéticos com propriedades e aplicações variadas.

Como dito, polímeros são macromoléculas formadas a partir da repetição de unidades estruturais menores que são, no caso dos polímeros vinílicos, equivalentes ao monômero, substância básica que apresenta pelo menos dois pontos de reação. De acordo com a IUPAC, polímero pode ser definido como: “Substância composta de átomos ou grupo de átomos (unidades de repetição ou monômeros) interligados entre si em quantidades suficientes para desenvolver um conjunto de propriedades que não varie significativamente com a adição de uma ou mais unidades de repetição” ⁽¹⁸⁾.

Os polímeros podem ser classificados de várias formas, conforme listado abaixo:

- Quanto à estrutura: linear, ramificado ou rede polimérica
- Quanto aos tipos de monômeros: homopolímero ou copolímero
- Quanto à morfologia: amorfo ou parcialmente cristalino
- Quanto ao estado físico: sólido rígido, estado de borracha ou líquido
- Quanto à isomeria: atático, sindiotático ou isotático
- Quanto ao comportamento em função da temperatura: termoplástico ou termorrígido (termofixo)
- Quanto ao uso final: plásticos, borrachas (elastômeros), fibras, adesivos e revestimentos

Os átomos que constituem os polímeros estão ligados uns aos outros por meio das ligações covalentes formadas durante o processo de polimerização - ligações primárias, que são responsáveis pelas estabilidades térmica e química dos polímeros. As interações secundárias ocorrem entre moléculas (intermoleculares) ou entre segmentos da mesma molécula polimérica (intramoleculares), podendo ser do tipo ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e interações dipolo-dipolo. Essas interações determinam uma grande parte das propriedades físicas associadas ao composto, tais como a temperatura de fusão, solubilidade e características de escoamento ⁽¹⁹⁾.

Os polímeros podem existir em diferentes estados físicos, de acordo com a temperatura e com sua massa molar, sendo que as mudanças de estado ocorrem, com frequência, em intervalos de temperatura, mais do que a uma temperatura determinada. Diferentemente das substâncias de baixa massa molar, observa-se para os polímeros uma zona intermediária entre os estados sólido e líquido, onde o material adquire propriedades de borracha. Nesses casos, têm-se duas temperaturas de transição, uma transição sólido rígido-borracha, conhecida como transição vítrea (T_g), e uma segunda transição borracha-líquido, a qual se denomina temperatura ou intervalo de escoamento, T_f ⁽²⁰⁾.

Os polímeros podem ser amorfos ou, se possuírem estrutura regular, podem se ordenar e alcançar certo grau de cristalinidade. A presença de regiões cristalinas em um polímero dá origem a mudanças importantes nas propriedades do material como na densidade, na rigidez e na transparência.

A reação de polimerização é o processo pelo qual o polímero é formado a partir dos monômeros. A forma mais simples e usual de se classificar essas reações é por meio do esquema cinético de polimerização, em que a reação pode ser por adição (poliadição) ou por condensação (policondensação). A polimerização por adição difere das policondensações em diversos aspectos. As poliadições são reações em cadeia apresentando três diferentes etapas reacionais: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidades e mecanismos diferentes. A

policondensação é uma reação em etapas em que não há distinção reacional entre o início da formação do polímero, o crescimento macromolecular e a interrupção desse crescimento ⁽²¹⁾.

São quatro os principais processos empregados industrialmente para reações de polimerização: em massa, em solução, em emulsão e em suspensão. As duas primeiras se dão em sistemas homogêneos; as duas últimas em sistemas heterogêneos. Cada um desses processos apresenta condições específicas, originando polímeros com características diferentes ⁽²¹⁾.

2.3 Polipropileno

O polipropileno, um dos materiais derivados do petróleo mais produzidos e consumidos no mundo, é um termoplástico que apresenta propriedades mecânicas moderadas, aliadas a um baixo custo de produção. Segundo estudos da Associação Brasileira da Indústria do Plástico, a ABIPLAST, em 2012, o polipropileno (PP) representava 27% do total de resinas termoplásticas consumidas no Brasil. Nesse mesmo ano, a indústria de polímeros produziu 6,66 milhões de toneladas de polímeros com um faturamento de 56,49 bilhões de reais ⁽²²⁾.

Utilizado na fabricação de brinquedos, utilidades domésticas, embalagens, gramas artificiais, pelúcias, pára-choques de veículos, além de várias partes internas dos carros como, painéis, tapetes, estofados, carcaça da bateria, o polipropileno é um material totalmente reciclável. A possibilidade de melhorar suas propriedades, além de aumentar ainda mais o leque de sua utilização também possibilita uma maior durabilidade dos materiais acabados, o que agrega valor, tanto econômico quanto social, principalmente enquanto não se encontram soluções economicamente viáveis ao problema da biodegradabilidade de tais materiais junto ao meio ambiente.

O PP é um polímero de baixa densidade que oferece um bom equilíbrio de propriedades térmicas, químicas e elétricas. As suas propriedades mecânicas podem ser significativamente melhoradas por meio da incorporação de fibra de vidro, o que não é muito comum, pois quando isso se faz necessário, geralmente utiliza-se um plástico de engenharia como as poliamidas, por exemplo. Uma das cargas mais utilizadas é o talco, que confere estabilidade dimensional, atua como agente nucleante e melhora o aspecto superficial da peça.

O polipropileno é obtido a partir do monômero propileno em reação de poliadicação com catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou metalocênico, os quais tornaram possível a sua produção em grande escala e com características tais como uma estreita distribuição de massa molar e um maior grau de cristalinidade.

De acordo com a taticidade, o polipropileno pode se apresentar como isotático, sindiotático ou atático, conforme pode ser visto na Figura 2.2. Dependendo do tipo de arranjo das cadeias do polímero, esse apresentará diferentes propriedades.

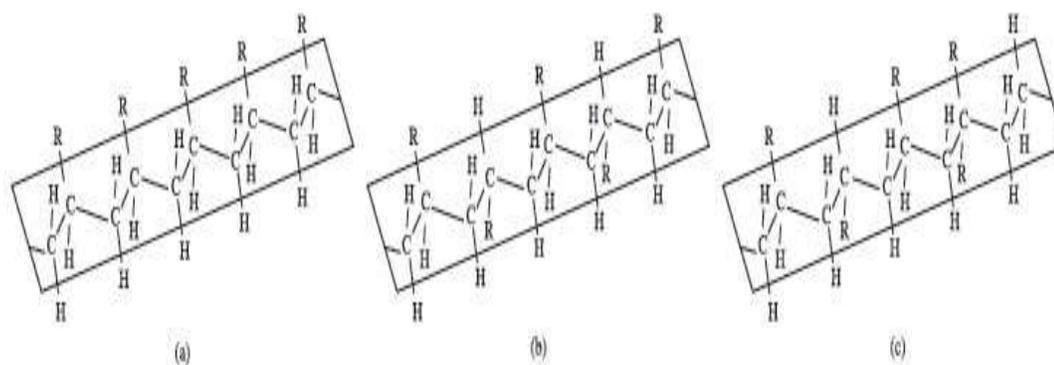


Figura 2.2: Taticidade do polipropileno. Estrutura química do PP. a) isotático, b) sindiotático; e c) atático.

No polipropileno isotático, os grupos metila estão todos do mesmo lado e no mesmo plano da cadeia polimérica (Figura 2.2 a). Quando os grupos metila apresentam-se acima e abaixo do plano da cadeia polimérica, alternadamente, o

polipropileno é classificado como sindiotático (Figura 2.2 b). Para os atáticos, não há regularidade na distribuição (Figura 2.2 c).

A capacidade de cristalização e a cristalinidade do PP são governadas, dentre outros parâmetros, pela taticidade da cadeia e esta varia consideravelmente. O grau de cristalinidade, tanto das cadeias sindiotáticas como das isotáticas varia de 40 a 70%. Maior cristalinidade requer sempre maior isotaticidade, o que implica na existência de sequências estereoespecíficas longas e ininterruptas ao longo da cadeia ⁽²³⁾. Quanto maior a cristalinidade, maior será a densidade, rigidez, resistência mecânica, resistência térmica e resistência a solventes. Na tabela 2.1 estão listadas algumas propriedades dos diferentes tipos de polipropileno.

Tabela 2.1: Propriedades de diferentes tipos de PP ⁽²⁴⁾.

Propriedades	Isotático	Sindiotático	Atático
Densidade (g/cm ³)	0,92 – 0,94	0,89 – 0,91	0,85 – 0,90
Ponto de fusão (°C)	165	135	--
Solubilidade em hidrocarbonetos (20°C)	Não apresenta	Média	Alta

O polipropileno pode existir em três diferentes formas cristalinas (polimorfismo). A estrutura cristalina polimórfica mais comum é a forma α ou monoclinica, a qual se organiza em diferentes microestruturas lamelares e esferulíticas. A forma β , ou hexagonal, é encontrada após cristalização sob gradientes de temperaturas, condições de resfriamento brusco ou pela adição de um agente nucleante específico. Essa forma cristalográfica é metaestável e sob condições apropriadas de aquecimento, pode se converter para a forma α . A forma γ ou triclinica é similar à forma α e aparece sob condições de baixa massa molar e altas pressões ⁽²⁵⁾.

2.4 Nanocompósitos Poliméricos com Nanotubos de Carbono

Materiais compósitos, também conhecidos como materiais reforçados, também estão presentes na natureza, tais como a madeira que são fibras fortes e flexíveis de celulose ligadas por um plástico natural conhecido como lignina. São materiais multifásicos produzidos de modo a combinar as melhores propriedades dos matérias que os formam.

Os compósitos são formados por uma fase contínua denominada matriz e outra descontínua denominada fase dispersa. O material matriz proporciona estrutura ao compósito, mantendo a fase dispersa em sua posição relativa, sendo que essa proporciona variações nas propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do compósito como um todo.

Buscando melhorias nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos polímeros, os primeiros nanocompósitos usavam sílica, alumina, vidro, carbetto de silício, boro, nanofibras de carbono, negro de fumo, dentre outros. Porém, esses materiais muitas vezes têm dimensões cujos diâmetros podem chegar a microns e seus comprimentos da ordem de milímetros. Com os avanços da tecnologia, materiais nanoestruturados têm sido cada vez mais desenvolvidos e, pela alta superfície por unidade de massa que eles possuem, as suas interações com as matrizes dos compósitos vem sendo melhoradas.

Quando a fase dispersa é um nanomaterial, como o nanotubo de carbono, pode-se chamar o compósito formado de nanocompósito, como no caso do presente trabalho.

As propriedades dos nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono dependem de vários fatores, além do tipo de polímero presente: processo de síntese dos nanotubos, processos de purificação dos nanotubos (quando ocorrem), quantidade e tipo de impurezas nos nanotubos, diâmetro e

comprimento dos nanotubos e orientação desses na matriz polimérica. Essas variações respondem por várias inconsistências aparentes na literatura.

Recentes avanços relacionados à síntese dos NTC permitiram sua produção em larga escala com custos menores comparativamente às fibras de carbono convencionais, possibilitando a produção de compósitos poliméricos com propriedades especiais.⁽²⁶⁾

Entretanto, a pouca solubilidade e autoagregação dos NTC por forças de Van de Waals comprometem a sua dispersão na matriz polimérica, característica essencial para a obtenção de um material homogêneo, e ainda é um desafio para a indústria e para a academia. A dispersão dos NTC em uma matriz polimérica é influenciada, principalmente, pelas propriedades dos nanotubos de carbono, tais como seu comprimento, diâmetro e características da superfície, e também pelas características dos polímeros tais como a viscosidade e as condições de mistura.

Assim, a principal questão que se coloca na preparação dos compósitos polímero/NTC é como maximizar a compatibilidade interfacial entre os nanotubos de carbono e a matriz polimérica, para que haja uma dispersão homogênea das nanopartículas ao longo da fase contínua.

A desagregação dos nanotubos de carbono antes do processo de preparação dos compósitos é recomendada, uma vez que, em função das interações entre as nanopartículas, os NTC se entrelaçam formando agregados micro ou macroscópicos. Tratamentos químicos de oxidação e agitação por ultrassom são técnicas muito utilizadas para dispersar os nanotubos de carbono⁽²⁷⁾.

A influência das condições de síntese de compósitos de NTC/poli(hidroximetacrilato) foi estudada por Prashantha e colaboradores⁽²⁸⁾. Os materiais foram produzidos via mistura mecânica conjuntamente com sonificação, com o objetivo de melhorar a dispersão dos NTC na matriz polimérica. O efeito dessa melhor dispersão foi traduzido em um aumento da estabilidade térmica e da força de tração e da tensão máxima de ruptura dos corpos de prova.

Propriedades mecânicas de nanocompósitos à base de polipropileno e NTC foram estudadas por Nurul e colaboradores. ⁽²⁹⁻³⁰⁾ . As amostras foram obtidas por meio de mistura a 180°C por 20 minutos. Estudos microscópicos revelaram um grande número de linhas de fratura na superfície do compósito, evidenciando que o material se tornou pouco dúctil comparativamente ao polímero puro.

Estudos recentes ⁽³¹⁻³⁶⁾ mostraram que há uma melhoria da dispersão de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas quando da utilização de moinho de três cilindros a temperaturas elevadas.

A avaliação das propriedades e do processamento de polietileno com nanotubos de carbono na presença de grafeno foi estudada por El Achaby ⁽³⁷⁾. Os nanocompósitos foram elaborados com teores de 0,5%, 1% e 3% em massa de conteúdo nanoparticulado, por meio de mistura desses com o polímero fundido. Foi observado que a adição dos nanomateriais melhorou algumas propriedades mecânicas e ensaios de termogravimetria evidenciaram que houve um aumento na estabilidade térmica do compósito formado com adição de 3% do nanomaterial.

A adição de um agente de acoplamento aos nanocompósitos tem sido prática, também com o objetivo de evitar a aglomeração dos NTC. Dentre eles, o anidrido maleico (AM) vem sendo bastante estudado. Asgaray e colaboradores. ⁽³⁸⁾ utilizaram o AM a 3% em massa em matrizes de polipropileno com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) em concentrações de 0, 0,5, 1,5, 2,5 e 3,5 (% em massa). Como resultado foram observados incrementos nas resistências ao impacto, tração e flexão, principalmente na concentração de 2,5% de NTCPM. Uma provável explicação para tal fato é a de que os NTCPM preenchem os espaços vazios dos compósitos e a adição de AM gera uma forte interação entre a matriz polimérica e o nanomaterial. Além disso, micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostraram que um aumento da população de NTCPM (acima de 2,5%), leva à aglomeração do material, o que piora as referidas propriedades mecânicas.

Fei Xin ⁽³⁹⁾ estudou o efeito da adição de Triton (80% em massa em relação ao teor de NTC) como surfactante para auxiliar na dispersão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. A melhor dispersão da nanocarga gerou nanocompósitos com melhores propriedades elétricas relativamente aos materiais sem o surfactante.

Vários grupos de pesquisa têm focado seus trabalhos na funcionalização dos NTC com estruturas orgânicas, inorgânicas e organometálicas, com o objetivo de melhorar a dispersão do nanotubos de carbono, por meio de interações covalentes, não covalentes e iônicas entre esses e os polímeros, tais como os grupos de Kim, ⁽⁴⁰⁾ Lee, ⁽⁴¹⁾, Wang ⁽⁴²⁾ e Kim. ⁽⁴³⁾

Em 2000 Riggs e colaboradores ⁽⁴⁴⁾ funcionalizaram NTC solúveis em fases aquosas e orgânicas com o copolímero poli(propionil-etilimina-co-etilimina) (PPEI-EI). Na mesma linha, outros grupos realizaram funcionalizações em nanotubos de carbono a partir de outros polímeros como o polivinilacrilato-vinilacrilato (PVA-VA), poli(N-vinilcarbazona)-poliestireno (PVK-PS) e poliestireno(PS). ⁽⁴⁵⁻⁴⁶⁾

Vários estudos sobre a dopagem de nanotubos de carbono com polímeros foram relatados na literatura, dentre eles o poli(m-fenilenovinileno-co-2,5-dioctoxi-p-fenileno vinileno) (PmPV). ⁽⁴⁷⁻⁵³⁾

A polimerização *in situ* em meio orgânico como tetrahidrofurano, tolueno, clorofórmio e 1,4-dioxano, na presença de um catalisador e dos nanotubos de carbono tem sido utilizada para a obtenção dos nanocompósitos poliméricos com maior grau de dispersão. Como exemplo cita-se a produção do nanocompósito à base de poli(fenilacetileno) (NTC/PPA) ⁽⁵⁴⁾, polipirrol (NTC/PPY) ⁽⁵⁵⁻⁵⁶⁾ e polianilina (NTC/PANI). ⁽⁵⁷⁻⁵⁸⁾

Zhou e colaboradores. ⁽⁵⁹⁾ produziram compósitos de polipropileno grafitizado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) a partir da reação entre o PP contendo grupos hidroxilas e os NTCPM com grupos 2-bromoisobutilil.

Resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os nanotubos se dispersaram homogênea e na matriz polimérica, tendo, como consequência, um aumento bastante significativo na estabilidade térmica e na condutividade dos compósitos.

Liu e colaboradores.⁽⁶⁰⁾ estudaram a influência da concentração de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados, nas propriedades mecânicas de compósitos com o polipropileno. Os materiais foram preparados a partir de uma mistura de nanotubos funcionalizados, previamente sonificados, com xileno, via misturador thermo Haake a 60 RPM, a 180°C por 2 minutos. Os teores estudados variaram de 0,1 a 0,6% em massa de NTC. Por meio de análise térmica, foi possível concluir que os nanotubos de carbono são eficazes como agentes de nucleação de cristais de PP, aumentando à cinética e temperatura de cristalização. Resultado semelhante foi corroborado em diversos trabalhos relatados pelos grupos de Prashantha⁽⁶¹⁾, Pujari⁽⁶²⁾, Grady⁽⁶³⁾, Causin⁽⁶⁴⁾, Valentini⁽⁶⁵⁾ e Bikiaris⁽⁶⁶⁾.

O efeito da funcionalização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com o ácido itacônico e seu derivado monometilitaconato foi estudado por Mehrdad e colaboradores.⁽⁶⁷⁾ Ensaio mecânicos mostraram uma sensível melhora na resistência ao escoamento e no módulo de Young para os nanocompósitos com baixa concentração de NTC (até 0,75% em massa).

Compósitos de nanotubos de carbono em matriz de poli(cloreto de vinila) (PVC), com teores entre 0,1 e 1,0% (em massa) de nanotubos de carbono de paredes múltiplas não funcionalizados e funcionalizados com grupos carboxila, foram estudados por Araújo⁽²⁷⁾. A dispersão dos nanotubos na matriz de PVC foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN), indicando que os nanotubos se encontravam dispersos na matriz com alguns domínios de aglomeração, independente do teor ou da funcionalização dos nanotubos. As propriedades mecânicas, módulo de elasticidade e resistência à tração máxima dos nanocompósitos permaneceram inalteradas em relação ao PVC puro. Entretanto,

a deformação na ruptura foi significativamente reduzida para todos os nanocompósitos, sugerindo que os domínios de nanotubos aglomerados influenciam essa propriedade. Segundo o autor, a temperatura de transição vítrea do PVC nos nanocompósitos independe do teor de nanotubos de carbono, enquanto a resistividade elétrica volumétrica foi reduzida em até dez ordens de grandeza nos nanocompósitos com teor de nanotubos de carbono superior a 0,4 % em relação ao polímero puro.

2.5 Técnicas de Obtenção e Caracterização dos Materiais

Nesse item será abordada a técnica de Deposição Química em Fase Vapor (DQV), empregada para a obtenção dos nanotubos de carbono crescidos sobre carga e as técnicas de análise térmica, DSC e TG, Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ensaio de Tração, empregadas para caracterizar e avaliar o desempenho dos materiais estudados.

2.5.1 Deposição Química em Fase Vapor (DQV)

A Deposição Química em Fase Vapor tem sido utilizada desde a década de 1950⁽⁶⁸⁻⁶⁹⁾ para produção de fibras de carbono⁽⁷⁰⁾. Em 1993, Endo e colaboradores.⁽⁷¹⁾ publicaram um artigo sobre o crescimento de nanotubos pirolíticos de paredes duplas por pirólise do benzeno à 1100°C. No mesmo ano, utilizando acetileno a 700°C, Yacamán e colaboradores.⁽⁷²⁾ produziram nanotubos de paredes múltiplas. Para promover o crescimento de nanotubos, foram utilizadas, nos dois casos, partículas de ferro como catalisador. Três anos mais tarde, os nanotubos de paredes múltiplas começaram a ser produzidos, usando-se como precursor de carbono, o etileno e o metano, dentre outros hidrocarbonetos⁽⁷³⁻⁷⁴⁾.

Em 1996, utilizando monóxido de carbono a 1200°C catalisado por partículas de molibdênio, Daí e colaboradores.⁽⁷⁵⁾ produziram os primeiros nanotubos de paredes simples por DQV. Outros precursores de carbono foram utilizados, como

o benzeno ⁽⁷⁶⁾, acetileno ⁽⁷⁷⁾, etileno ⁽⁷⁸⁾ e metano ⁽⁷⁹⁾ e diversos catalisadores cerâmicos.

As principais variáveis que devem ser controladas para o crescimento de nanotubos de carbono são: a quantidade de hidrocarbonetos e catalisadores envolvidos, a temperatura de termo decomposição desses hidrocarbonetos, a morfologia e a forma de impregnação das matrizes com os catalisadores. As experiências, de um modo geral, mostraram que em baixa temperatura (600-900°C) são sintetizados nanotubos de paredes múltiplas e em altas temperaturas (900-1200°C), nanotubos de paredes simples.

Pode-se dividir o processo de síntese de nanotubos de carbono via DQV em três categorias: a dos catalisadores suportados em substratos ⁽⁸⁰⁻⁸²⁾, a dos catalisadores embebidos em matrizes cerâmicas ⁽⁸³⁾ e outra nas quais o crescimento ocorre por mudança de fase do gás (HiPCo ou sob Alta pressão de monóxido de carbono) com alta pressão de trabalho ⁽⁸⁴⁾. Em todos esses métodos um catalisador é colocado no interior do reator e aquecido, enquanto o reator é alimentado por dois ou mais tipos de gases, normalmente um precursor de carbono (metano, gás natural, etileno, acetileno ou outro hidrocarboneto), um gás inerte como carreador dos outros gases (geralmente argônio) e em alguns métodos um redutor para reduzir as partículas metálicas (o hidrogênio).

Geralmente, os catalisadores mais usados são metais de transição como Fe, Ni e Co ou seus óxidos, na forma de nanopartículas com diâmetro inferior a 20nm. Estes são submetidos a um ambiente rico em carbono a uma temperatura entre 600-1200°C. Nessas condições, as nanopartículas metálicas absorvem o carbono e se tornam saturadas, favorecendo a precipitação do carbono na forma de tubo.

Esses catalisadores geralmente são dispersos sobre um substrato plano de silício ou outro material inerte, poroso e de grande área superficial. Pode-se também produzir uma solução sólida entre óxidos de metais de transição (Fe,Ni,Co) ⁽⁸⁵⁻⁸⁶⁾ e óxidos cerâmicos estáveis termicamente ⁽⁸⁷⁻⁸⁸⁾. Desta maneira, o metal catalisador fica homogeneamente disperso e “diluído” na matriz cerâmica.

Conforme dito, processo de síntese via DQV promove a termo decomposição ou pirólise dos hidrocarbonetos usados como precursores. Esta termo decomposição é promovida em um gás inerte, que evita a sua transformação em gás carbônico e também promove o transporte dos subprodutos de reação.

Um sistema DQV é basicamente um forno tubular onde um tubo, geralmente de quartzo ou carbetto de silício, recebe a passagem dos gases com vazão e composição da mistura controladas, sendo submetido a temperaturas e tempos de processo também controlados.

Um esquema desse tipo de forno, que foi projetado e construído no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física de UFMG, é mostrado na Figura 2.3.

Em geral, os processos de crescimento de NTC por DQV ocorrem à pressão atmosférica e a reação de síntese é catalisada com a utilização de metais de transição em forma de nanopartículas ancoradas em um suporte, geralmente mesoporoso (um material poroso cujos poros têm diâmetro entre 2 e 50 nm), de metal-óxido termicamente estável. A reação de pirólise ocorre, preferencialmente, na superfície das nanopartículas do catalisador ancorado.

O hidrocarboneto carregado pelo gás inerte é adsorvido e dissociado na superfície metálica da nanopartícula do catalisador, onde há a formação de átomos de carbono adsorvidos. Esses átomos de carbono podem dissolver-se e difundir-se através do metal, podendo precipitar em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces entre o metal e o suporte.

Assim sendo, as partículas metálicas são destacadas da superfície e transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto a superfície ativa continua disponível para a reação, já que o carbono não se acumula sobre ela. Podem ocorrer nucleações na superfície, conduzindo à formação de filmes de

carbono que efetivamente desativam o catalisador, o qual é denominado carbono encapsulante ⁽⁸⁹⁾.

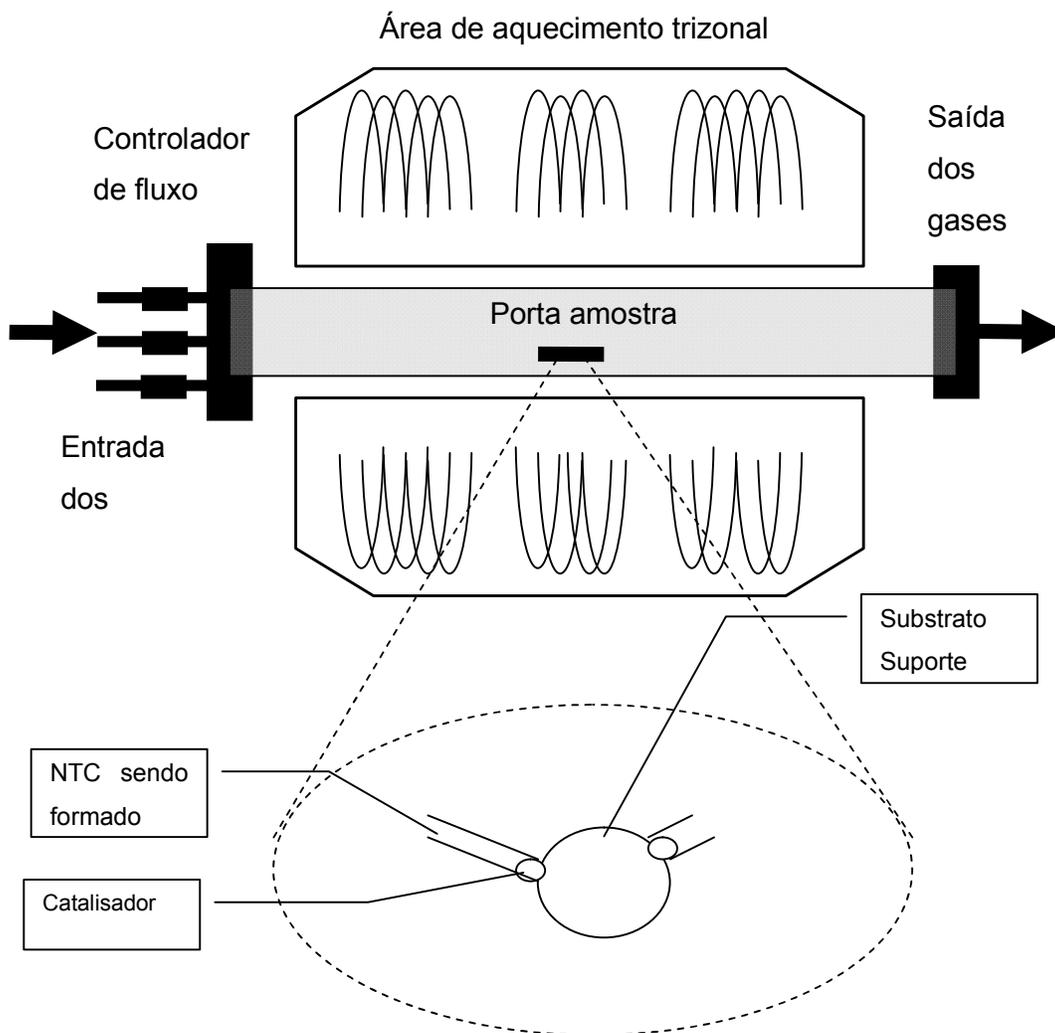


Figura 2.3: Diagrama esquemático do sistema para crescimento de nanotubos de carbono por DQV.

2.5.2 Análise Térmica

Análise térmica é definida como um conjunto de técnicas para medida da dependência com a temperatura de uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação, enquanto se varia a temperatura de acordo com um programa específico ⁽⁹⁰⁾.

Várias transições podem ocorrer nos polímeros quando esse é aquecido/resfriado. Essas transições são, por exemplo: fusão e cristalização, transição vítrea, transformações cristalinas, decomposição, volatilização e outras reações químicas.⁽⁹¹⁾

Uma classificação dos métodos termo analíticos se fundamenta na propriedade física medida em função da temperatura. Na Tabela 2.2 estão listadas a propriedade física medida, a técnica correspondente e a abreviatura aceitável⁽⁹²⁾.

Tabela 2.2: Classificação das principais técnicas termo analíticas

Propriedade Física	Principais Técnicas	Abreviatura
	Termogravimetria	TG
Massa	Detecção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emissão	ETA
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento (*)	DTA
	Análise térmica diferencial	
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
Dimensões	Termodilatometria	TD
Características mecânicas	Análise termomecânica	TMA
	Análise termomecânica dinâmica	DMA
Características acústicas	Termossonimetria	TS
	Termoacustimetria	
Características ópticas	Termoptometria	TO
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
Características elétricas	Termoeletrometria	TE
Características magnéticas	Termomagnetometria	TM

(*) Quando o programa de temperatura for ao modo resfriamento, torna-se: Determinação da curva de resfriamento.

O esquema geral de um analisador térmico consiste em uma amostra envolvida por um ambiente de temperatura controlada.

À medida que se altera a temperatura, as mudanças nas propriedades dos materiais podem ser detectadas por transdutores, dispositivos que convertem essas mudanças em sinais elétricos, que são coletados e analisados. Dispositivos diferentes monitoram propriedades diferentes e definem, portanto, a técnica de análise térmica utilizada ⁽⁹³⁾.

As técnicas de análise térmica apresentam vantagens e limitações. As vantagens estão relacionadas à larga faixa de temperatura e aos vários programas de temperatura aos quais a amostra pode ser submetida, ao estado físico da amostra e a pequenas quantidades (2 a 10mg) da amostra a ser estudada. As limitações estão relacionadas à obtenção indireta dos dados, que são influenciados por parâmetros experimentais, como dimensões e massa da amostra, razão de aquecimento, natureza e composição da atmosfera, histórias térmica e mecânica da amostra.

2.5.2.1 Termogravimetria

A determinação da variação de massa (perda ou ganho) de uma determinada amostra, submetida a um programa pré-definido de temperatura, é conhecido como Termogravimetria (TG).

O avanço dessa técnica de análise deveu-se, principalmente, ao interesse na determinação de estabilidades térmicas de compostos inorgânicos.

Sua aplicação na análise de polímeros se deu em função da necessidade do conhecimento de fatores como sua estabilidade térmica e oxidativa, tão importantes e determinantes das condições de processamento do material ^(92, 94).

As aplicações de TG incluem a determinação de pureza, de teores de umidade, de voláteis e de resíduos, da composição de blendas e copolímeros, da eficiência de retardantes de chama e antioxidantes e da cinética de reações, dentre outras ⁽⁹⁵⁾.

No caso dos nanotubos de carbono, a TG é utilizada como uma ferramenta rápida para determinar o teor desses em uma determinada amostra. Pode-se inferir, de certa forma, sobre a tipologia do nanotubo, se o mesmo é de parede simples ou múltipla, pois os dois possuem diferentes temperaturas de degradação (NTPS<540°C~580°C<NTPM sob atmosfera de ar sintético). Adicionalmente, é possível determinar o teor de impurezas a partir dos resíduos.

Comercialmente pode-se encontrar uma grande variedade de termobalanças, que diferem entre si pelo tipo de balança, de porta-amostras, de forno e de sistemas de aquisição e processamento de dados.

Normalmente, os fornos empregados permitem trabalhar em diferentes faixas de temperatura, que podem variar desde temperaturas ambientes até temperaturas de 2800°C, a variadas razões de aquecimento. A massa da amostra normalmente usada está entre poucos miligramas até 1000mg, dependendo da densidade da amostra ⁽²⁰⁾.

2.5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

De acordo com o método de medida utilizado, há dois tipos de equipamentos disponíveis comercialmente: DSC por compensação de potência e DSC por fluxo de calor.

No DSC por compensação de potência a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas por filamentos de platina idênticos que atuam como termômetros resistivos e aquecedores.

Essa técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura. Um gráfico da energia fornecida pelos aquecedores é formado, possibilitando quantificar as transformações uma vez que a compensação de potência é proporcional à energia envolvida na reação.

No DSC por fluxo de calor, os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os dados na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. Assim, uma curva de μV versus tempo pode ser computada. O fluxo é então mensurado por meio dos sensores de temperatura.

Um desenvolvimento da técnica de DSC é conhecido por DSC modulada (MTDSC), na qual se aplica, sobreposto à rampa de aquecimento linear, um sinal senoidal de temperatura. A resposta de fluxo de calor total é semelhante à DSC convencional, mas outros sinais, como a derivada da capacidade calorífica reversível com a temperatura [dC_p/dT], acrescentam um alto poder de resolução à técnica. Dessa forma, podem ser analisadas transições vítreas de fases pouco concentradas ou sobrepostas ⁽⁹⁶⁾.

2.5.3 Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico.

O objetivo da FTIR é a determinação de grupos funcionais de um dado material, devido à absorção de cada grupo em frequências características de radiação na região do infravermelho. O gráfico de intensidade de radiação versus frequência obtido das análises de FTIR permite caracterizar os grupos funcionais de um material desconhecido ao comparar seu espectro com o espectro de amostras padrão conhecidas.

A correção pico a pico das bandas obtidas constitui boa prova de identificação, visto ser pouco provável a coincidência de espectros de dois compostos diferentes. A identificação de polímeros no FTIR é auxiliada por meio da utilização de um banco de dados ou biblioteca de espectros.

2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o avanço científico-tecnológico, tornou-se necessário analisar e demonstrar alguns fenômenos ocorridos em escala micrométrica (μm) ou submicrométrica. Tanto os microscópios óticos quanto os eletrônicos tem a função de observar objetos muito pequenos que não podem ser observados a olho nu.

O microscópio ótico utiliza um feixe de luz proveniente de uma lâmpada para iluminação da amostra, enquanto o microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons. ⁽²⁰⁾. Tanto a microscopia ótica quanto a eletrônica são técnicas

de análise microestrutural muito importantes, pois ajudam a entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades e a prever as propriedades do material quando essas correlações são estabelecidas.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta valiosa para análises de superfícies e microestruturas, tendo contribuído muito para o entendimento das características e propriedades dos materiais.

Nessa técnica, uma fonte gera um feixe estreito de elétrons, cujo diâmetro determina a resolução espacial final. Esse feixe é, então, focalizado para uma pequena janela, de 100Å de diâmetro, na superfície da amostra, varrendo-a sistematicamente. Raios-X e elétrons secundários são emitidos pela amostra, sendo os primeiros utilizados para análise química e, os últimos, para a construção de uma imagem que é apresentada em uma tela ⁽⁹⁷⁾.

Por meio da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1µm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra.

A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia dispersiva (EDS), como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais podem ser identificados em apenas 10s e, em cerca de 100s, para se avaliar um elemento na ordem de 1%. Apesar da menor resolução da espectroscopia por energia dispersiva, 140eV para a raia K α do Mn, quando comparada com os espectrômetros por comprimento de onda, 5-10eV, a técnica permite obter bons resultados quantitativos.

Outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a micrografia eletrônica com informação microcomposicional detalhada.

A microscopia eletrônica de varredura é bastante utilizada no estudo de materiais poliméricos, possui uma boa resolução e a preparação da amostra é relativamente simples. Em geral, as amostras devem ser recobertas com uma camada condutora e as informações se restringem às características da topografia de superfície.

CAPÍTULO 3

3 Metodologia Experimental

3.1 *Crescimento dos Nanotubos de Carbono sobre Carga de óxidos metálicos*

O processo utilizado para o crescimento dos nanotubos de carbono suportados foi o de Deposição Química em Fase Vapor (DQV), com catalisador à base de níquel, elaborados e utilizados pelo Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Foram avaliados processos de crescimento sobre cargas de SiO_2 , $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e CaCO_3 , ambos amplamente utilizados como cargas na indústria de polímeros, porem somente alguns resultados serão discutidos neste trabalho. Assim como o processo de crescimento dos nanotubos de carbono seguiram modificações no protocolo de crescimento de nanotubos de paredes múltiplas já adotados no Laboratório de nanomateriais da UFMG devido à disponibilidade da técnica e Know-How do autor ⁽¹⁰⁾.

As condições e procedimentos utilizados para o crescimento dos nanotubos de carbono sobre a sílica por DQV são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Programação utilizada para a obtenção de nanotubos de carbono sobre a sílica por DQV.

Etap a	Temperatura	Temperatur	Tempo*. min ⁻¹	Fluxo de gás/ (cm ³ /min)		
	Inicial.°C ⁻¹	a Final.°C ⁻¹		H ₂	Etileno	Argônio
1	Ambiente	800	12	0	0	1000
2	800	800	30	500	0	1000
3	800	800	60	0	20	1000
4	800	Ambiente	120	0	0	1000

* Tempo de permanência na respectiva temperatura.

Na etapa 1, o catalisador é aquecido da temperatura ambiente até os 800°C, permanecendo nesta temperatura por 12 minutos, em atmosfera inerte de argônio.

A seguir, hidrogênio é introduzido no sistema, por 30 minutos, com o objetivo de reduzir parte do catalisador que está na forma de óxido para sua forma elementar. Só então o precursor de carbono é introduzido para gerar os nanotubos sobre as partículas metálicas do catalisador. Durante todo o processo, inclusive o de resfriamento, utiliza-se argônio para garantir uma atmosfera inerte.

3.2 *Preparação das Amostras*

A incorporação da carga aditivada com nanotubos de carbono na matriz de polipropileno foi realizada utilizando-se um misturador Thermo Haake, a uma taxa de cisalhamento de 30RPM com 50g de amostra por corrida a 170 °C, por 10 minutos.

Após a mistura, as amostras foram resfriadas, picotadas, sendo o filme obtido por pressão (2 toneladas.m⁻²), a 150°C durante 5 minutos. As concentrações de NTC estudadas foram de 0,01%, 0,05%, 0,1% e 0,5% em massa.

3.3 Caracterização dos Materiais

3.3.1 Termogravimetria (TG)

As amostras foram ensaiadas em Equipamento Shimadzu modelo TGA-50 no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do DEQ-UFMG, com as seguintes condições operacionais: aquecimento da temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) até 700°C a uma razão de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio, a uma vazão de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Massa da amostra de, aproximadamente, 10mg.

Para a caracterização das cargas antes e após o crescimento dos nanotubos, o equipamento utilizado foi o analisador TA Instruments SDT 2960 TG/DTA simultâneo, do Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) até 900°C a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético.

3.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras ($\sim 10\text{mg}$) foram aquecidas da temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) até 250°C , a uma razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com isoterma por 5 minutos. Na segunda corrida, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) até 560°C , a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Em ambas as corridas foram utilizadas atmosferas dinâmicas de nitrogênio ($20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$). O equipamento utilizado foi um Shimadzu, DSC-50, do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do DEQ-UFMG.

3.3.3 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho para o polipropileno, na faixa de 4000 a 650cm^{-1} , foi obtido em espectrômetro FTIR modelo Nicolet 6700 da

Thermo Fisher SCIENTIFIC, no modo ATR, com 64 varreduras e resolução de 4cm^{-1} (cristal Ge), do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do DEQ-UFMG.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas utilizando-se um equipamento FEI QUANTA 200F, do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, a partir de criofraturas geradas nas amostras. O ângulo das amostras em relação ao feixe foi de 45° com o objetivo de melhorar a visualização de nanoestruturas.

3.3.5 Propriedades Mecânicas

Os ensaios mecânicos foram realizados em um equipamento Emic DL3000 com uma célula TRD 23, no Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos da UFMG. O equipamento registra qual a demanda de força necessária para a deformação a velocidade constante de $10\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ até a ruptura do corpo de prova.

CAPÍTULO 4

4 Resultados e Discussão

4.1 Projeto e Construção do Forno Trizonal para o Crescimento dos NTC

O projeto e a construção do forno trizonal para o crescimento dos nanotubos de carbono suportados foram desenvolvidos por meio das seguintes etapas:

- 1- Dimensionamento do tubo para crescimento dos NTC
- 2- Cálculo da resistência Ôhmica
- 3- Projeto da carcaça metálica
- 4- Construção dos suportes refratários
- 5- Elaboração do projeto elétrico e construção do módulo de controle de temperatura
- 6- Montagem do forno

4.1.1 Dimensionamento do tubo para crescimento dos NTC

O dimensionamento e seleção do tubo para crescimento dos nanotubos de carbono se fizeram necessários, considerando a necessidade de se produzir uma quantidade NTC suficiente para a confecção dos compósitos poliméricos. Foi especificado um tubo de carbetto de silício, com dimensões tais para que a reação de decomposição do precursor de carbono ocorresse apropriadamente.

4.1.2 Cálculo da Resistência Ôhmica

Para construir as resistências que fariam parte de cada zona do forno, foi utilizada uma liga metálica de Fe-Cr-Al conhecida com Kanthal A-1, com boa resistência térmica (a ciclos térmicos e à oxidação), para uso em temperaturas de até 1400°C. Os módulos de resistências foram arranjados de forma a fornecerem uma potência adequada.

4.1.3 Projeto da Carcaça Metálica

A carcaça metálica foi dimensionada para acomodar o material refratário que se situa entre ela e as resistências, além de permitir um espaço vazio entre a área interna e externa do forno, para que o próprio ar fosse usado como material isolante.

4.1.4 Construção dos Suportes Refratários

Os suportes refratários, constituídos, predominantemente de alumina, foram usinados de forma a criar uma superfície que se encaixava ao tubo de carbetto de silício, evitando espaços vazios nas laterais, minimizando a troca de calor com o ambiente externo, adicionalmente, os suportes refratários deveriam permitir a existência de um pequeno espaço interno a fim de se evitar o contato direto das resistências no tubo de carbetto de silício e garantir uma pequena área para homogeneização da temperatura na parte interna do forno.

4.1.5 Elaboração do Projeto Elétrico e Construção do Módulo de Controle de Temperatura

Com o objetivo de se controlar a corrente aplicada nas resistências elétricas, foi desenvolvido um sistema de controle composto por três controladores de

temperatura ligados cada um a um relé de potência e um termopar do Tipo K, utilizado quando se quer medir temperaturas na faixa de 350 a 1350°C. A existência destes controladores independentes garante a possibilidade de promover temperaturas ligeiramente superiores nas zonas de sacrifício, caso seja necessário para garantir uma zona isotérmica interior. As conexões do circuito controlador foram feitas utilizando-se fiação de 4mm e as conexões internas do forno foram feitas com conectores de cobre revestidos com cerâmica.

4.1.6 Montagem do forno

O forno trizonal foi montado no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, sendo mostrado na Figura 4.1.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.1: Imagens do forno desenvolvido para o crescimento dos nanotubos de carbono suportados (a) Aspecto geral (b) e (c) Cavidade de introdução e retirada de amostra e resíduos (d) Relé de potência.

4.2 Definição da Carga a ser utilizada como Substrato para o crescimento dos NTC

A escolha dos óxidos metálicos que seriam utilizados como substratos para o crescimento dos NTC se baseou no fato de alguns deles já serem utilizados como cargas na indústria de processamento do polipropileno e, dessa maneira, não haveria a necessidade da introdução de mais uma etapa no processo para a incorporação dos nanotubos de carbono na matriz polimérica. Adicionalmente, esperava-se que o problema da dispersão dos NTC fosse minimizado, uma vez que já há tecnologia da indústria para a dispersão das cargas normalmente utilizadas.

Após várias tentativas de crescimento, utilizando-se diferentes proporções, precursores, gases combustíveis e rampas de temperatura, os NTC foram obtidos sobre as cargas, cujas composições são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição das cargas utilizadas.

Cargas	Composição
C1	Composto a base de MgO/Al ₂ O ₃
C2	Sílica gel amorfa

As Figuras 4.2 a 4.5 mostram imagens obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), nas quais podem ser vistos os nanotubos de carbono crescidos sobre as cargas C1 e C2. As micrografias indicam que os nanotubos crescidos são irregulares quanto à espessura e ao comprimento, podendo estar presentes em feixes.

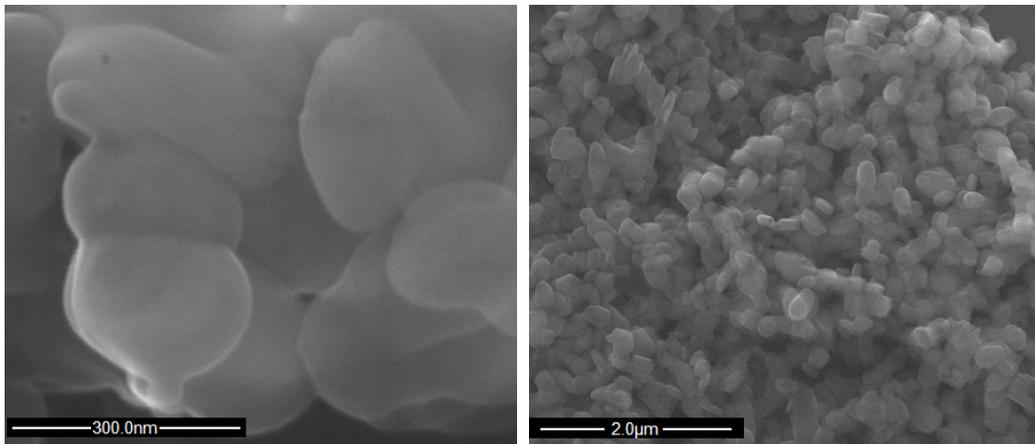


Figura 4.2: Micrografias da carga C1

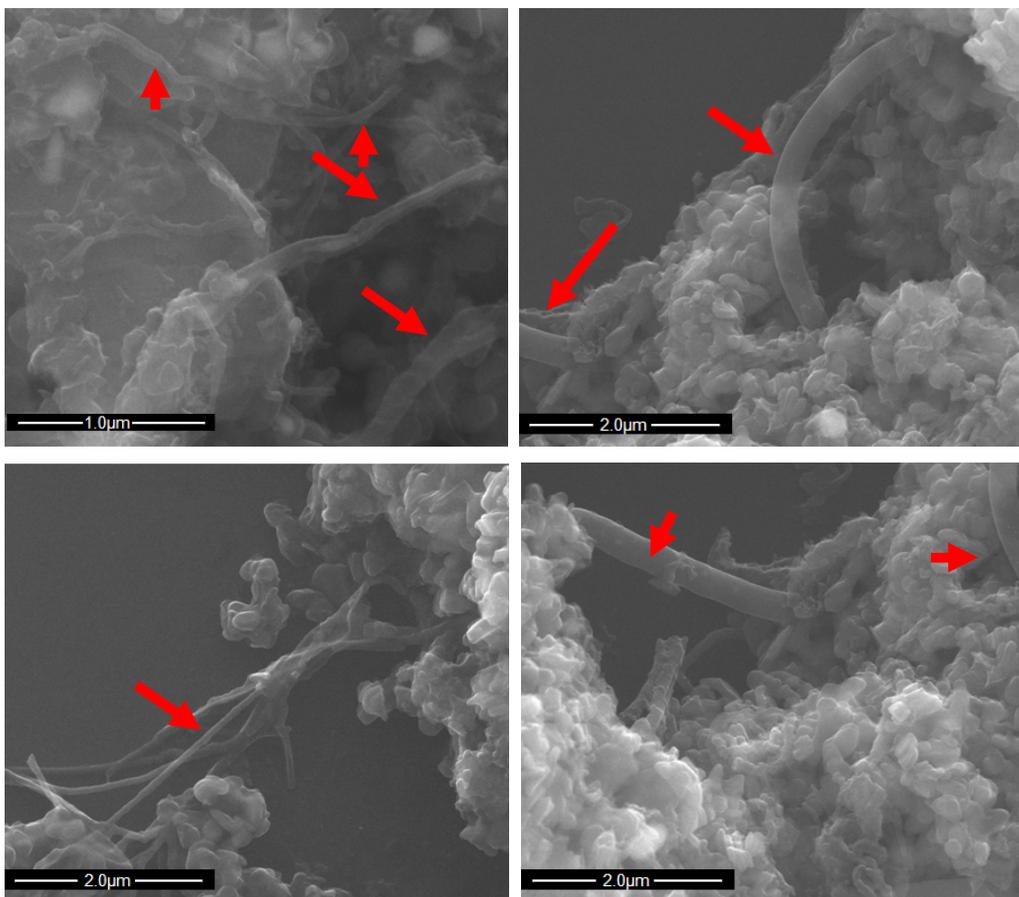


Figura 4.3: Micrografias evidenciando a presença de feixes de NTC crescidos em C1.

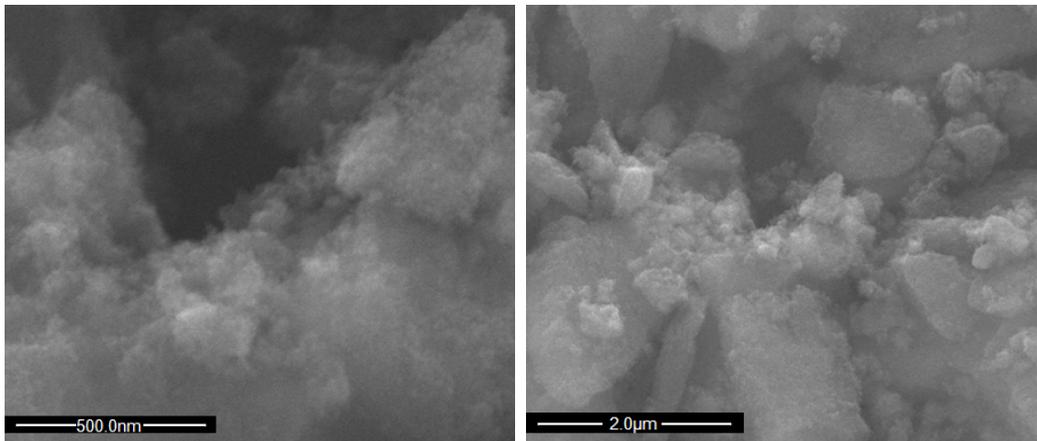


Figura 4.4: Micrografias da carga C2.

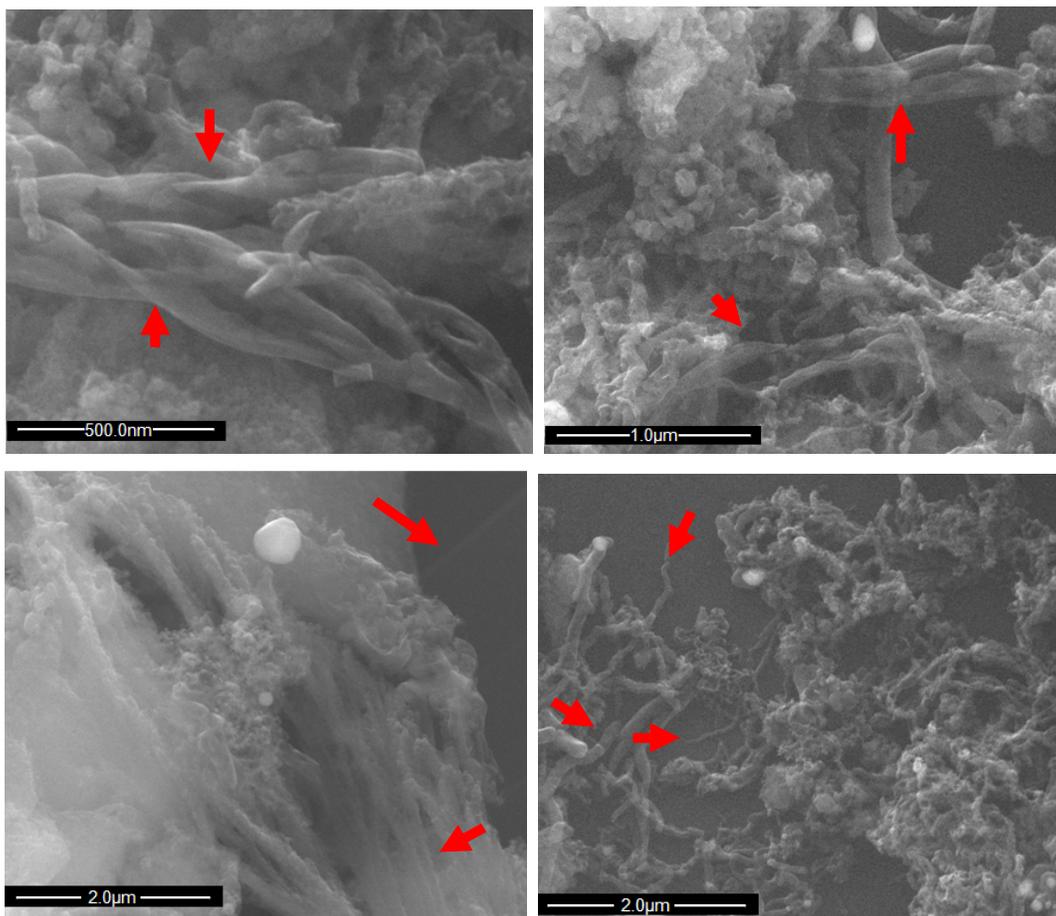


Figura 4.5: Micrografias evidenciando a presença de feixes de NTC crescidos em C2.

Após a análise das micrografias, considerando o aspecto dos nanotubos formados e sua dispersão, o substrato escolhido como suporte para o crescimento dos NTC foi a sílica amorfa.

4.3 Preparação das Amostras

Na Figura 4.6 são mostradas as curvas de torque em função do tempo durante a preparação das amostras, conforme metodologia citada no item 3.2 deste trabalho e a carga sendo SiO_2 .

Como podem ser observado, os tempos utilizados para a preparação das amostras foram adequados para a obtenção de um material com viscosidade constante.

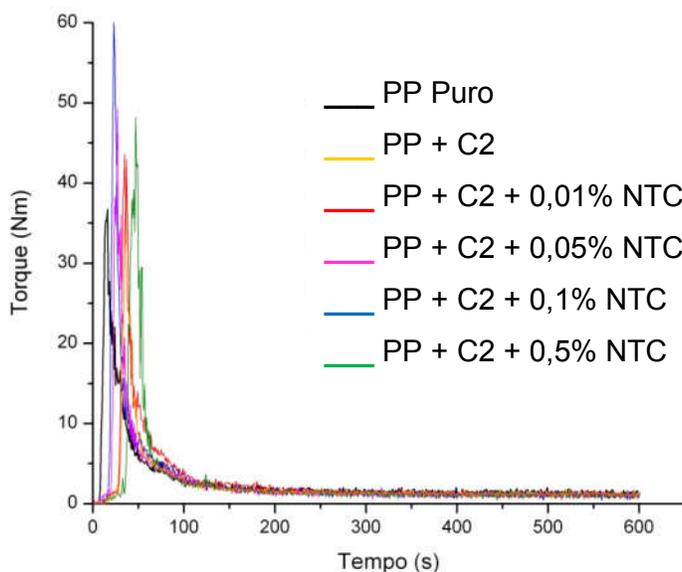


Figura 4.6: Curvas de torque em função do tempo para as amostras estudadas.

As fotografias dos filmes de PP puro, PP + C2, PP + C2 + 0,01% NTC, PP + C2 + 0,05% NTC, PP + C2 + 0,1% NTC e PP + C2 + 0,5% NTC são mostradas na Figura 4.7. Observa-se que os filmes se tornaram mais escuros com o aumento da concentração de NTC conforme esperado pelas próprias características dos

nanotubos. O aspecto apresentou-se visualmente homogêneo. A carga utilizada foi o SiO_2 .

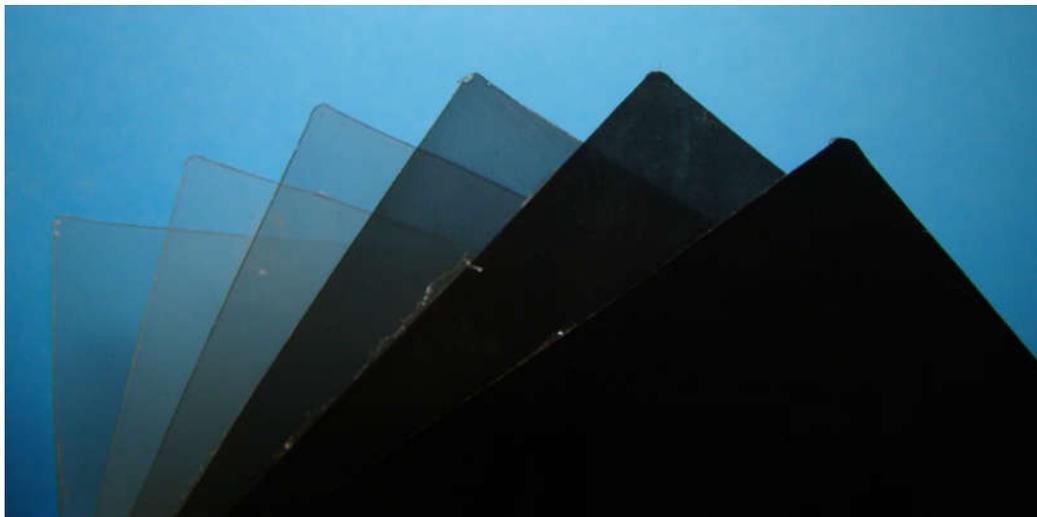


Figura 4.7: Fotografia dos filmes das amostras estudadas. Da esquerda para a direita, PP Puro, PP + C2, PP + C2 + 0,01% NTC, PP + C2 + 0,05% NTC, PP + C2 + 0,1% NTC e PP + C2 + 0,5% NTC.

4.4 Caracterização dos materiais por TG

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as curvas TG e DrTG para as cargas puras e com NTC crescidos e a Tabela 4.2, os dados obtidos a partir das referidas curvas.

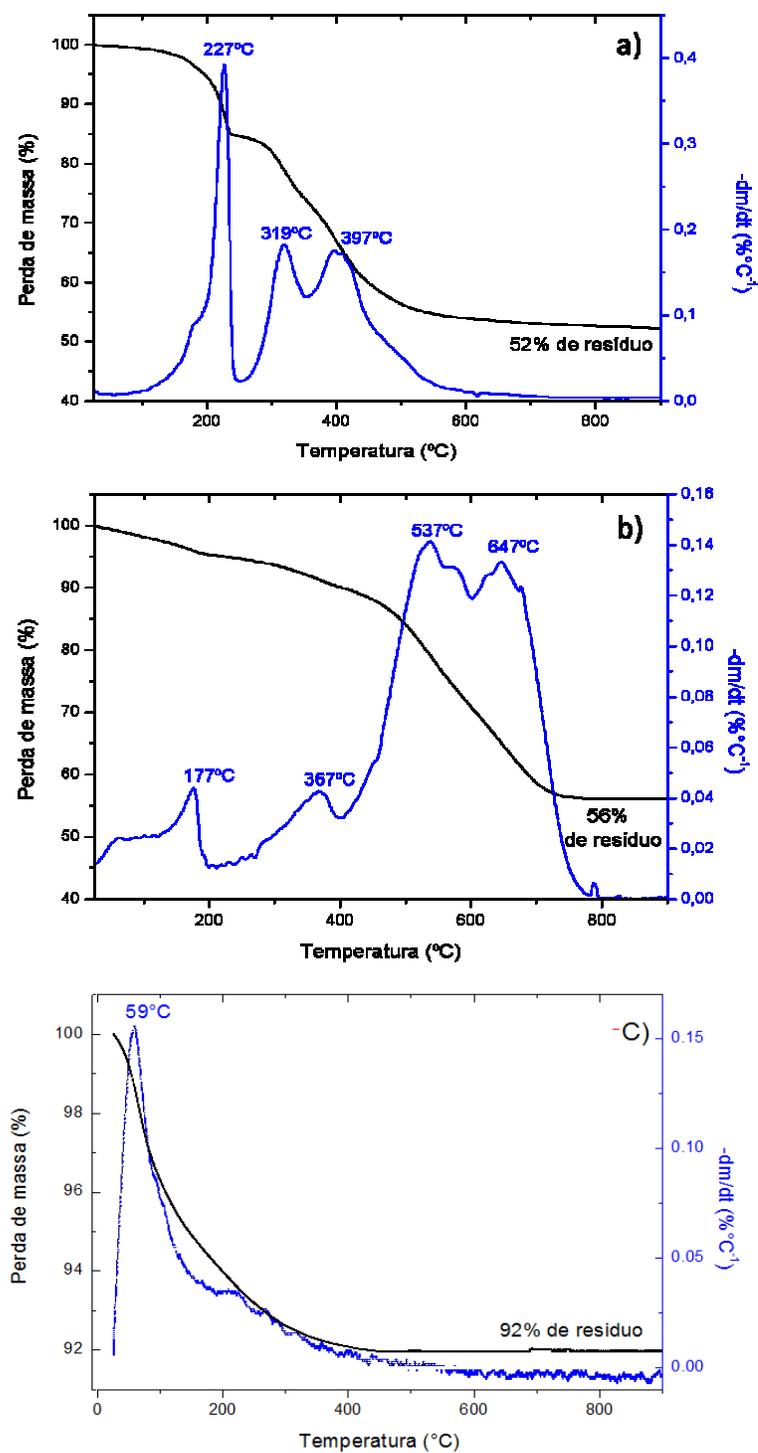


Figura 4.8: Curvas TG e DrTG para a Carga C1 (a) antes, (b) após o crescimento dos nanotubos e (c) Carga C1 processada. As curvas DTA foram suprimidas nestes termogramas.

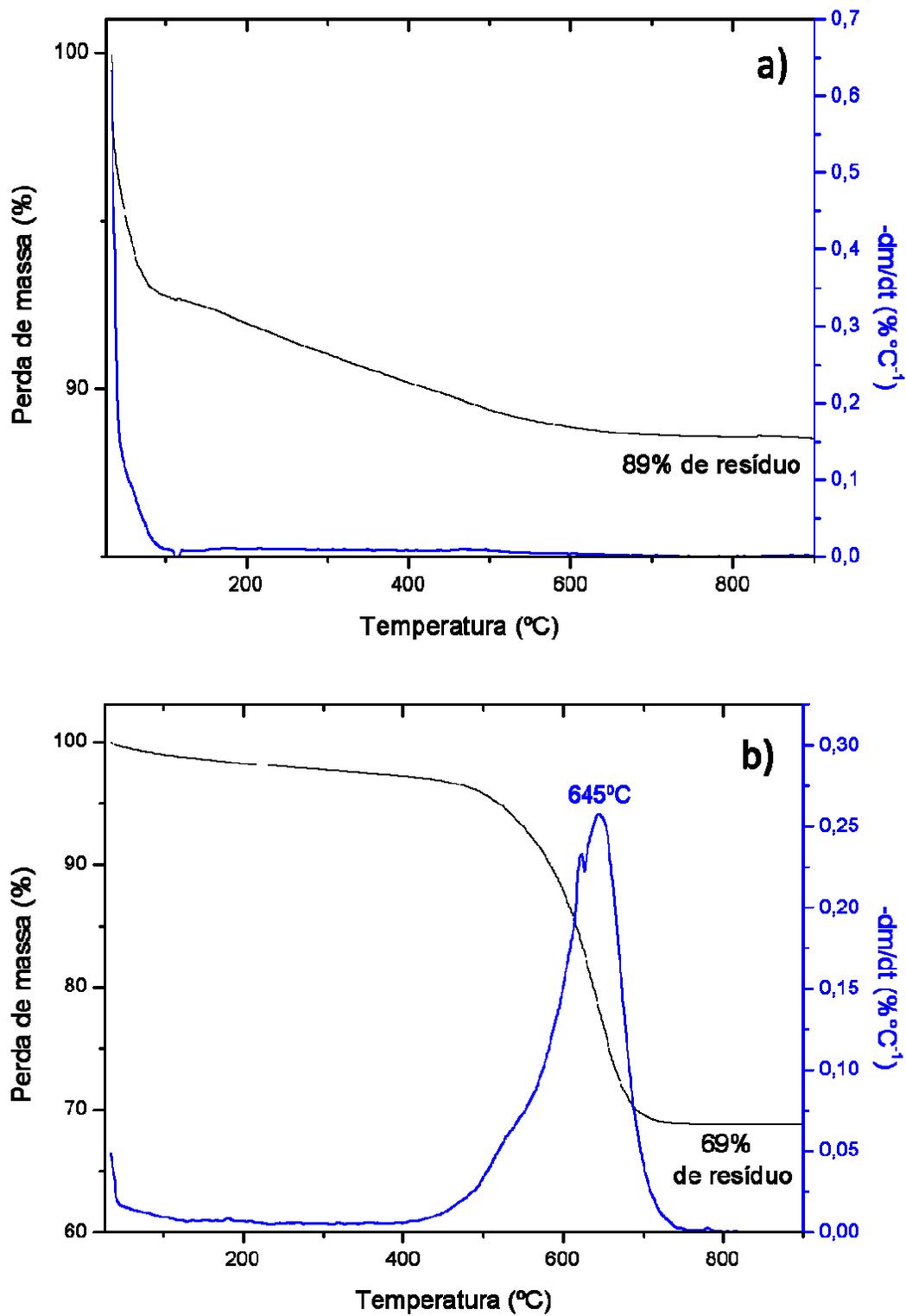


Figura 4.9: Curvas TG e DrTG para a Carga C2 (a) antes e (b) após o crescimento dos nanotubos. As curvas DTA foram suprimidas nestes termogramas.

Tabela 4.2: Dados de termogravimetria para as Cargas C1 e C2, antes e após o crescimento de nanotubos de carbono.

Amostra	Picos de degradação	Perda de massa/ %	Temperatura de máxima razão de degradação/ °C	Resíduo/ %
C1	1º	15		
			227	52
	2º	11	319	
C1 + NTC	3º	20	397	
	1º	5	177	
	2º	5	367	56
	3º	19	537	
C2	4º	15	647	
	*	11	T _{amb} - 700-	89
C2 + NTC	1º	5	T _{amb} - 450	
	2º	26	645	69

Verificam-se temperaturas de máxima razão de degradação iguais a 537, 647°C para carga C1 e 645°C para a carga C2 com NTC crescidos, que podem ser atribuídas à decomposição desses nanotubos presentes.

Uma avaliação das perdas de massa antes da carga C1(MgO/Al₂O₃) apresenta três perdas de massa. A primeira iniciando por volta dos 180°C é referente à perda de umidade, correspondendo a aproximadamente 15% em massa, a segunda perda (aproximadamente 11%) seria referente à perda da água de hidratação da hidrotalcita (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4(H₂O)) presente na composição da carga. A terceira perda de massa, acima dos 350°C (aproximadamente 20%) seria correspondente a saída de água e CO₂ proveniente da transformação do Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆ em MgO e MgAl₂O₄. Tendo esta visão é possível afirmar que ocorrem alterações na carga, o que pode ou inviabilizar o uso do material

formado, pois se percebe claramente alterações na sua composição, ou caso ainda que possa ser usada em algum processo industrial mesmo com a alteração química é necessário fazer outra análise térmica, agora da carga processada a mesmas condições. A avaliação termogravimétrica da carga processada, mostrou que a perda de massa desta é em torno dos 8% da temperatura ambiente até os 900C, desta forma o rendimento devido à formação dos nanotubos, descontando estes 8% é da ordem de 36%.

Já a carga C2 (SiO_2) pura apresentou uma perda de massa total de 11%. Ao avaliar a mesma carga porem passada pelo processo de crescimento dos nanomateriais, percebe-se que a perda de massa aos nanotubos crescidos, tendo sua taxa máxima em 645° foi da ordem de 20% já descontado o percentual referente à matriz. Apesar da evidencia de menor rendimento, a Carga C2 se classifica como melhor opção por manter suas característica iniciais durante o processo de crescimento dos nanotubos.

Nas Figuras 4.10 a 4.15 são mostradas as curvas TG e DrTG obtidas para as amostras estudadas.

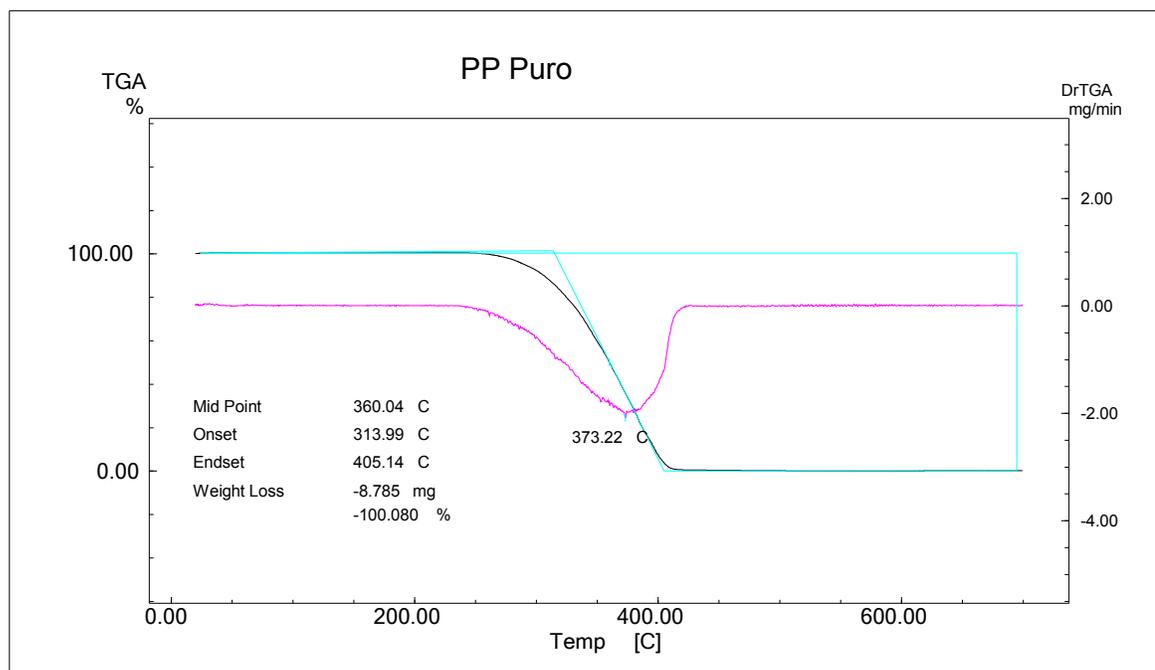


Figura 4.10: Curvas TG e DrTG para o PP puro.

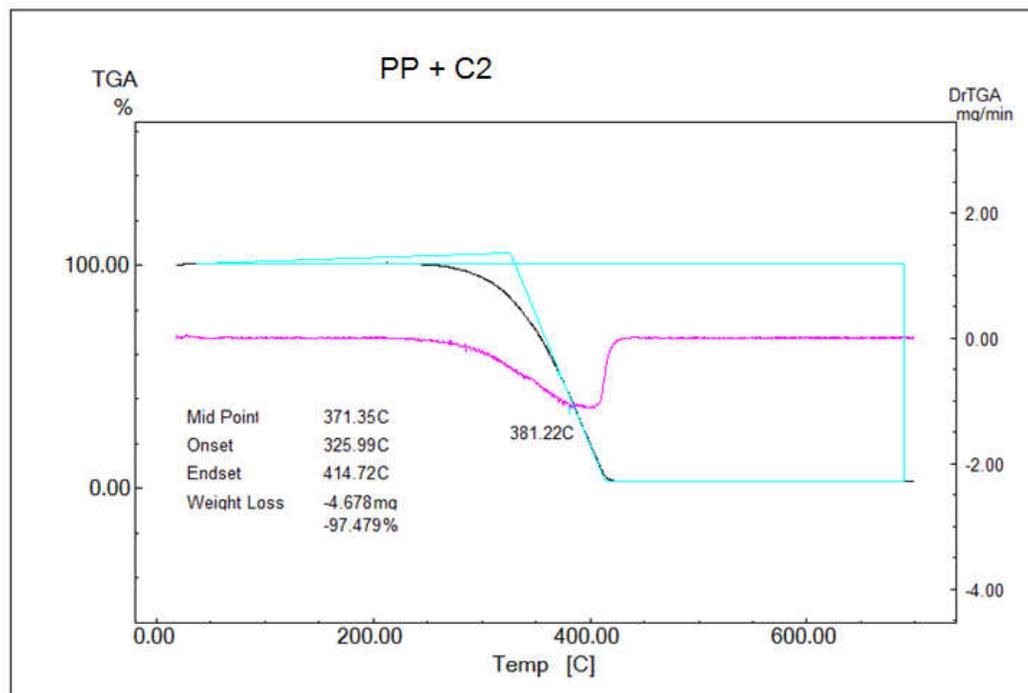


Figura 4.11: Curvas TG e DrTG para o PP com carga C2.

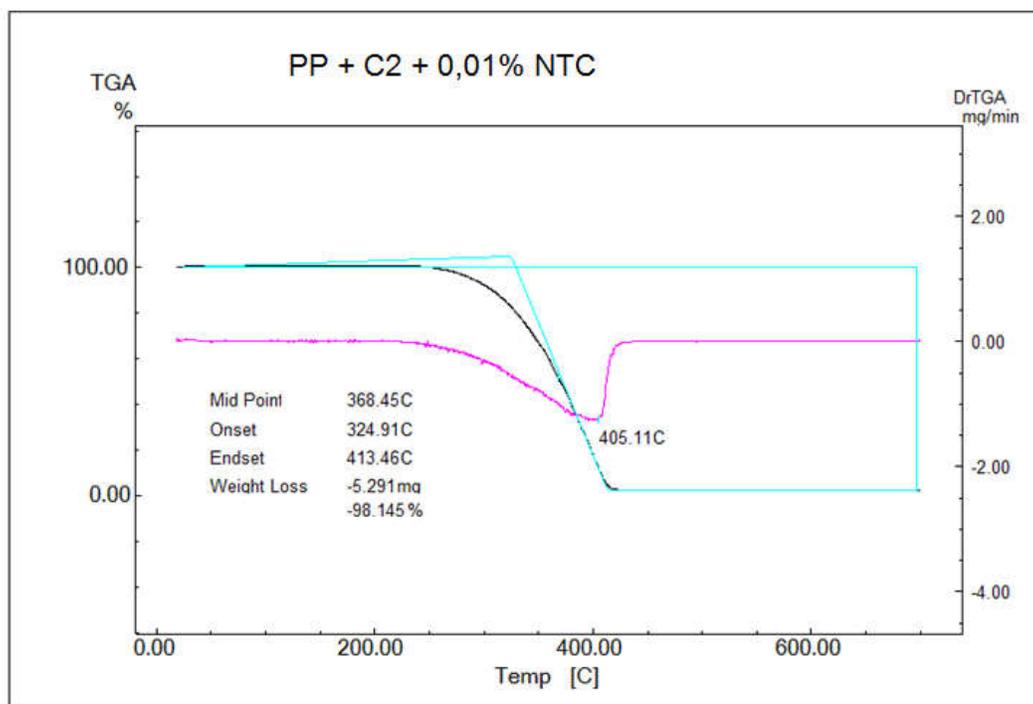


Figura 4.12: Curvas TG e DrTG para o PP com C2 crescido 0,01% de NTC.

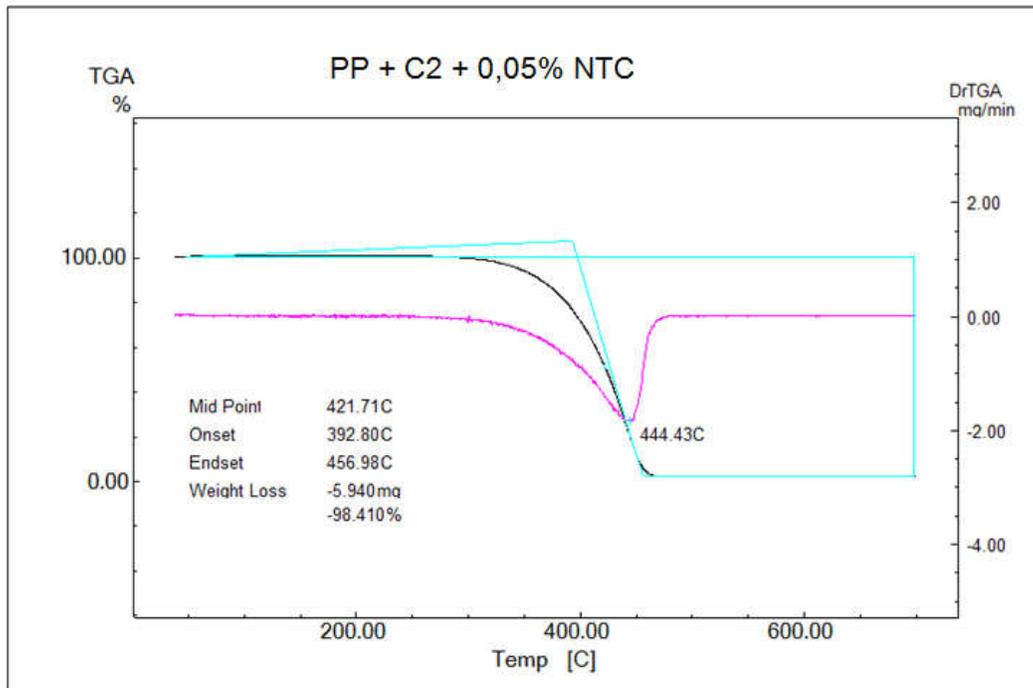


Figura 4.13: Curvas TG e DrTG para o PP com C2 crescido 0,05% de NTC.

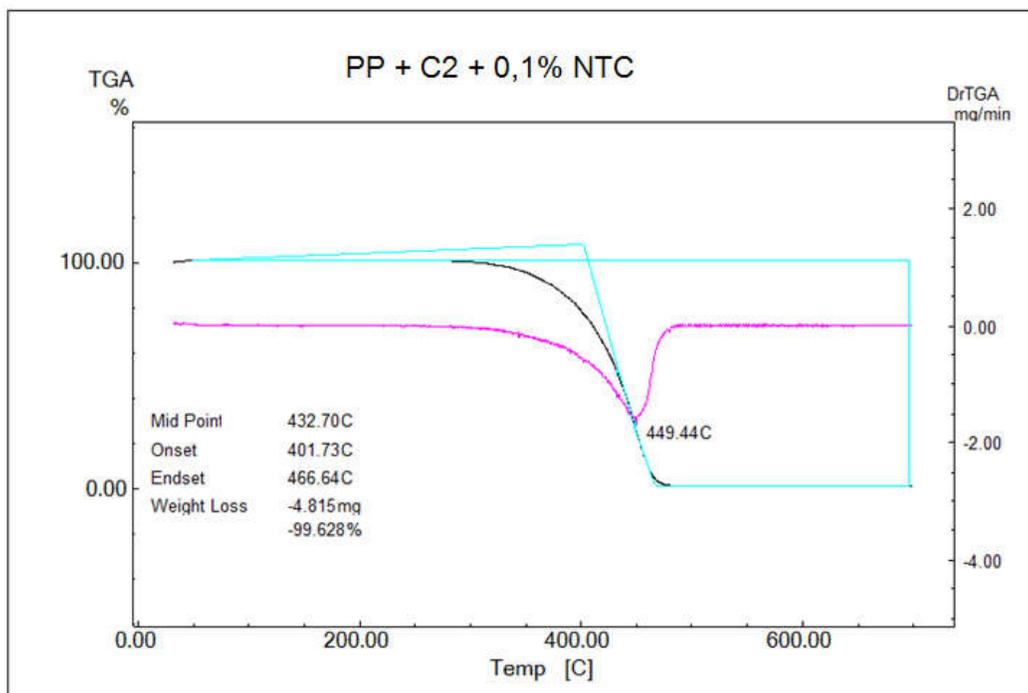


Figura 4.14: Curvas TG e DrTG para o PP com C2 crescido 0,1% de NTC.

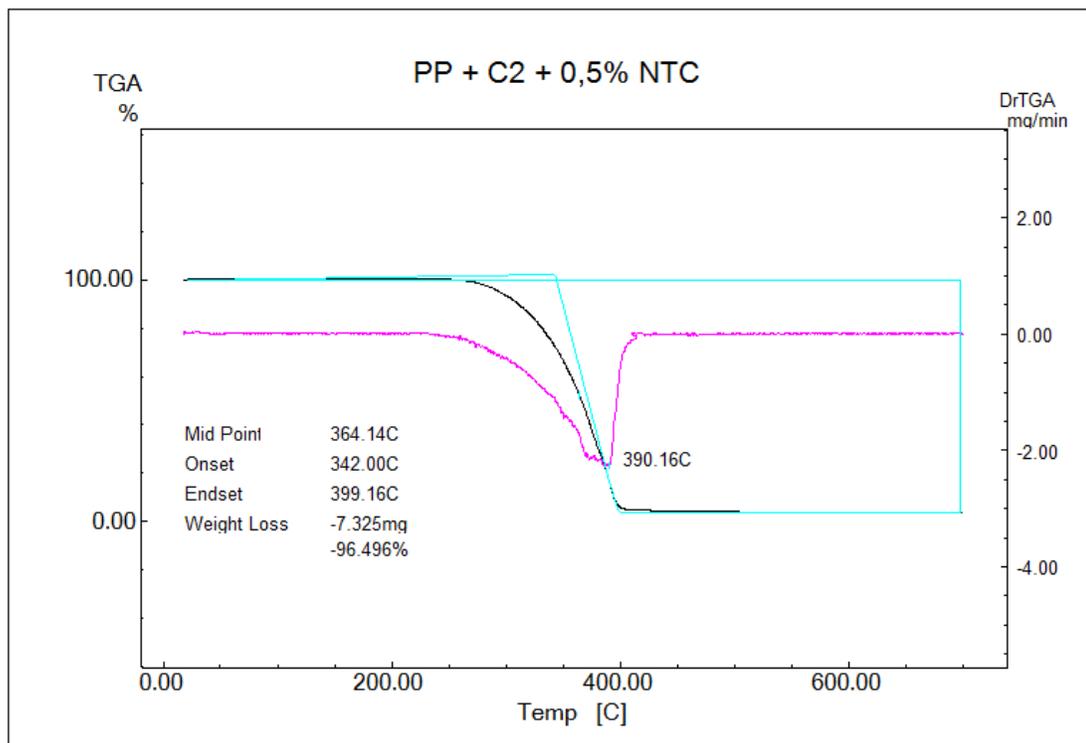


Figura 4.15: Curvas TG e DrTG para o PP com C2 crescido 0,5% de NTC.

Na Tabela 4.3 estão listadas as temperaturas de máxima degradação, $T_{\text{max.deg}}$, percentual de perda de massa e temperatura de início da perda obtidas a partir das curvas DrTG, das amostras de PP puro, com carga C2 e suas variações com crescimento dos nanotubos de carbono.

Tabela 4.3: Temperaturas de máxima degradação, percentual de perda de massa e temperatura de início da perda das amostras estudadas obtidas a partir das curvas DrTG.

Amostra	PP puro	PP + carga	PP+ carga+ 0,01%NTC	PP+carga +0,05% NTC	PP+ carga+ 0,1%NTC	PP+carga +0,5% NTC
$T_{\max.\text{deg}} / ^\circ\text{C}$	373	381	405	444	449	390
Perda de massa (%)	100	97,5	98,1	98,4	99,6	96,5
$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	314	326	325	393	402	342

Todos os nanocompósitos apresentaram maior estabilidade térmica quando comparados ao polipropileno puro, onde o melhor ganho foi da amostra com 0,1% de NTC conforme pode ser visto na figura 4.16

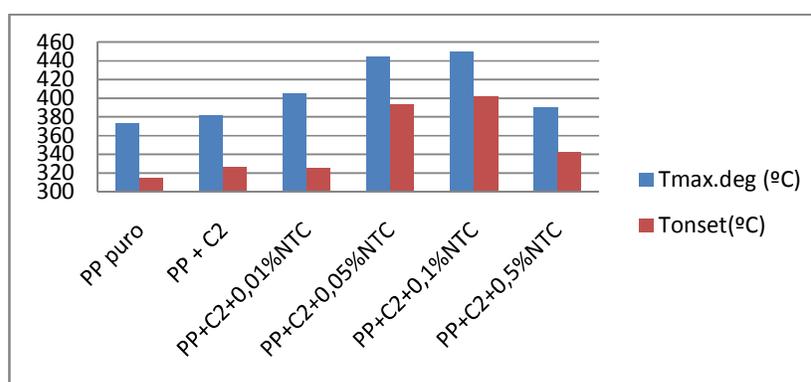


Figura 4.16: Ganho de estabilidade térmica do PP em função da adição de carga e seus compósitos com nanotubos de carbono.

Na literatura são relatadas tendências opostas quando da adição de nanocarga à matriz polimérica relativamente à estabilidade térmica dos compósitos.

Zhao e colaboradores ⁽⁹⁸⁾, em estudos com nanocompósitos polietileno/argila, concluíram que a nanocarga pode exercer um efeito de barreira à difusão de

produtos voláteis gerados durante o processo de degradação, melhorando a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Entretanto, para que isso ocorra é necessário que haja uma boa dispersão do nanomaterial na matriz polimérica. Ainda segundo os autores, também foi verificada a possibilidade de ocorrência de um efeito catalítico dos NTC que provoca a degradação da matriz polimérica, diminuindo a estabilidade térmica dos nanocompósitos. No presente caso é provável que tenha ocorrido o primeiro efeito em todas as amostras, frente ao PP puro. Com uma concentração de NTC a partir de 0,5% é provável que o efeito inverso ocorra, como pode se observar na diminuição de T_{onset} em relação à amostra de PP+C2+0,1% de NTC, uma vez que para concentrações mais elevadas, há a possibilidade de formação de aglomerados da nanocarga, piorando a sua dispersão, efeito que pode ser observado durante as análises de microscopia eletrônica de varredura.

4.5 Caracterização das amostras por DSC

As curvas DSC para as amostras estudadas estão mostradas nas Figuras 4.17 a 4.22.

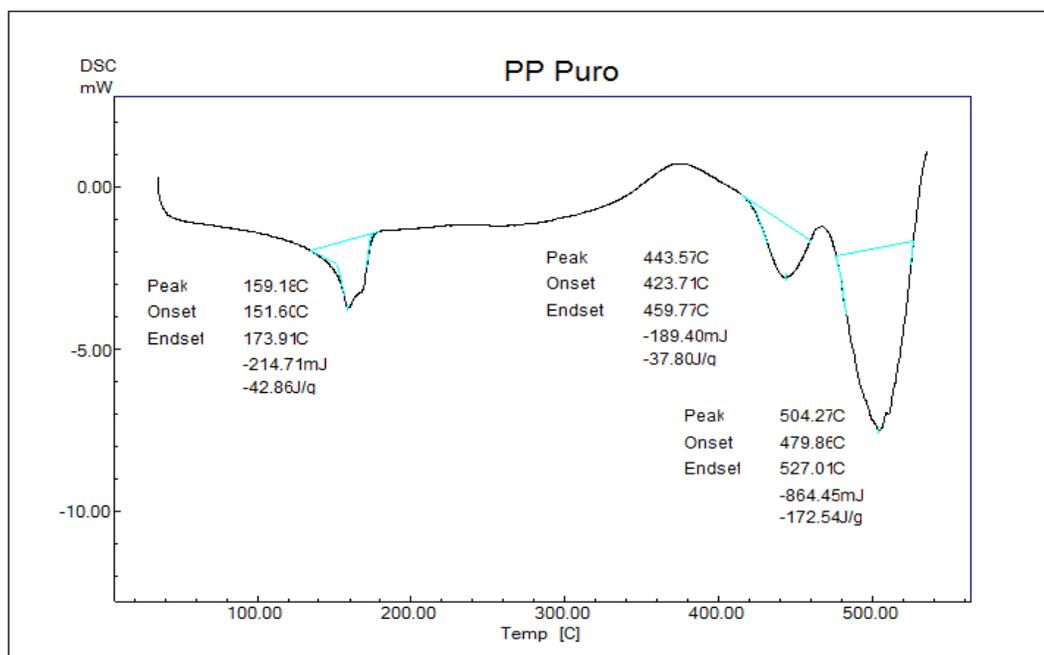


Figura 4.17: Curva DSC para o PP puro.

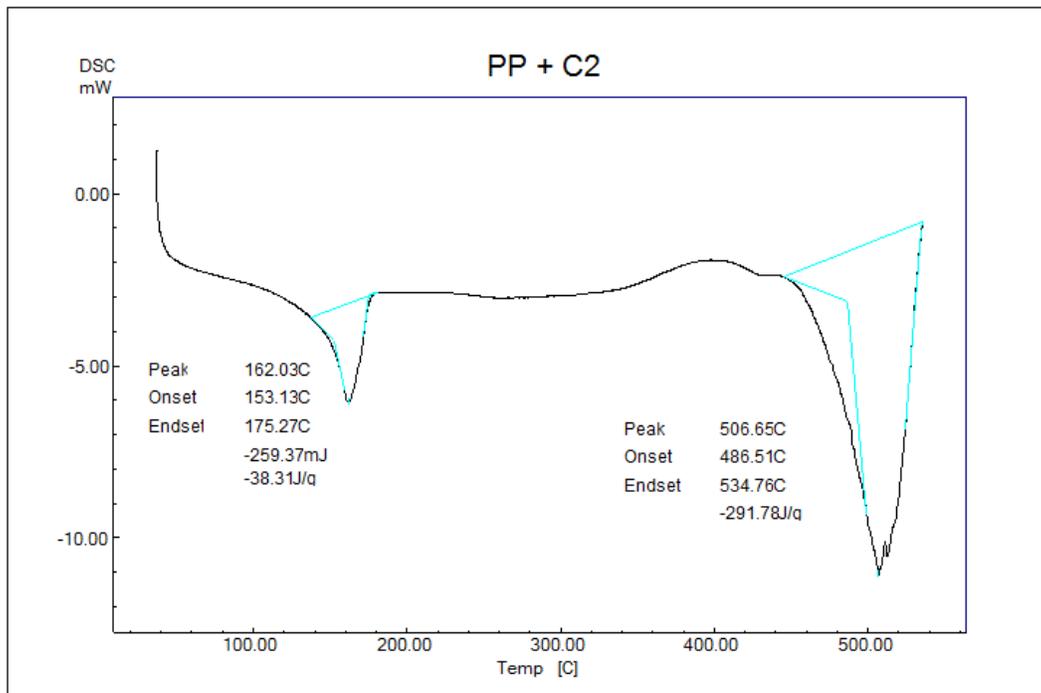


Figura 4.18: Curva DSC para o PP + carga C2.

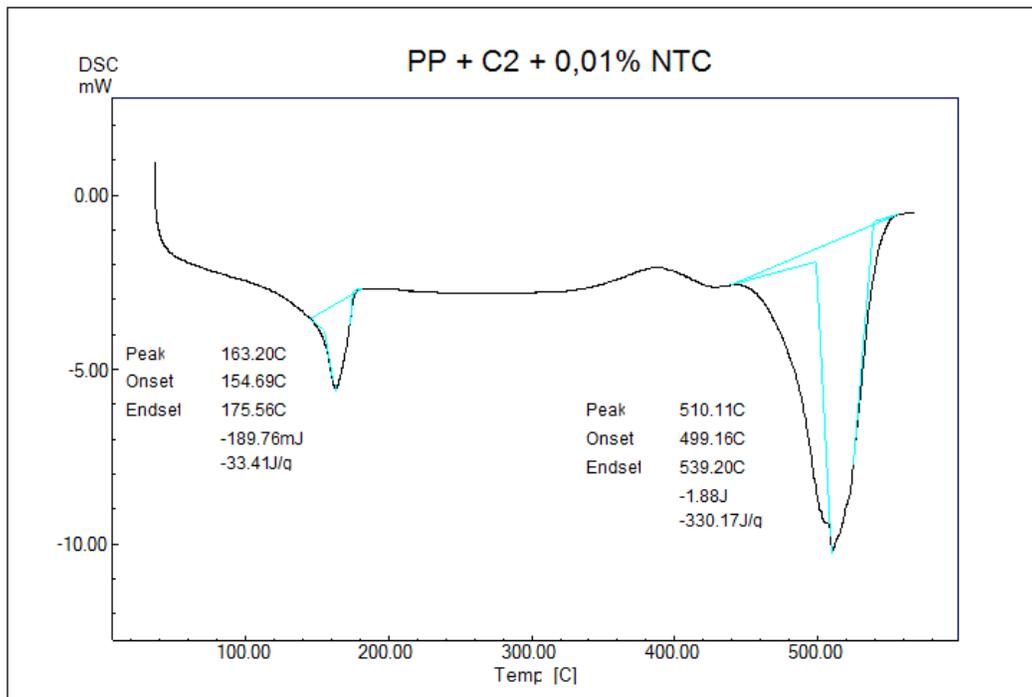


Figura 4.19: Curva DSC para o PP + carga C2 + 0,01% de NTC.

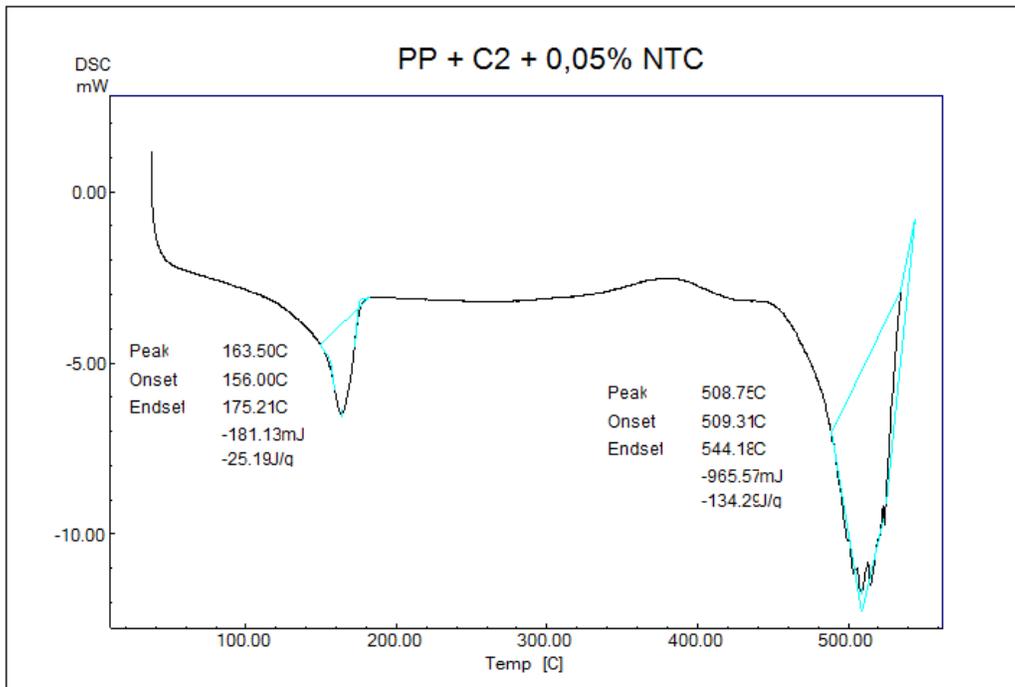


Figura 4.20: Curva DSC para o PP + carga C2 + 0,05% NTC.

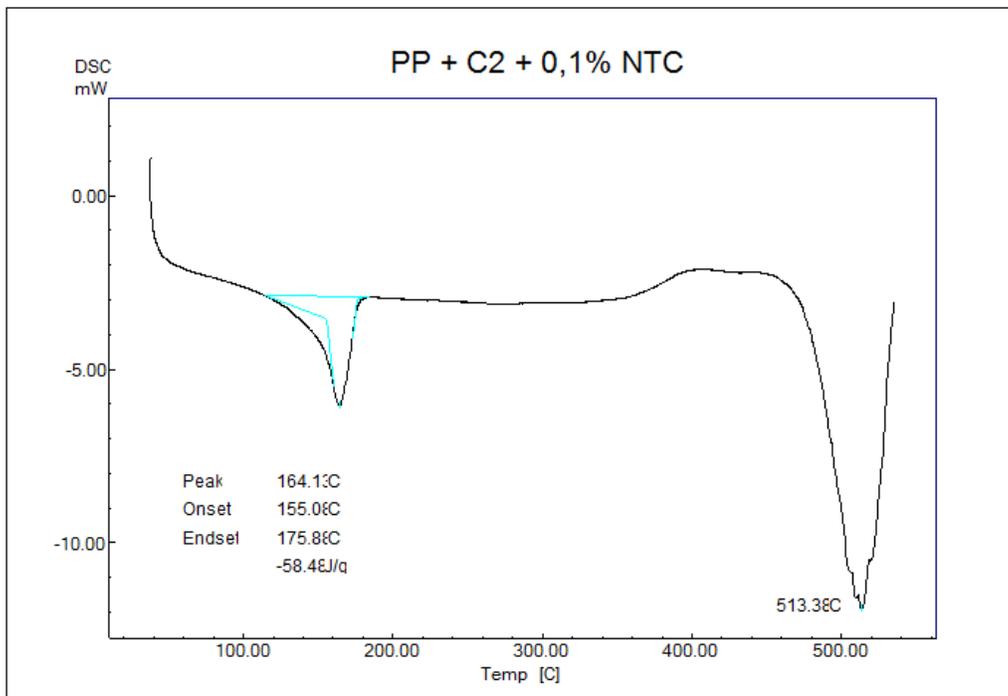


Figura 4.21: Curva DSC para o PP + carga C2 + 0,1% NTC.

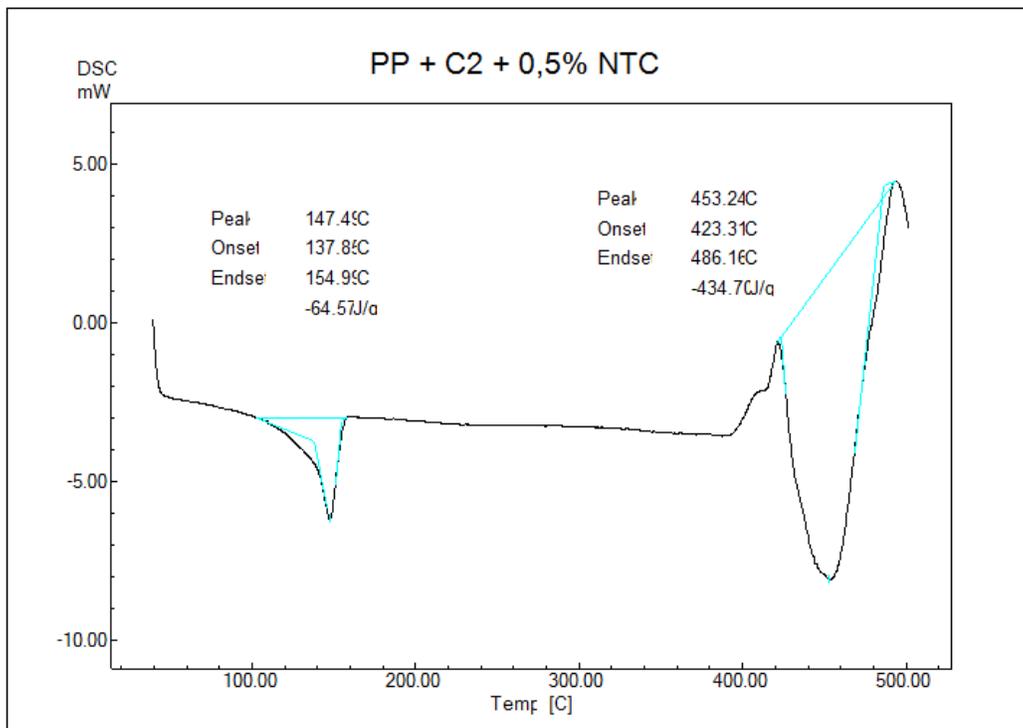


Figura 4.22: Curva DSC para o PP + carga C2 + 0,5% NTC.

Pela análise das curvas DSC, Figura 4.23, é possível notar que o pico de fusão dos compósitos de PP com NTC são mais estreitos do que aquele do PP puro, sugerindo uma distribuição de tamanhos de cristais mais estreita^(99, 100). Medidas da largura a meia altura do pico de fusão do PP puro e dos compósitos com NTC apresentaram os valores de 25 e 20°C (em média), respectivamente. O menor intervalo de temperatura para a fusão da fase cristalina do polímero verificado para os compósitos poderia ser explicado, também, pela maior condutividade térmica dos NTC comparativamente ao PP, que acarretaria uma melhor distribuição do calor nos nanocompósitos.

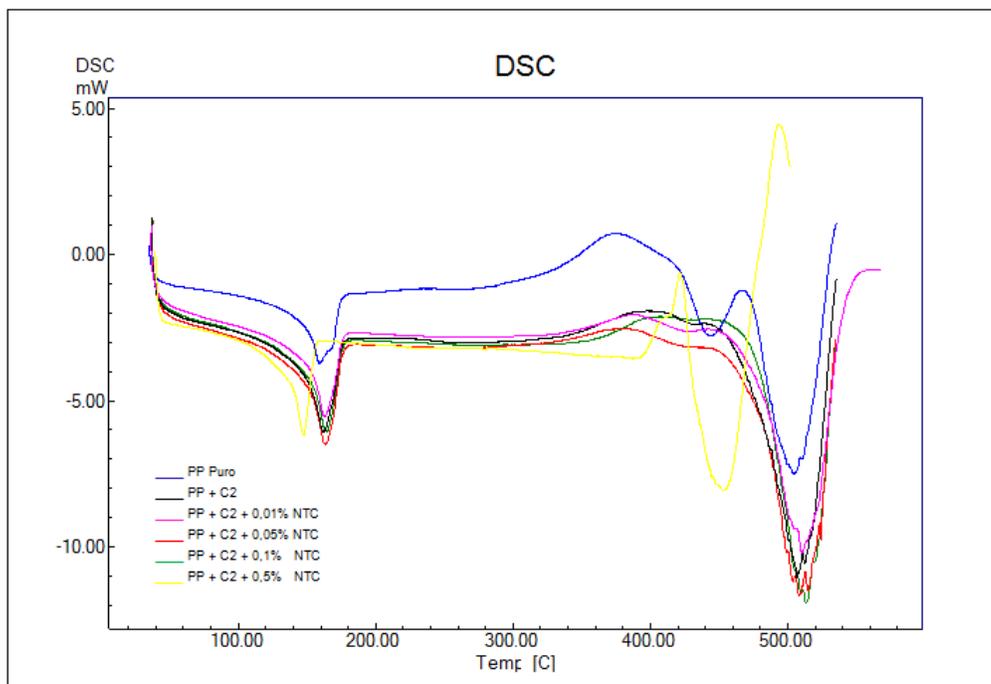


Figura 4.23: Curvas DSC para as amostras estudadas.

Na Tabela 4.4 são mostrados os valores das temperaturas e entalpias de fusão e do grau de cristalinidade para as amostras estudadas.

Tabela 4.4: Valores das temperaturas e entalpias de fusão e do grau de cristalinidade para as amostras estudadas.

Amostra	$T_{f\text{ pico}}/^{\circ}\text{C}^*$	$\Delta H_f/\text{J.g}^{-1}^*$	$X_c/\%^{**}$
PP puro	159	43	21
PP + C2	162	38	18
PP+ C2 + 0,01%NTC	163	33	16
PP+ C2 + 0,05%NTC	164	25	12
PP+C2 + 0,1%NTC	164	58	28
PP+ C2 + 0,5%NTC	147	65	31

*Dados obtidos na 2ª corrida

** $\Delta H_{(100\%\text{cristalino})} = 209 \text{ J.g}^{-1} (101)$

Observa-se, também, que as temperaturas de fusão para as amostras de PP + C2 e PP + C2 + NTC são ligeiramente superiores àquela do PP puro até a concentração de 0,1% de NTC. Um aumento da temperatura de fusão sugere um grau de perfeição do cristal mais elevado na presença dos NTC. Efeito semelhante foi observado por Kalakonda e colaboradores ⁽¹⁰¹⁾ estudando compósitos de polipropileno isotático e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, por meio de calorimetria exploratória diferencial modulada. A análise também possibilita afirmar que o tipo do PP utilizado neste trabalho é o isotático, avaliando a temperatura de fusão encontrada.

Pela análise dos dados da Tabela 4.4 verifica-se que o grau de cristalinidade do PP diminui frente à presença da carga. Esse comportamento pode ser atribuído à adição da carga (C2) que pode estar impedindo o empacotamento ordenado dos segmentos moleculares. Wang e Lee ⁽¹⁰²⁾ e Priya e Jog ⁽¹⁰³⁾, estudando nanocompósitos de polipropileno com CaCO₃ e de polietilenos reforçados com montmorilonita, respectivamente, verificaram uma diminuição no grau de cristalinidade dos polímeros com o aumento da concentração da nanocarga. A presença dos NTC, a partir de 0,1% faz com que o grau de cristalinidade desse compósito polimérico chegue próximo às características do polipropileno puro e a partir de então aumente com o aumento da concentração dos nanotubos de carbono.

A amostra com 0,5% de NTC apresentou comportamento um pouco diferente àquele verificado para a maioria das outras concentrações estudadas. O valor menor da temperatura de fusão poderia ser atribuído à presença de uma maior quantidade de NTC na matriz polimérica que devido a isso privilegiou a formação de aglomerados dificultando a dispersão dos nanotubos de carbono pela matriz polimérica e desta forma não houve a interação necessária (nanotubo/matriz) para a transferência de propriedades. Por outro lado, o aumento no grau de cristalinidade poderia ser atribuído ao efeito nucleante exercido pelos nanotubos de carbono quando presentes em concentrações a partir de 0,1% conforme observado nas amostras analisadas.

4.6 Caracterização do polipropileno por FTIR

Na Figura 4.24 é mostrado o espectro FTIR do polipropileno utilizado como matriz polimérica neste trabalho.

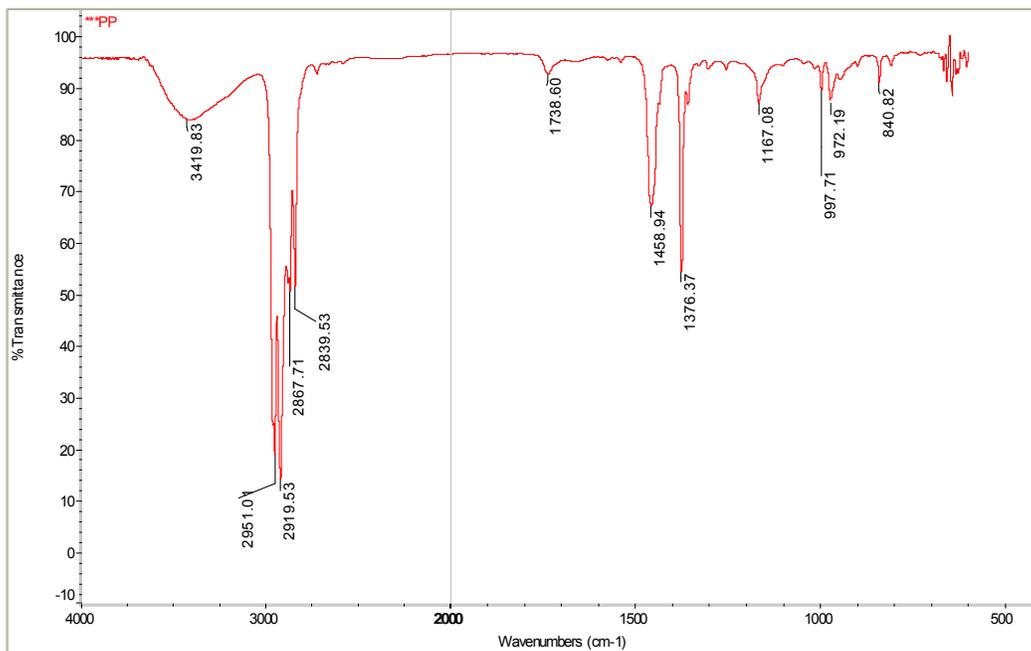


Figura 4.24: Espectro FTIR do polipropileno utilizado na preparação das amostras.

A análise do espectro acima permite identificar as bandas características do polipropileno, corroborando que a amostra utilizada no trabalho se trata de um polipropileno e não de uma mescla com outros polímeros a saber ^(104, 105):

- Estiramento de grupos CH/CH₂/CH₃ – entre 2980 e 2850 cm⁻¹
- Deformação angular de grupos CH₃ em 1370 e 1460 cm⁻¹
- Estiramento de ligações C-C em 1167 cm⁻¹
- Deformação angular dos grupos C-H em 840 cm⁻¹

4.7 Caracterização dos materiais por MEV

Na Figura 4.25 são mostradas as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica das amostras de PP puro e dos nanocompósitos poliméricos, nas quais é possível se verificar a presença dos NTC.

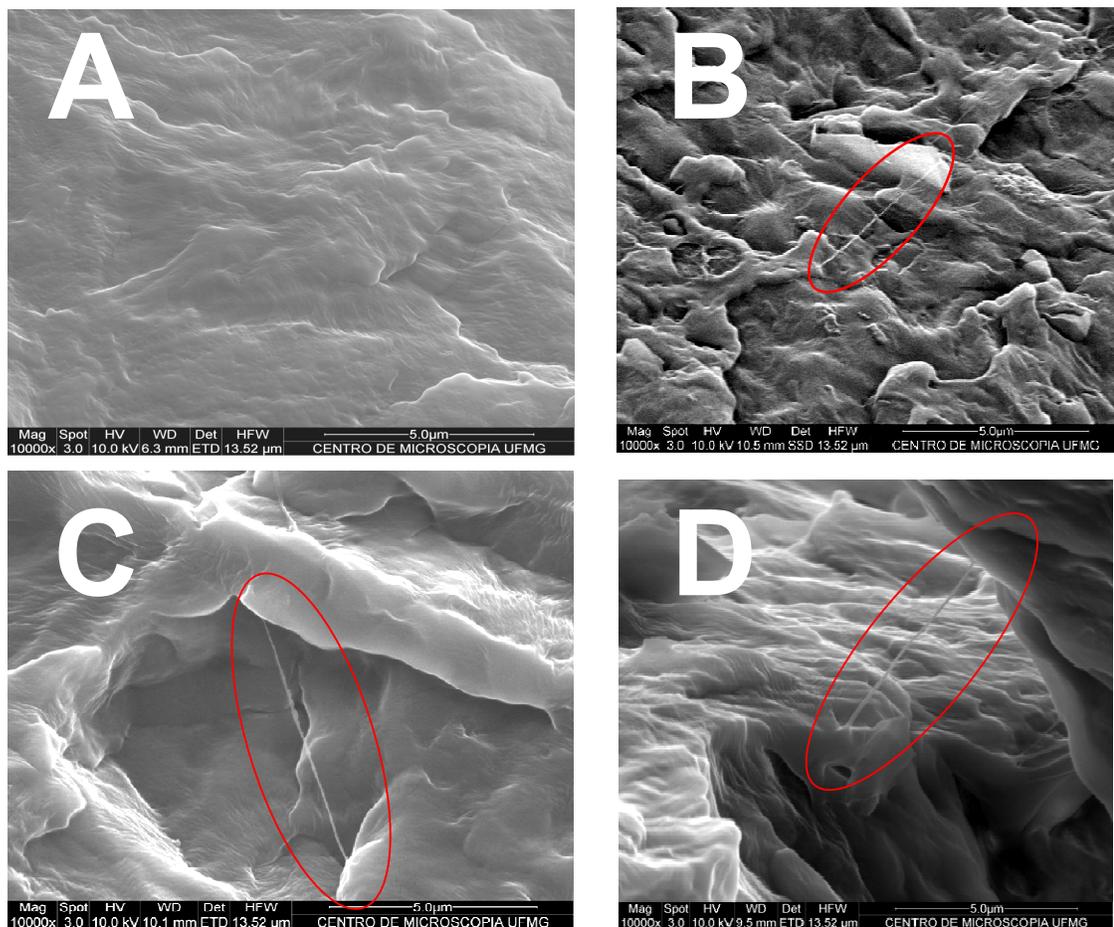


Figura 4.25: Micrografias das superfícies de fratura para as amostras estudadas. (a) PP Puro (b) PP + C2 + 0,01%NTC (c) PP + C2 + 0,05%NTC (d) PP + C2 + 0,1%NTC

A micrografia relativa à amostra com 0,5% de NTC não pode ser obtida, visto que no processo de focalização do feixe eletrônico, a amostra fundiu. Tal fato provavelmente se deveu à maior aglomeração dos nanotubos de carbono nessa amostra (mais concentrada) que ao serem atingidos pelo feixe de elétrons se aqueciam e transferiam o calor para a matriz polimérica.

Percebe-se também que a morfologia básica do polipropileno também foi mantida após a formação dos compósitos, porém a presença dos nanotubos de carbono podem estruturar melhor a dispersão de forças no material, quando submetido à ação de forças.

4.8- Avaliação das propriedades mecânicas dos materiais: Ensaio de tração

As amostras de polipropileno puro, com a carga de sílica e os compósitos produzidos com as diferentes concentrações de nanotubos de carbono foram caracterizadas mecanicamente por meio de ensaios de tração (em triplicata identificadas como CP1,CP2 e CP3), baseados na norma ASTM D638 ⁽¹⁰⁶⁾, sendo determinados os valores do módulo de elasticidade, tensão no limite de escoamento e tensão na ruptura. As curvas tensão - deformação são mostradas nas Figuras 4.26 a 4.31.

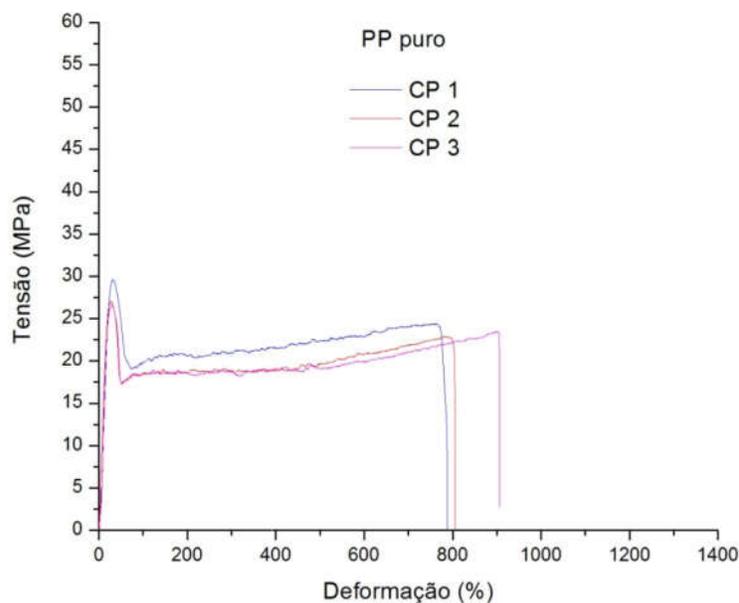


Figura 4.26: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de polipropileno puro.

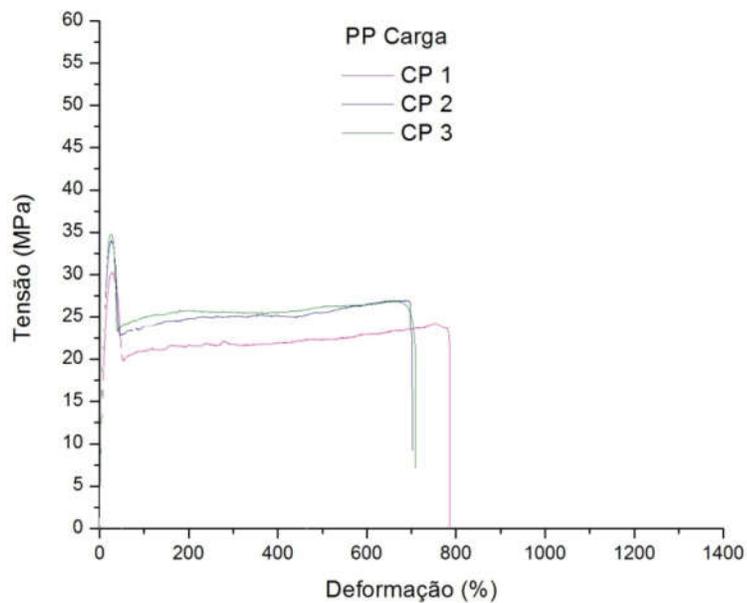


Figura 4.27: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de polipropileno com carga C2.

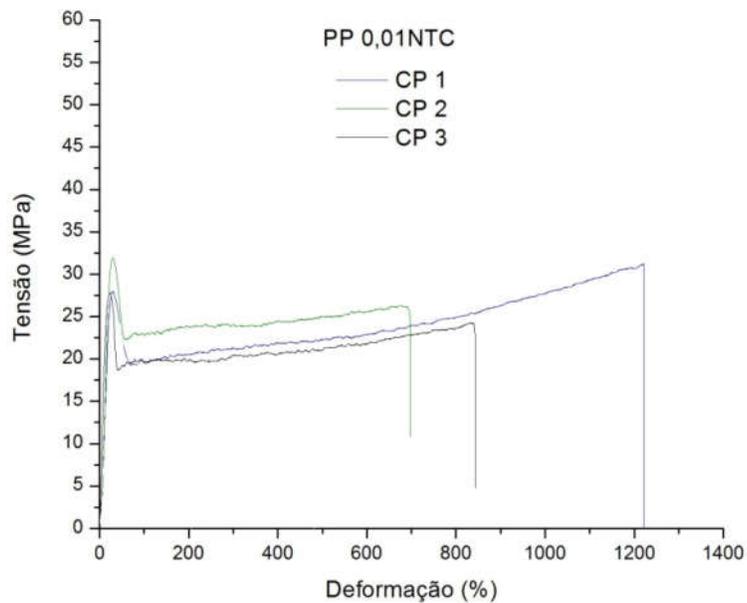


Figura 4.28: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de PP + C2 + 0,01% NTC.

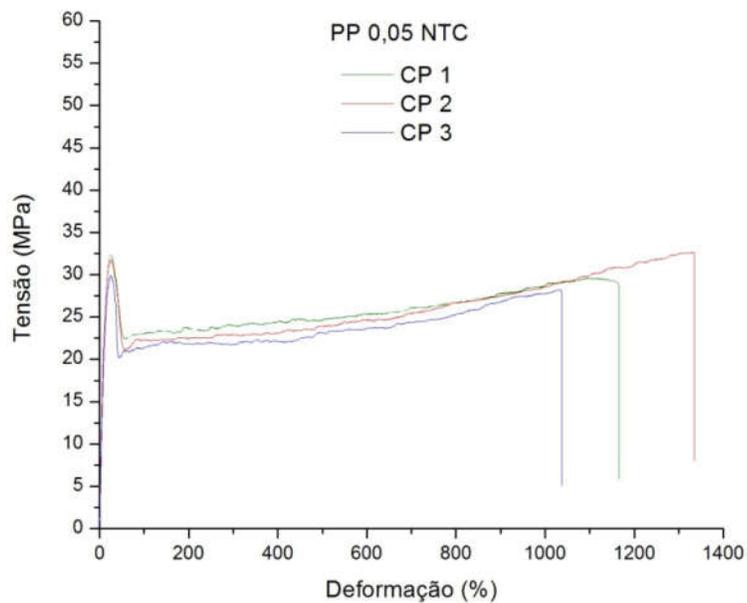


Figura 4.29: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de PP + C2 + 0,05% NTC.

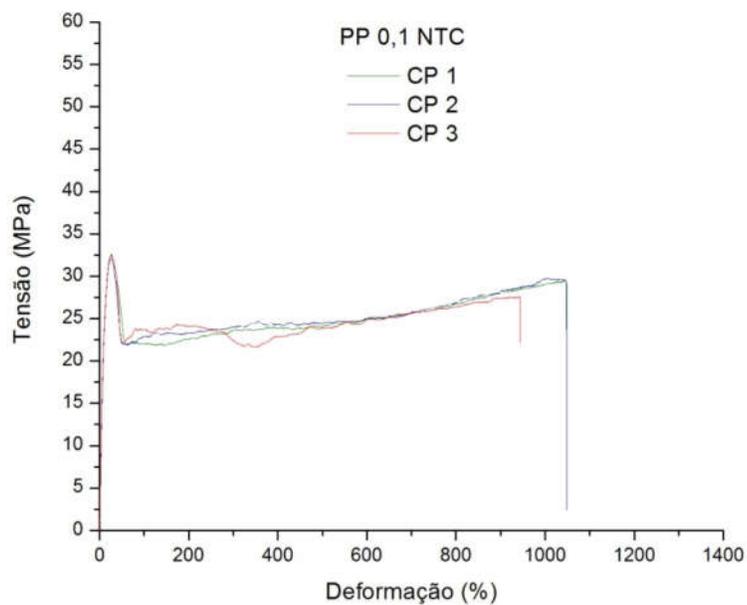


Figura 4.30: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de PP + C2 + 0,1% NTC.

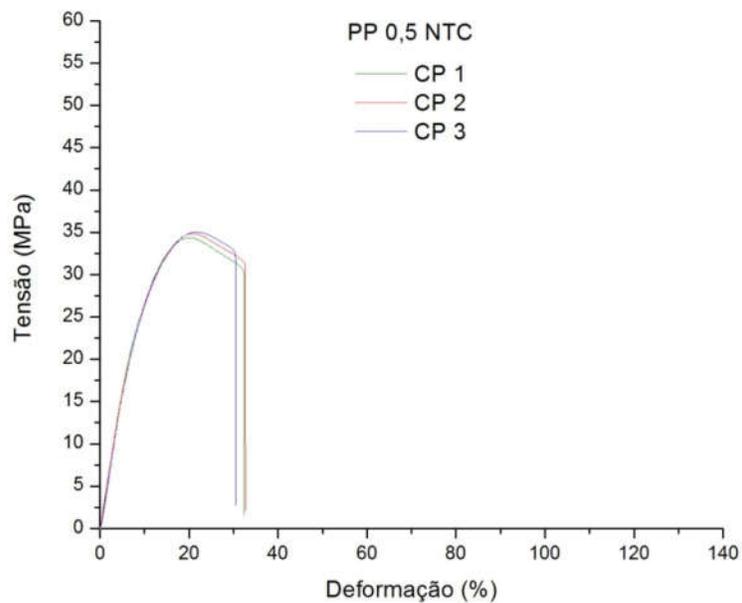


Figura 4.31: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova de PP + C2 + 0,5% NTC.

Nas Figuras 4.32 a 4.34 são mostrados os gráficos de barras das variáveis “Módulo de Elasticidade”, “Tensão no Limite de escoamento” e “Tensão na Ruptura”, com as respectivas barras de erro, para as amostras estudadas.

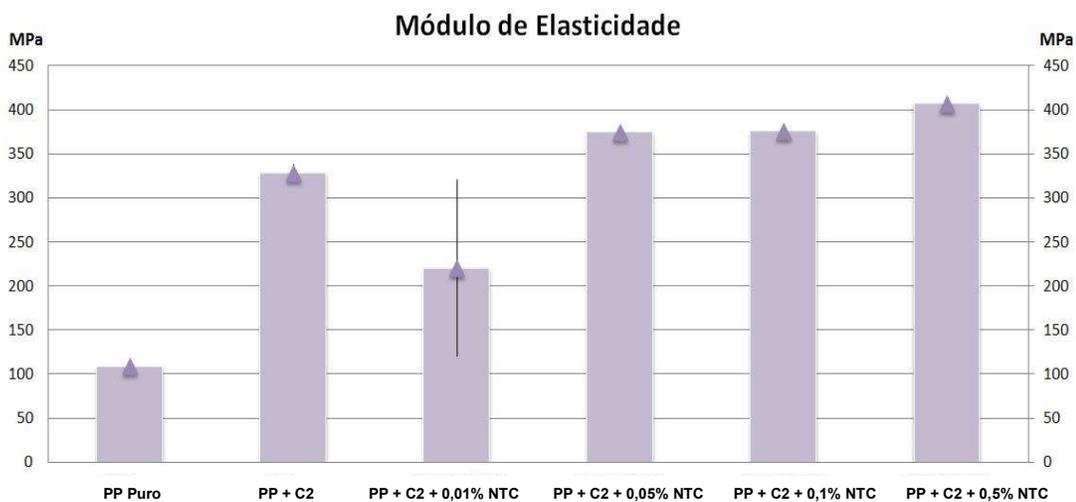


Figura 4.32: Gráfico de barras da variável “Módulo de Elasticidade” para as amostras estudadas.

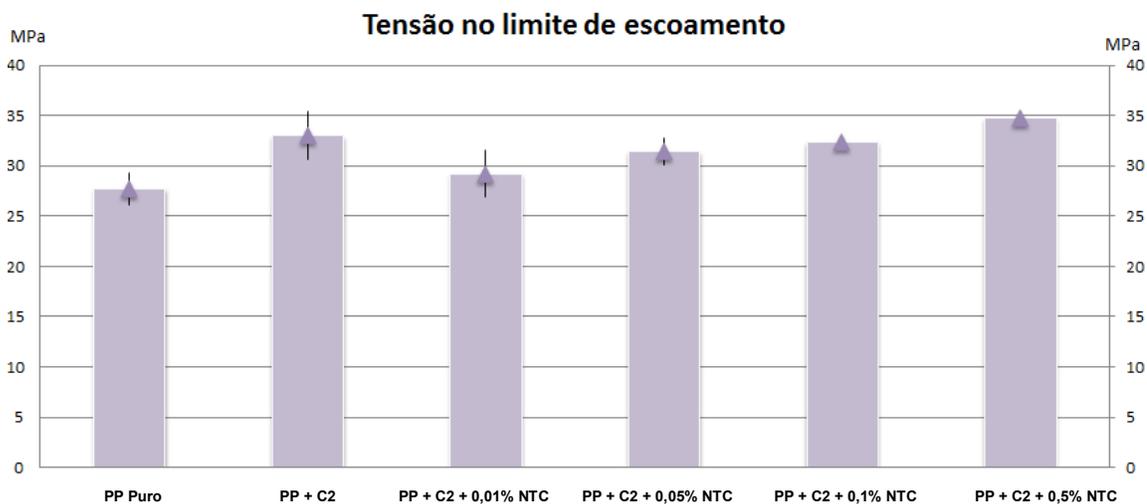


Figura 4.33: Gráfico de barras da variável “Tensão no Limite de Escoamento” para as amostras estudadas.

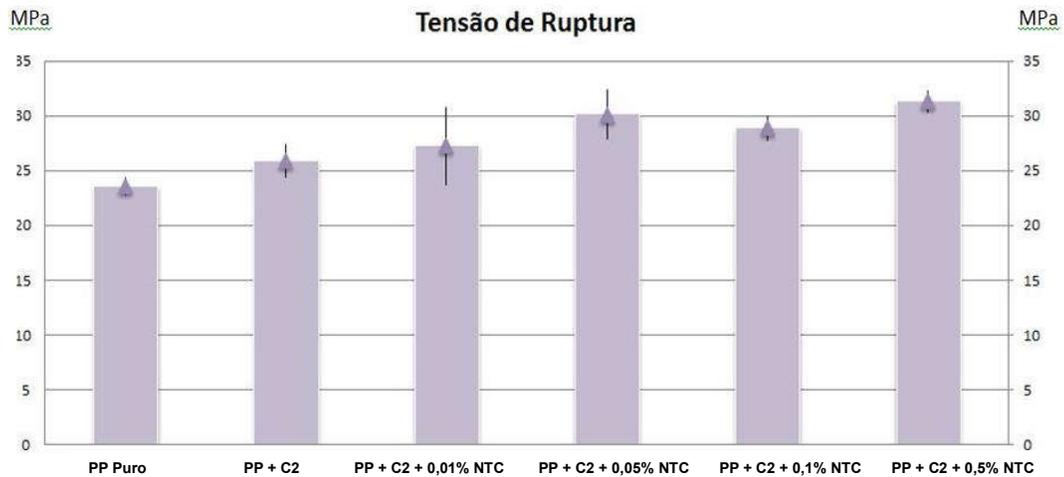


Figura 4.34: Gráfico de barras da variável "Tensão na Ruptura" para as amostras estudadas.

O módulo de elasticidade, também conhecido com módulo de Young, é uma propriedade intrínseca dos materiais, que depende da sua composição química e microestrutural. É um parâmetro mecânico que reflete a rigidez de um material sólido, sendo definido como a razão entre a tensão aplicada ao corpo de prova e a sua deformação, dentro do limite elástico do material.

Em comparação ao polipropileno puro, pode-se observar que a introdução da sílica aumentou a rigidez do polímero, como esperado, pois é sabido que a inclusão de cargas minerais em termoplásticos tende a aumentar essa propriedade⁽¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾.

Cargas convencionais como a sílica, quando adicionadas às matrizes poliméricas causam, usualmente, um aumento no módulo de elasticidade como consequência do efeito hidrodinâmico causado pela introdução de partículas sólidas e de um aumento na densidade de ligações cruzadas criadas pela interação carga-polímero.

Os valores dos módulos de elasticidade para os compósitos aumentaram com o aumento da concentração da nanocarga, mesmo com teores baixos dessas, uma vez que o valor dessa propriedade para os nanotubos de carbono é

extremamente alto. Salvetat e colaboradores ⁽¹⁰⁸⁾, utilizando a técnica de microscopia de força atômica, mediram o módulo de elasticidade de nanotubos de carbono de parede simples, encontrando o valor de 1TPa.

A resistência à tração de um nanotubo de carbono de paredes múltiplas foi medida por Yu e colaboradores ⁽¹⁰⁹⁾, por meio de um dispositivo de “nanostressing” localizado em um microscópio eletrônico de varredura, sendo encontrados, para o módulo de elasticidade, valores entre 270 e 950 GPa.

Deve-se registrar a grande dispersão nos valores dessa variável encontrada para a amostra com 0,01% de NTC. Este fato pode ser atribuído à baixa concentração dos nanotubos de carbono que devido à difícil dispersão dos mesmos na matriz polimérica, gera uma heterogeneidade maior do material amostrado, tendo como consequência uma maior variação dos valores do módulo de elasticidade relativos aos três corpos de prova ensaiados.

É sabido que as propriedades dos NTC só se manifestem em um compósito de forma homogênea se os nanotubos estiverem uniformemente distribuídos na matriz polimérica. Entretanto, os NTC exibem elevada energia de interação entre eles e, como regra, se apresentam no estado agregado. Uma dispersão insuficiente e a falta de adesão entre os nanotubos e o polímero são fatores limitantes para a realização total da capacidade de um material de reforço. Estudos relatados na literatura indicam que as melhorias nas propriedades mecânicas dos polímeros pela adição dos nanotubos de carbono ainda estão aquém do esperado para um reforço de dimensões nanométricas ⁽¹¹⁰⁾. Dessa maneira, há a necessidade de se otimizar as condições de processo para se conseguir uma boa dispersão dos NTC e interações efetivas entre esses e o polímero. Essas duas condições poderiam ser obtidas por meio de uma funcionalização adequada da superfície dos nanotubos de carbono ou pela introdução de um agente de acoplamento que reagisse com as duas fases.

Com relação à tensão no limite do escoamento, pode se observar que a carga C2 por si só aumenta esta propriedade em aproximadamente 20% isso possivelmente devido às interações entre a carga e o polipropileno. As diferentes

concentrações de nanotubos podem relativizar esta interação da carga com o polipropileno, inicialmente reduzindo o valor obtido com a carga pura, porém com o aumento da concentração dos nanotubos de carbono, observa-se novamente o aumento da cristalinidade do material como foi podido observar na tabela 4.4 e conseqüentemente o aumento na propriedade.

No caso da tensão de ruptura, é possível notar, como tendência, um discreto aumento no valor dessa propriedade com o aumento da concentração de NTC. Comportamento semelhante foi verificado para compósitos de nanocarbono e látices poliméricos (dispersão coloidal de partículas poliméricas dispersas em uma fase aquosa) ⁽¹¹¹⁾. Moskalyuk e colaboradores ⁽¹¹²⁾, estudando procedimentos para funcionalização da superfície de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, baseados em tratamentos com oxidantes fortes e 1- hexadecilamina, com o objetivo de aumentar a compatibilidade entre os NTC e o polipropileno, mostraram que a introdução de 2% da nanocarga aumentou a tensão de ruptura em 20% em relação à matriz polimérica pura.

A deformação na ruptura diminuiu significativamente para a amostra de 0,5% NTC, provavelmente como resultado da presença de um número maior de aglomerados de nanotubos. Esses aglomerados agem como pontos de fragilidade do material, facilitando a sua ruptura durante o ensaio de tração ⁽²⁷⁾. Xie e colaboradores relataram que em nanocompósitos de polipropileno e NTCPM, com composições entre 0,5% e 10% de nanotubos em massa, o alongamento na ruptura é significativamente reduzida em relação ao polímero puro (~25 vezes para concentração de 0,5% de NTCPM ⁽¹¹³⁾. Salvetat e colaboradores (108) estudaram o efeito da dispersão nos compósitos polímeros/NTC demonstrando que uma fraca dispersão pode levar ao enfraquecimento dos compósitos e conseqüentemente a uma menor deformação até a ruptura. O que estaria de acordo também com a hipótese de que um maior grau de cristalinidade levaria a uma maior rigidez no material os tornando mais quebradiços.

CAPÍTULO 5

5 Conclusões

No trabalho foi possível construir um forno trizonal, com todas as características de um equipamento comercial a custo bem mais baixo do que o investimento necessário para a aquisição de um equipamento no mercado.

Foi possível desenvolver um compósito com características macroscópicas que permitem manter o processamento já utilizado na indústria.

A partir das observações morfológicas foi verificado o crescimento dos nanotubos de carbono sobre a matriz de sílica e a presença dos mesmos nos nanocompósitos de polipropileno.

A termogravimetria evidenciou uma maior estabilidade térmica dos nanocompósitos até a concentração de 0,1% de NTC, atribuída ao efeito de barreira à difusão dos compostos voláteis gerados durante o processo de degradação, exercidos pela nanocarga.

Por meio da análise das curvas DSC, verificou-se um estreitamento dos picos de fusão do PP nos compósitos comparado àquele do polipropileno puro, atribuído a uma distribuição de tamanhos dos cristais mais estreita e à melhor distribuição do calor nos nanocompósitos pela presença dos NTC.

Observa-se, também, que as temperaturas de fusão para as amostras aditivadas até 0,1% de nanocarga são ligeiramente superiores àquela do PP puro, sugerindo que os cristais na presença dos NTC em concentrações menores apresentam um maior grau de perfeição.

A presença dos nanotubos de carbono não alterou o comportamento esperado para o grau de cristalinidade dos compósitos poliméricos até a concentração de 0,1%, quando a presença dos nanotubos faz com que o grau de cristalinidade do material se aproxime do polipropileno puro e a partir de então passe a aumentar o grau de cristalinidade com o aumento da concentração dos nanotubos.

Relativamente às propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno e nanotubos de carbono, verificou-se que a introdução da sílica aumentou a rigidez do polímero, conforme esperado quando da introdução de uma carga inorgânica. Adicionalmente, os valores dos módulos de elasticidade para os compósitos aumentaram com o aumento da concentração da nanocarga, mesmo com teores baixos dessas, uma vez que o valor dessa propriedade para os nanotubos de carbono é extremamente alto, exceto para a amostra PP + C2 + 0,01% NTC que apesar de apresentar módulo de elasticidade maior que o PP Puro, tal valor foi abaixo do resultado obtido para o PP + C2.

Não foi verificada uma variação significativa da tensão no limite do escoamento para as amostras com NTC relativamente à amostra com carga, não sendo possível se analisar a influência dos nanotubos de carbono nesta propriedade.

Um aumento discreto no valor da tensão de ruptura acompanha o incremento na concentração dos nanotubos de carbono.

Concentrações na ordem de 0,5% de nanotubos de carbono e possivelmente superiores aumentam consideravelmente (~26 vezes) a fragilidade ao alongamento dos compósitos poliméricos comparado ao polipropileno puro o que inviabiliza seu uso quando esta propriedade precise ser considerada.

CAPÍTULO 6

6 Sugestões para trabalhos futuros

Na continuidade do presente trabalho, sugerem-se as seguintes atividades:

- 1- Caracterização mais detalhada dos nanotubos de carbono crescidos sobre cargas quanto à sua tipologia e dimensões, por meio de técnicas microscópicas como a Microscopia Eletrônica de Transmissão, para o estabelecimento de correlações entre as condições de síntese e parâmetros característicos dos NTC.
- 2- Otimização do processo de obtenção dos nanocompósitos por mistura mecânica utilizando extrusão e injeção.
- 3- Ampliação do intervalo de concentração de NTC em matrizes de PP (amostras com teores mais elevados), para estudo comparativo.
- 4- Estudo aprofundado da dispersão da nanocarga na matriz polimérica.
- 5- Estudo, para o sistema polipropileno/NTC crescidos sobre sílica, da funcionalização dos NTC ou adição de agentes compatibilizante visando melhorar a interação entre a nanocarga e o polímero.
- 6- Avaliação de outras propriedades mecânicas dos compósitos como flexão e resistência ao impacto.

CAPÍTULO 7

7 Referências Bibliográficas

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature** (London), v. 354, p. 56-58, 1991.
2. Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D.. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. **Science**, v. 265, 1212-1214, 1994.
3. FILHO, Antônio Gomes de Souza; Solange Binotto Fagan. **Química Nova**, V. 30, n. 7, p.1695-1703, 2007.
4. M. Moniruzzaman, K. I. Winey. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, p.5194-5205, 2006.
5. Wong EW; Sheehan PE; Lieber CM. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. **Science**, v. 277, p. 1971–1975, 1997.
6. Yu, M.; Lourie, O.; Dyer, M. J.; Moloni, K.; Kelly, T. F.; Ruof, R.S.. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v. 287, p. 637–640, 2000.
7. Demczyk, B. G.; Wang, Y.M.; Cumings, J.; Hetman, M.; Han, W.; Zettl, A.; Ritchie, R. O.. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. **Materials Science Engineering**, A334, p. 173–178, 2002.
8. Lau K-T; Hui D. The revolutionary creation of new advanced materials–carbon nanotube composites. **Composite - Part B**, v. 33, p.263–277, 2002.

9. Erik T. Thostensona; Zhifeng Renb; Tsu-Wei Choua. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, 1899-1912, 2001.
10. UFMG, LADEIRA, L. O.; SILVA, Edelma Eleto; OLIVEIRA, Sérgio de; LACERDA, R G; FERLAUTO, André; AVILA, E.; Lourençon. E. **Processo de síntese contínua e em larga escala de nanotubos de carbono sobre o clínquer de cimento e produtos nanoestruturados**. WO2009132407 A3, 30 de Abril de 2009.
11. Hamada, N.; Sawada, S; Oshiyama, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical Review Letters**. v. 68, p. 1579-1581, 1992.
12. Eleto, E.. Síntese e Aplicação de Nanotubos de Carbono em Biotecnologia. **Tese - UFMG**, 198p, Belo Horizonte, mar. 2007.
13. M.S. Dresselhaus; Dresselhaus G; Saito, R. Physics of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 33, p. 883-891, 1995.
14. Kong, J; Franklin, N. R.; Zhou, C.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai. Nanotube molecular wires as chemical sensors. **Science**, v. 287, p. 622-625, 2000.
15. Da Silva, L.B.; Fagan, S.B.; Mota, R. Ab initio study of deformed carbono nanotube sensors for carbon monoxide molecules. **Nano Letters**, v.4, p.65-67, 2004.
16. Brady-Estévez; Anna S.. A single-walled-carbon-nanotube Filter for removal of viral and bacterial pathogens. **Nano Micro Small**, v.4, p. 481-484, 2008
17. Srivastava, A., Srivastava, O. N.; Talapatra, S.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.. Carbon Nanotubes Filters. **Nature Materials**, v. 3, p. 610-614, 2004.

18. Gedde, U.W. **Polymer Physics**, 298p., Springer, 1995.
19. Billmeyer, F.W.. **Textbook of Polymer Science**, 3rd ed. Wiley, 1984.
20. SILVA, M. E. S. R. Estudo Térmico e Microestrutural de Poliacrilamidas e de suas Blendas com Polietilenoglicol. **Tese – Departamento de Química-UFMG**, Belo Horizonte. 2000.
21. Mano, E. B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1985.
22. Perfil 2012: Indústria Brasileira de Transformação e Material Plástico. **Abiplast**. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf>. Acesso em: 10 out. 2013.
23. Tokumoto, Shinichi. Deformação Plástica do Polipropileno Isotático: aspectos do mecanismo, propriedades e morfologia. **Tese – Instituto de Química – UFRGS**, 262p, Porto Alegre, dez. 2003.
24. Machado, Giovanna. Estudo da morfologia e cristalinidade em polipropileno isotático submetido a deformação uniaxial em temperatura ambiente. **Tese – Instituto de Química - UFRGS**, 199p, Porto Alegre, ago. 2002.
25. Santos, Kelly Silva dos. Avaliação das Propriedade finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas. **Dissertação de Mestrado – Instituto de Química - UFRGS**, 112p, Porto Alegre, out. 2007.
26. Jeon, JH; Lee, SH; Lim, JH; Kim, KM. Fabrication and Characterization of Homogeneous Composites of Polypropylene and Multiwalled Carbon Nanotubes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 3064–3073, 2012.

27. Araújo, Rogério Gomes. Compósitos PVC/Nanotubos de carbono: Preparação e caracterização de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. **Tese – Engenharia e Ciências dos Materiais – UFSC**, 103p, Florianópolis, set. 2010.
28. Prashantha, K.; Baralu, J.; Rashmi, Lee, J. H. Lee. Preparation and characterization of carbon nanotube filled poly(2-hydroxyethylmethacrylate) nanocomposites. **High Performance Polymers**, v.25, p. 97-103, 2013.
29. Nurul, M.S.; Mariatti, M.. Effect of thermal conductive fillers on the properties of polypropylene composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.26, p. 627-639, 2013.
30. Nurul, M.S.; Mariatti, M. Effect of hybrid nanofillers on the thermal, mechanical, and physical properties of polypropylene composites. **Polymer Bull**, v. 70, p. 871-884, 2013.
31. Pötschke, P.; Krause, B.; Buschhorn, S. T.; Köpke, U.; Müller, M. T.; Villmow, T.; Schulte, K.. Improvement of carbon nanotube dispersion in thermoplastic composites using a three roll mill at elevated temperatures. **Composites Science and Technology**, v.74, p. 78-84, 2013.
32. Kasaliwal GR; Pegel, S.; Gödel, A.; Pötschke, P., Heinrich, G.. Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate. **Polymer** v. 51, p. 2708–2720, 2010.
33. Müller MT; Krause, B.; Kretschmar, B.; Pötschke, P.. Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v.71, p. 1535–1542, 2011.
34. Esawi A.M.K.; Salem, H.G.; Hussein, H.M.; Ramadan, A.R.. 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 p. 772–780, 2010.
35. Villmow, T; Pötschke, P; Pegel, S.; Häussler, L.; Kretzschmar, B.. Influence of twinscrew extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. **Polymer** v. 49, p 3500–3509, 2008.
36. Socher R; Krause, B; Boldt, R.; Hermasch, S.; Wursche, R.; Pötschke, P.. Melt mixed nanocomposites of PA12 with MWNT: influence of MWNT and matrix properties on macrodispersion and electrical properties. **Composites Science and Technology**, v. 71, p.306–314, 2011.
37. El Achaby, M.. Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes. **Materials and Design**, v. 44, p. 81-89, 2013.
38. Asgary, A.R.; Nourbakhsh, A.; Kohantorabi, M.. Old newsprint/polypropylene nanocomposites using carbon nanotube: Preparation and characterization. **Composite, Part B**, v. 45, p. 1414-1419, 2013.
39. Fei Xin; Lin Li. Effect of Triton X-100 on MWCNT/PP composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, p. 227-242, 2011.
40. Kim, K.H.; Jo, W.H.. Synthesis of Polythiophene-graft-PMMA and Its Role as Compatibilizer for Poly(styrene-co-acrylonitrile)/MWCNT Nanocomposites. **Macromolecules**, v.40, p. 3708-3713, 2007.
41. Lee, J. U.; Huh, J.; Kim, K. H.; Park, C.; Jo, W. H.. Aqueous suspension of carbon nanotubes via non-covalent functionalization with oligothiophene-terminated poly(ethylene glycol). **Carbon**, v. 45, p. 1051-1057, 2007.

42. Wang, M.; Pramoda, K. P.; Goh, S. H.. Enhancement of interfacial adhesion and dynamic mechanical properties of poly(methyl methacrylate)/multiwalled carbon nanotube composites with amine-terminated poly(ethylene oxide). **Carbon**, v.44, p. 613-617, 2006.
43. Kim, J.Y.; Han, S.I.; Hong, S.. Effect of modified carbon nanotube on the properties of aromatic polyester nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3335-3345, 2008.
44. Riggs JE; Guo Z; Carroll DL; Sun YP. Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society** , v. 122, p. 5879-5880, 2000.
45. Hill DE; Lin Y; Rao AM; Allard LF; Sun Y-P. Functionalization of carbon nanotubes with polystyrene. **Macromolecules**, v. 35, p. 9466–9471, 2002.
46. Sun Y-P; Fu K; Lin Y; Huang W. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 1096–1104, 2002.
47. Mc Carthy B; Coleman JN; Czerw R; Dalton AB; Carroll DL; Blau WJ. Microscopy studies of nanotube-conjugated polymer interactions. **Synthetic Metals Journal**, v. 121, p.1225–1226, 2001.
48. Curran S; Davey AP; Coleman JN; Dalton AB; Mc Carthy B; Maier S. Evolution and evaluation of the polymer nanotube composite. **Synthetic Metals Journal**, v. 103, p. 2559–2562, 1999.
49. Coleman, J.N.; Dalton, A.B.; Curran, S.; Rubio, S.; Davey, A.P.; Drury, A.. Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer. **Advanced Materials**, v. 12, p. 213–216, 2000.
50. Murphy, R.; Coleman, J.N.; Cadek, M.; Mc Carthy, B.; Bent, M.; Drury, A.. High-yield, nondestructive purification and quantification method for

- multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, 3087–3091, 2002.
51. Curran, S.A.; Ajayan, P.M.; Blau W.J.; Carroll, D.L.; Coleman, J.N.; Dalton A.B.. A composite from poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and carbon nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics. **Advanced Materials**, v. 10, p. 1091–1093, 1998.
52. Mc Carthy, B.; Dalton, A.B.; Coleman, J.N.; Byrne, H.J.; Bernier, P.; Blau, W.J.. Spectroscopic investigation of conjugated polymer/single-walled carbon nanotube interactions. **Chemical Physics Letters**, v. 350, p. 27–32, 2001.
53. Dalton, A.B.; Stephan, C.; Coleman, J.N.; Mc Carthy, B.; Ajayan, P.M.; Lefrant, S.. Selective interaction of a semi conjugated organic polymer with single-wall nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 10012–10016, 2000.
54. Tang, B.Z.; Xu, H.. Preparation, alignment, and optical properties of soluble poly(phenylacetylene)-wrapped carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 32, p. 2569–2576, 1999.
55. Fan, J.H.; Wan, M.X.; Zhu, D.B.; Chang, B.H.; Pan, Z.W.; Xie, S.S.. Synthesis, characterizations, and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 2605–2610, 1999.
56. Fan, J.H.; Wan, M.X.; Zhu, D.B.; Chang, B.H.; Pan, Z.W.; Xie, S.S.. Synthesis and properties of carbon nanotube-polypyrrole composites. **Synthetic Metals Journal**, v. 102, p. 1266–1267.
57. Cochet, M.; Maser, W.K.; Benito, A.M.; Callejas, M.A.; Martýnez, M.T.; Benoit, J.M.. Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: in-situ

polymerisation and charge transfer through site-selective interaction. **Chemical Communications Journal**, v.16, p.1450–1451, 2001.

58. Zengin, H.; Zhou, W.; Jin, J.; Czerw, R.; Smith, Jr. D.W.; Echegoyen, L.. Carbon nanotube doped polyaniline. **Advanced Materials**, v. 14, p. 1480–1483, 2002.
59. Zhou, K.; Shu-Ying Gu; Yi-Han Zhang; Jie Ren. Effect of Dispersion on Rheological and Mechanical Properties of Polypropylene/Carbon Nanotubes Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, V. 52, p. 1485-1494, 2012.
60. Liu, P.; Kevin L. W.; Hiroaki S.; Jiang Xi; Takeshi H.; Taiki H.; Ryohei I.; Hiroshi J.; Atsushi T.; Hung-Jue S. Influence of Trace Amount of Well-Dispersed Carbon Nanotubes on Structural Development and Tensile Properties of Polypropylene. **Macromolecules**, v. 46, p.463-473, 2013.
61. Prashantha, K.; Soulestin, J.; Lacrampe, M. F.; Claes, M.; Dupin, G.; Krawczak, P. Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition. **Express polymer letters**, V. 2, p 735-745, 2008.
62. Pujari, S.; Ramanathan, T.; Kasimatis, K..Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube dispersions in polypropylene: melt mixing versus solid-state shear pulverization. **Journal of polymer Science – Part B**, v. 47, p 1426-1436, 2009.
63. Grady, B.P.; Brian, P. G.; Francisco, P.; Robert L. S.; Daniel, E. R.. Nucleation of polypropylene Crystallization by Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, V. 106, p. 5852-5858, 2002.

64. Causin, V.; Yang, B. X.; Marega, C. Goh, S. H.; Marigo, A.. Nucleation, structure and lamellar morphology of isotactic polypropylene filled with polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 2155-2163, 2009.
65. Valentini, L.; Biagioti, J.; Kenny, J.A.; Machado, M. A. L.. Physical and mechanical behavior of single-walled carbon nanotube/polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2657-2663, 2003.
66. Bikiaris D.; Vassiliou, A.; Chrissafis, K.; Paraskevopoulou, K.M.; Jannakoudakis, A.; Docoslis, A.. Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, V. 93, p. 952-967, 2008.
67. Mehrdad, Y. P.; Menzel, C.; Toro, P.; Quijada, R.; May-Pat, A.; Avilés, F.. Mechanical and Thermal Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Polypropylene Composites Using Itaconic Acid as Compatibilizer and Coupling Agent. **Macromolecular Research** , v. 21, p. 153-160, 2012.
68. Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Sugihara, K.; Spain, I. L.; Goldberg, H. A.. Graphite Fibers and Filaments. **Materials Science**, V. 5, p.120-152,1988.
69. Walker Jr, P.L.; Rakszawski, J.F.; Imperial, G.R.. Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. I. Properties of carbon formed. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 133-140, 1959.
70. Liu, W. A study of nanometer carbon fibers formed from pyrolysis by transmission electron microscope. **Journal of Chinese Electron Microscopy Society**., v.; 6 445, 1995.

71. Endo, M.; Takeuchi, K.; Igarashi, S.; Kobori, K.; Shiraishi, M.; Kroto, H.W.. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, p. 1841-1848, 1993.
72. Jose-Yacamán, M.; Miki-Yoshida, M.; Rendon, L.; Santiesteban, J. G.. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. **Applied Physics Letters**, v.62, p.202-204, 1993.
73. Satisfumar, B. C.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R.. Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene–hydrocarbon mixtures: role of the metal nanoparticles produced in situ. **Chemical Physics Letters**. V.307, p. 158-162, 1999.
74. Hernadi, K; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Bernaerts, D.; Lucas, A. A.. Fe-Catalyzed Carbon Nanotube formation. **Carbon**; V.34 p.1249-1257, 1996.
75. Dai, H.; Rinzler, A. G.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E.. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. **Chemical Physics Letters**. V. 260, p.471-475, 1996.
76. Cheng, H. M.; Li, F.; Sun, X.; Brown, S. D.M.; Pimenta, M. A.; Marucci, A. Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of Hydrocarbons. **Chemical Physics Letters**. V.289, p.602-610, 1998.
77. Satisfumar, B. C.; Govindaraj, A.; Sen, R.; Rao, C. N. R. Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures. **Chemical Physics Letters**; v.293, p.47-52, 1998.
78. Hafner, J.H.; Bronikowski, M. J.; Azamian, B. R.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E.. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. **Chemical Physics Letters**. V. 296 , p.195-202, 1998.

79. Kong, J.; Cassell, A. M.; Dai, H.. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**. V.292 p.567-574, 1998.
80. Huang, J. H.; Lin, H.N.; Chuang, C.C.; Lai, H.W.; Hsu, J.H.. Selective growth of carbon nanotubes on nickel oxide templates created by atomic force microscope nano-oxidation . **Diamond & Related Materials**. V. 14, p.744-748, 2005.
81. Ma, Y. R.; Wong, M. S.; See, C. H.; Cheng, K. W.; Wu, J. C., Liou, Y; Yao, Y. D.. Thickness effect of nanosized thin-film iron dot on growth of multiwall carbon nanotubes. **Jornal Applied Physics**; v.97 p.707-709, 2005.
82. Amara, H.; Bichara, C.; Ducastelle, F.. Formation of carbon nanostructures on nickel surfaces: A tight-binding grand canonical Monte Carlo study. **Physical Review B**; v.73, 2006.
83. Hornyak, G. L.; Grigorian, L.; Dillon, A. C.; Parilla, P. A.; Jones, K. M.; Heben, M. J.. A Temperature Window for Chemical Vapor Decomposition Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B** , v.106, p.2821-2825, 2002.
84. Nikolaev, P.; Bronikowski, M.J.; Bradley, R.K.; Rohmund, F.; Colbert, D.T.; Smith, K.A.; Smalley, R.E.. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. **Chemical Physics Letters**; v.313. p. 91-97, 1999.
85. Ning, G.; Ning, G; Wei,F; Wen,Q; Luo, G.; Wang, Y; Jin, Y.. Improvement of Fe/MgO Catalysts by Calcination for the Growth of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**. v.110, p1201-1205, 2006.

86. Zhang, L.; Tan, Y.Q.; Resasco, D.E.. Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of Co-Mo catalyst particles . **Chemical Physics Letters**; v.422 p.198–203, 2006.
87. Gulino, G.; Vieira, R.; Nguyen, P.; M. J. Ledoux; Galvagno, S; Centi, G.; Huu, C. P.. C₂H₆ as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition. **Applied Catalysis A: General**; v. 279, p.89–97, 2005.
88. Fazle Kibriaa, A.K.M.; Kibria, F.; Shajahan, M. D.; Mo, Y.H.; Kim, M.J.; Nahm; K.S.. Long activity of Co–Mo/MgO catalyst for the synthesis of carbon nanotubes in large-scale and application feasibility of the grown tubes. **Diamond & Related Materials**, v.13 p. 1865–1872, 2004.
89. Silva, E.E - Síntese e Aplicação de Nanotubos de Carbono em Biotecnologia. **Tese de Doutorado – Departamento de Física – UFMG**, março de 2007.
90. WEST, A.R. **Solid State Chemistry and its applications**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
91. FOLKES M. J. & HOPE P.S. **Polymer Blends and Alloys**. London: Blackie Academic & Professional, 1993.
92. CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artiliber Editora, 2003.
93. FURTADO, C. A. Polímeros Condutores Iônicos de Matriz poli(tetrametilenoglicol). 1998. **Tese – Departamento de Química - UFMG**, Belo Horizonte.
94. OHLWEILER, O. A. Métodos Térmicos. In: - **Métodos Instrumentais de Análise Química**. São Paulo, Livros Técnicos e Científicos, 1978.

95. SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, A.T. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª edição. São Paulo: Editora Bookman, 2002.
96. READING, M. Modulated differential scanning calorimetry – A new way forward in materials characterization, **Trends in Polymer Science**, v. 8, 248-253, 1993.
97. DUARTE, L. T. Produção e caracterização de recobrimentos de poli(tereftalato de etileno) depositados em aço por aspensão térmica. 1999. **Dissertação – Departamento de Engenharia Química - UFMG**, Belo Horizonte.
98. Zhao, B.; Hu, H.; Mandal, S.K.; Haddon, R.C.. A bone Mimic Based on the self-assembly of hydroxyapatite on chemically functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes **Chemistry of Materials**, 17: 3235, 2005
99. Zhu, P.; Chen, J.; Wu, Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polypropylene/Modified Carbon Black Composites, **Polymer Composites**, v. 30, p. 391-398, 2009.
100. SILVA, Ana L. N.; Rocha, M.C.G.; Guimarães, M.J.O.C.; Lovisi, H.; Coutinho, F. M. B.; Maria, L. C. S.. Desenvolvimento de Materiais à Base de Poliolefinas e Elastômeros Metalocênicos. **Polímeros** [online]. V.11, n.3, pp. 135-141, 2001.
101. Kalakonda, P.; Iannacchione, G.S.; Daly, M.; Georgiev, G. Y.; Cabrera, Y; Judith, R.; Cebe, P.. Calorimetric Study of Nanocomposites of Multiwalled Carbon Nanotubes and Isotactic Polypropylene Polymer, **Journal of Applied Polymer Science**, V. 1, P. 587-594, 2013.
102. Wang, Y.; Lee, W.. Interfacial interactions in calcium carbonate–polypropylene composites. 2: Effect of compounding on the dispersion and the impact properties of surface-modified composites, **Polymer Composite**, V.25, p. 451-460, 2004.

103. Priya, L.; Jog, J. P.. Poly(vinylidene fluoride)/Clay nanocomposites Prepared by Melt Intercalation: Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior Studies. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. V. 40, p. 1682-1689, 2002.
104. Carvalho, G. M. X.; Mansur, H. S.; Vasconcelos, W. L.; Oréfice. Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 98-103, 2007.
105. MODESTI, M.; Lorenzetti, A.; Bon, D.; Besco, S.. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. **Polymer**, V.46, P.10237-10245, 2005.
106. Norma ASTM D638, "Standard Test Method For Tensile Properties of Plastics" (Método padrão para propriedades de tração para plásticos) **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2010, DOI:10.1520/D0638-10, www.astm.org.
107. Lima, Antônio Bastos Torres. Aplicações de Cargas Minerais em Polímeros. **Dissertação – Escola Politécnica – USP**, 87p, São Paulo, 2007.
108. Salvetat, J. P.; Briggs, G. A. D.; Bonard, J. M.; Bacsá, R. R.; Thomson, N.H.; Kulik, A.J.; Stöckli, T.; Burnham, N. A.; Forró, L.. Elastic and Shear Module of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes. **Physical Review Letters**, V. 82, p.944-947, 1999.
109. Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F., Ruoff, R.S.. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. **Science**, V.287, p.637-640, 2000.
110. Bokobza, L., Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A Review, **Polymer**, V.48, p.4907-4920, 2007.

111. Matos, Carolina Ferreira de. Materiais nanocompósitos multifuncionais formados entre nanotubos de carbono e látices poliméricos, **Dissertação - UFPR**, Curitiba, 2011.
112. Moskalyuk, O.A., Tsobkallo, E.S, Yudin, V.E., Goikhman, M.Ya., Drobodumov, A.V., Vlasova, E.N., Ivan'kova, E.M., Aleshin, A.N., Mechanical and Conducting Properties of Polypropylene Fibers Filled with Carbon Nanotubes with Functionalized Surface, **Macromolecular Compounds and Polymeric Materials**, V.85, p.957-962, 2012
113. Xie, X.L.; Mai, Y.W.; Zhou, X.P.. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review, **Materials Science & Engineering**. V.49, p.89-112, 2005