

**LIVIA MARIA REDUA NUNES DA COSTA**

**Avaliação da influência da adição de nanotubos de carbono nas propriedades térmica e mecânicas de compósitos de polipropileno/nanotubos de carbono.**

**Livia Maria Rédua Nunes Da Costa**

**Avaliação da influência da adição de nanotubos de carbono nas propriedades térmica e mecânicas de compósitos de polipropileno/nanotubos de carbono.**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá – SP

C837a Costa, Livia Maria Rédua Nunes da  
Avaliação da influência da adição de nanotubos de carbono nas propriedades térmica e mecânicas de compósitos de polipropileno/nanotubos de carbono / Livia Maria Rédua Nunes da Costa – Guaratinguetá, 2021.  
52 f. : il.  
Bibliografia: f. 47-52

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.  
Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

1. Materiais compostos. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Materiais nanoestruturados. I. Título.

CDU 620.1

Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8/3595

**LIVIA MARIA REDUA NUNES DA COSTA**

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE  
DO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE  
“GRADUADA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

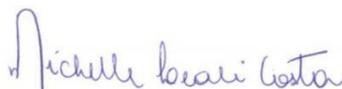


Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**



Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO  
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA  
LEL/IPT São José dos Campos



Me. LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS  
UNESP-FEG

dedico este trabalho  
de modo especial, à minha mãe

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos;

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho* que aceitou me orientar e mesmo com as dificuldades impostas pelo Covid-19 jamais deixou de me incentivar e me propor soluções. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível;

Ao *Me. Luis* que mesmo estando na Holanda sempre achou tempo para estar presente em nossas reuniões dando ideias ao projeto, à *Prof. Dr<sup>a</sup> Michelle* pela prontidão e ajuda ao me tirar dúvidas;

Aos meus pais *Roseli e José Augusto*, que sempre incentivaram meus estudos e me deram todo o suporte;

Às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar;

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento.

## RESUMO

Os nanotubos de carbono (CNT) têm chamado à atenção desde que foram descobertos. Estes acabaram sendo uma revolução em várias áreas, principalmente na área de compósitos como reforços. Isso se deve essencialmente ao seu baixo peso e as suas excelentes propriedades térmicas e mecânicas. O polipropileno (PP), também chama a atenção como matriz, por ser muito utilizado e apresentar excelente relação de propriedades físicas e mecânicas com facilidade de processamento e baixo custo. Assim, este estudo tem como foco a avaliação de compósitos PP/CNT com 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% em massa, processados por uma extrusora modificada. De acordo com os resultados encontrados, a quantidade de CNT segue uma relação proporcional com as propriedades mecânicas e térmicas até uma concentração limite na qual o CNT começa a se aglomerar e atuar como gerador de defeitos na rede. As equações de Halpin-Tsai, Voigt-Reuss e Cox foram adaptadas para se ajustar aos dados experimentais de resistência à tração dos compósitos PP/CNT. O teor mais adequado de reforço é de 1,0% em massa, que atinge um valor máximo em torno de 40 MPa e 47 MPa nos módulos de tração e flexão, respectivamente. Além disso, os testes tribológicos demonstram que a taxa de desgaste específica diminui com o aumento da quantidade de CNT utilizada.

**PALAVRAS-CHAVE:** Compósitos de polipropileno. Nanotubos de carbono. Propriedades mecânicas. Propriedades térmicas.

## ABSTRACT

Carbon nanotubes have attracted attention since they were discovered. They turned out to be a revolution in several areas, mainly in the composites field as filler. This is essentially due to its low weight and its excellent thermal and mechanical properties. Polypropylene (PP), also called attention as a matrix, since being a highly used and it has an excellent ratio of physical and mechanical properties with an easy process with low price. Thus, this study focuses on the evaluation of PP/CNT composites with 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 by mass process by a modified thin screw extruder. According to the results, the quantity of CNT follows a proportional relation with the mechanical and thermal properties until a limit concentration at which the CNT begins to agglomerate and act as a generator of defects in the network. Halpin-Tsai, Voigt-Reuss and Cox equations were adapted to fit the experimental data of the PP/CNT composites tensile strength. The optimum filler content is 1.0% by mass, which reaches a saturation value around 40 MPa and 47 MPa in the tensile and flexure modulus respectively. Further, the tribological tests demonstrate the specific wear rate decreases with the increases of the CNT.

**KEYWORDS:** Polypropylene composites. Carbon nanotubes. Mechanical properties. Thermal properties.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Percentagem global dos materiais utilizados na fabricação das aeronaves: (a) distribuição % global de peso BOEING 777; (b) distribuição % global de peso: A380; (c) distribuição % global de peso EMBRAER 170. ....	12
Figura 2 -Participação de mercado global de PP por uso de indústria final em 2019. ....	14
Figura 3 - Tamanho de mercado de PP nos EUA, por aplicação 2016-2027 (USD Bilhões)...	14
Figura 4 - Participação global de mercado de PP, por processo, 2019 (%). ....	14
Figura 5– Representação da criação de nanotubos de parede simples por meio do grafeno....	17
Figura 6 -Nanotubos de Carbono de paredes simples e múltiplas.....	17
Figura 7 -Ilustração das formas alotrópicas do carbono: (a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d) nanotubos de carbono de parede simples; (e) nanotubos de carbono de parede múltipla; e (f) grafeno. ....	18
Figura 8 - Representação esquemática da ação de surfactante: (a) estrutura miscelar do surfactante; (b) adsorção hemimiscelar do surfactante; (c) adsorção aleatória. ....	20
Figura 9 - Estrutura molecular do PP.....	21
Figura 10 - Representação do sistema tribológico em que 1 é o primeiro corpo, 2 é o ambiente de contato e 3 a interface, incluindo o lubrificante e o terceiro corpo, se aplicável.....	23
Figura 11 -Processo de extrusão desenvolvido para o processamento de compósitos nanoestruturados de PP: (a) processo de extrusão; (b) detalhes dos elementos da rosca.....	28
Figura 12 -Micrografias dos nanocompósitos de PP/CNT (a) 0,5%; (b) 1,0%; (c) 2,0%, em massa. ....	33
Figura 13 - Análise de TGA e DTG: (a) PP puro com 2,0, 5,0 e 10,0 °C/min; (b) PP/CNT 0,5 em massa (%); (c) PP/CNT 1,0 em massa (%) e 5,0 e 8,0 °C/min. ....	35
Figura 14 - Gráfico em radar contendo valores da cinética obtidos a partir de amostras de nanocompósitos de PP: (a): $\Delta H$ (J/g); (b): $t_{1/2}$ (min); (c): $\ln k$ ( $\text{min}^{-1}$ ); (d): n.....	37
Figura 15 -Resultados de DMA para PP puro e compósitos nanoestruturados PP/CNT (0%, 0,5% e 1,0% em massa de CNT): (a) $E'$ ; (b) $E''$ : ....	38
Figura 16 -Resultados de tração e flexão dos nanocompósitos PP/CNT .....	40
Figura 17 - Resultados de tração do PP/CNT usando os modelos Voigt-Reuss, Halpin-Tsai e Cox. ....	43
Figura 18 -Resultados de impacto dos nanocompósitos PP/CNT. ....	44
Figura 19 -Taxa de desgaste específico dos nanocompósitos PP/CNT com velocidade de deslizamento de 0,5 e 1,0 m/s.....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais propriedades do PP utilizado neste trabalho. ....	27
Tabela 2 - Dados da análise DSC obtidos a partir de um primeiro ciclo de aquecimento do PP e seus nanocompósitos com CNT .....	36
Tabela 3 - Dados da análise DSC obtidos a partir de um segundo ciclo de aquecimento do PP e seus nanocompósitos com CNT .....	36
Tabela 4 - Dados da análise DSC obtidos a partir do ciclo de aquecimento na temperatura de cristalização do PP e seus nanocompósitos com CNT .....	36

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAGR	Taxa composta de crescimento anual
CNT	Nanotubo de carbono
COF	Coefficiente de atrito
PP	Polipropileno
PSSS	Poli (4-estirenosulfonato de sódio)
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede única
MWCNT	Nanotubo de carbono de parede múltipla
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
HLB	Equilíbrio hidrofílico-lipofílico
RPM	Rotação por minuto

## SUMÁRIO

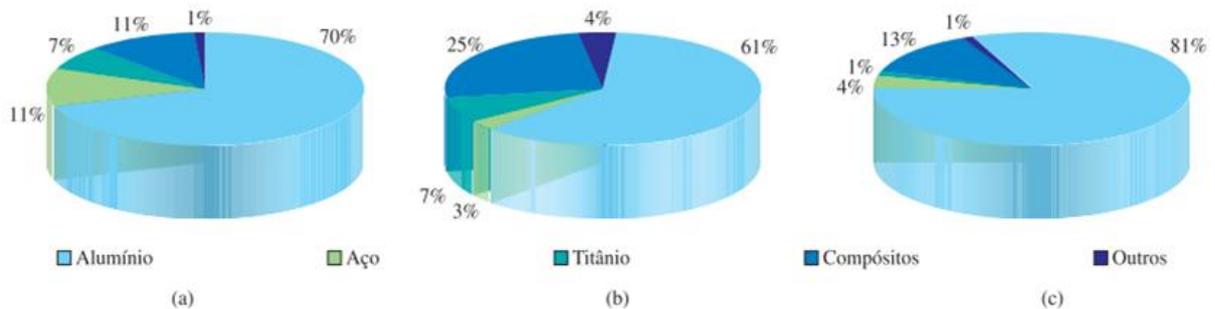
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
2.1	COMPÓSITOS .....	16
2.2	NANOCOMPÓSITOS.....	16
<b>2.2.1</b>	<b>Nanotubos de carbono</b> .....	17
2.3	POLIPROPILENO.....	20
<b>2.3.1</b>	<b>Extrusão</b> .....	22
2.4	TRIBOLOGIA .....	23
<b>2.4.1</b>	<b>Tribologia aplicada aos CNTs</b> .....	24
<b>2.4.2</b>	<b>Tipos de desgaste</b> .....	25
<b>3</b>	<b>MATERIAS E METODOS</b> .....	27
3.1	MATERIAIS.....	27
3.2	MÉTODOS .....	27
<b>3.2.1</b>	<b>Processamento dos compósitos PP/CNT</b> .....	27
3.3	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA .....	28
<b>3.3.1</b>	<b>Cinética de Cristalização</b> .....	29
<b>3.3.2</b>	<b>Análise Dinâmico-Mecânica dos compósitos</b> .....	30
3.4	ANÁLISES MECÂNICAS.....	30
<b>3.4.1</b>	<b>Ensaio de tração e flexão</b> .....	30
<b>3.4.2</b>	<b>Ensaio de impacto Charpy</b> .....	31
<b>3.4.3</b>	<b>Análises tribológicas</b> .....	31
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	33
4.1	AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO POR MICROSCOPIA .....	33
4.2	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO .....	34
<b>4.2.1</b>	<b>Análise termogravimétrica</b> .....	34
<b>4.2.2</b>	<b>Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura</b> .....	36

<b>4.2.3</b>	<b>Cinética de avrami</b> .....	37
<b>4.2.4</b>	<b>Análise dinâmico-mecânica</b> .....	38
4.3	INFLUÊNCIA DA DISPERSÃO DE CNT NAS PROPRIEDADES DE TRAÇÃO E FLEXÃO	39
<b>4.3.1</b>	<b>Modelos de desempenho mecânico</b> .....	40
4.4	PROPRIEDADES DE IMPACTO .....	43
4.5	TESTES TRIBOLÓGICOS .....	44
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	46
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	47

## 1 INTRODUÇÃO

A grande versatilidade dos materiais compósitos permite sua aplicação em diversos ramos da indústria, tais como nos setores automotivo, médico, aeroespacial entre outros. Desde o advento das fibras de vidro, aramida e carbono, a indústria aeronáutica tem utilizado compósitos reforçados com fibras na fabricação de peças para aeronaves. A figura 1 ilustra o uso de materiais compósitos em substituição aos materiais metálicos nas aeronaves Boeing 777, Airbus A-380 e do Embraer 170 (REZENDE, 2007).

Figura 1 - Percentagem global dos materiais utilizados na fabricação das aeronaves: (a) distribuição % global de peso BOEING 777; (b) distribuição % global de peso: A380; (c) distribuição % global de peso EMBRAER 170.



Fonte: Rezende (2007).

O desenvolvimento na área dos materiais compósitos é contínuo, pois estes proporcionam uma redução do peso estrutural comparado aos metais, como a substituição do alumínio que gera uma redução de peso de 20% a 30%, além de 25% na redução do custo final de obtenção das peças (REZENDE; BOTELHO, 2000).

A indústria automobilística, assim como a aeroespacial, também introduziu o uso de materiais compósitos. Os motivos são diversos, tais como redução do consumo de combustível, veículos mais sustentáveis que emitem menos CO<sub>2</sub>, projetos mais inovadores etc., gerando um leque de oportunidades.

Espera-se que o mercado global de produtos em compósitos alcance uma estimativa de US\$ 114,7 bilhões até 2024. Os principais responsáveis por essa representatividade no mercado são o aumento pela demanda de materiais leves nas indústrias aeroespacial, de defesa e automotiva. Além das indústrias de tubos e tanques da área de óleo e gás, que necessitam de materiais com boa resistência à corrosão e as indústrias elétrica e eletrônica também possuem significativa demanda devido à necessidade de materiais com elevada resistividade elétrica e retardadores de chamas (BUSINESS WIRE, 2019).

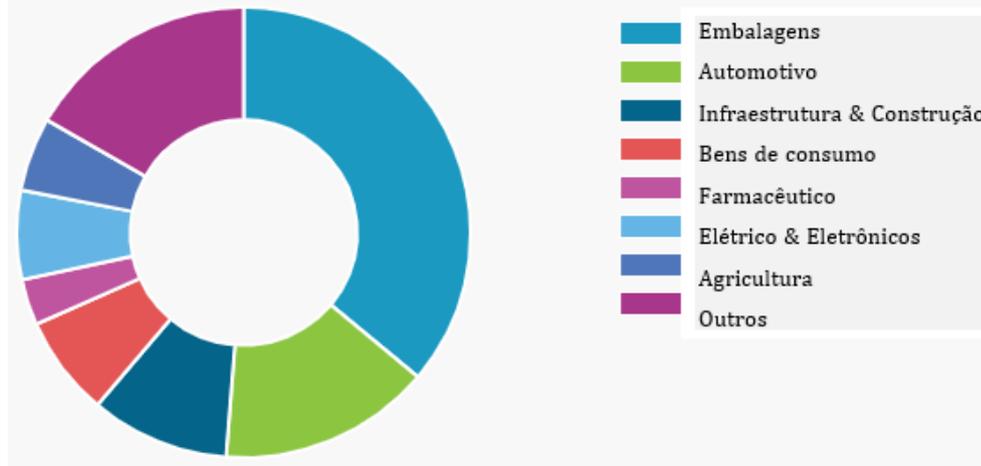
Em vista disto um dos polímeros que se destaca é o polipropileno (PP), com o mercado global avaliado em 115,9 bilhões em 2019 e com uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) esperada de 3,1% de 2020 a 2027. Esse comportamento é uma resposta da crescente aplicação de polipropileno em fibra, rafia, filme e folha, juntamente com a sua tendência crescente de aplicação no mercado, principalmente no setor automotivo, visando uma maior eficiência de combustível com a redução do peso do veículo. Ademais, os avanços tecnológicos e a mudança nas preferências dos consumidores por produtos leves, como no caso dos eletrônicos são fatores importantes da sua empregabilidade (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

No entanto, o surgimento do Covid-19 seguido do confinamento imposto por vários governos para conter a propagação da pandemia levou a um declínio no consumo de polipropileno e impactou negativamente sua demanda em várias aplicações, principalmente no setor automotivo que foi um dos setores mais afetados pela crise. Os fabricantes estão enfrentando dificuldades no funcionamento das unidades de produção, devido a restrições logísticas e limitações na movimentação de pessoas, que estão causando um impacto negativo ainda maior na demanda do produto. Por outro lado, o homopolímero do PP conquistou a liderança do mercado graças a sua versatilidade e aplicabilidade em outras áreas, respondendo assim por 83,3% da receita global em 2019. Essa versatilidade se dá principalmente pela sua aplicação como homopolímero na fabricação de componentes de bombas, contenções secundárias e tanques de armazenamento. (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

A figura 2 mostra a participação de mercado global de PP por uso de indústria final em 2019. As indústrias de embalagem e automobilística são responsáveis por 50% da sua aplicabilidade. O setor de embalagens está à frente devido ao uso crescente de embalagens na indústria de alimentos e bebidas, somado a capacidade do polipropileno de reduzir o potencial de degradação de alimentos e resistência à umidade, o que aumenta sua aceitabilidade para soluções eficientes de embalagens. (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2020)

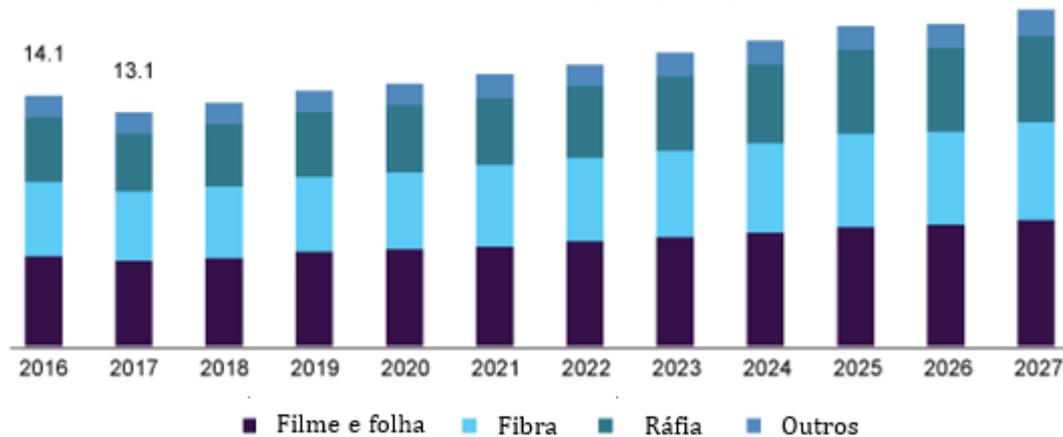
A figura 3 retrata como foi o mercado de PP nos EUA de 2016 até 2020 e uma previsão até 2027. Já a figura 4 mostra o uso de PP de acordo com as técnicas de processamento mais utilizadas em 2019. Em primeiro lugar, tem-se o processamento por injeção, seguido de sopro e extrusão. Espera-se que setores da saúde, automotivo e construção, conduzam o segmento durante o período previsto (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

Figura 2 -Participação de mercado global de PP por uso de indústria final em 2019.



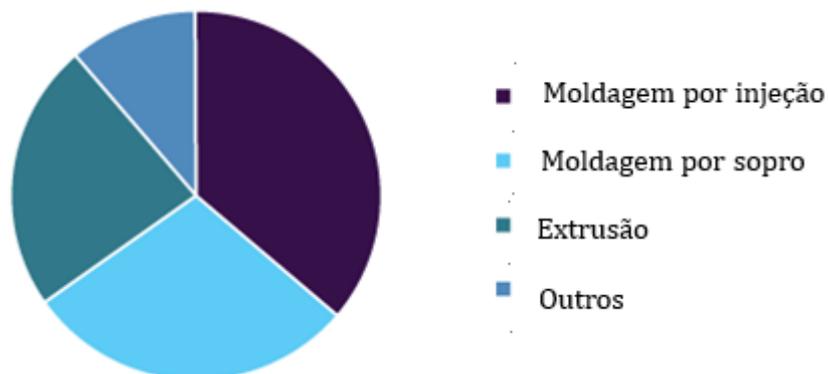
Fonte: Fortune Business Insights (2020).

Figura 3 - Tamanho de mercado de PP nos EUA, por aplicação 2016-2027 (USD Bilhões).



Fonte: Grand view research (2020).

Figura 4 - Participação global de mercado de PP, por processo, 2019 (%).



Fonte: Grand view research (2020).

Dessa forma, fica clara a redução de peso, redução de custo e melhora de competitividade em um mercado cada vez mais estreito, principalmente com a crise que envolve os setores

comercial e sanitário em uma amplitude global. Além do que, deve-se manter os elevados padrões de segurança e confiabilidade, seja nas indústrias aeronáutica, automobilística ou de construção.

Dessa forma, a utilização de materiais compósitos permite o desenvolvimento de estruturas complexas atendendo a todos os requisitos mencionados. A ideia é criar materiais multifuncionais, onde as propriedades dos nanotubos de carbono (CNT) sejam transferidas para uma matriz polimérica.

O ponto chave do uso específico da nanotecnologia aplicada aos compósitos está na associação de métodos de preparação, caracterização e manipulação dos nanotubos. A maximização das suas excelentes propriedades como resistência e flexibilidade, torna-os candidatos ideais como material de reforço em compósitos poliméricos (REZENDE, 2007).

Isto posto, o objetivo desse trabalho é a produção e a investigação de um compósito de PP reforçado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas que atenda às necessidades anteriormente expostas. Este será processado e estudado com diferentes concentrações de CNT por meio do processo de extrusão, no qual suas propriedades mecânicas e térmicas serão avaliadas e comparadas com o PP puro.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COMPÓSITOS

Um material compósito é qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa de ambas as fases que o constituem, sendo essas fases muito bem definidas e chamadas de matriz e reforço. A matriz e o reforço são imiscíveis entre si, compatíveis quimicamente e com propriedades que se completam. De tal modo que a sua combinação gera um material com melhores propriedades (CALLISTER, 2012).

A interface é uma região distinta de interação entre a matriz e o reforço, por meio dela ocorre a transferência de carga da matriz para o reforço. Assim, na interface existe uma descontinuidade de natureza química, e de propriedades mecânicas. Logo, os defeitos e as causas de fratura do material estão relacionados diretamente com a interface (MONTEIRO, 2016).

Os compósitos poliméricos nanoestruturados são um tipo de compósitos constituídos por materiais híbridos orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica encontra-se dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica. Os nanotubos de carbono são um dos materiais mais promissores associados aos compósitos poliméricos (ESTEVES *et al.*, 2004).

### 2.2 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes possui pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm (KATTI *et al.*, 2020). Os componentes são definidos da mesma forma que os compósitos tradicionais, isto é, uma matriz e um reforço que podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (ESTEVES *et al.*, 2004).

Os nanotubos de carbono são considerados as fases de reforço mais promissoras devido a seu desempenho peculiar, como nos efeitos de contorno, de tamanho pequeno, ambiental e quântico. Além de atuarem como modificadores físicos melhorando as propriedades lubrificantes, o que diminui o desgaste por oxidação/abrasão, estes aumentam a rigidez, e geram uma relação de sinergia entre as nano e micropartículas (PETROVA *et al.*, 2013; MIN *et al.*, 2018).

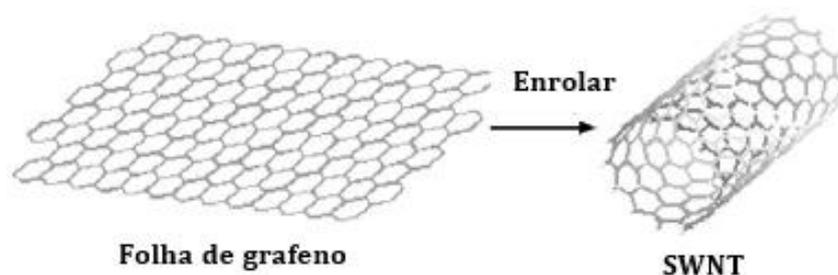
Um material nanoestruturado pode ter propriedades substancialmente diferentes de um material de dimensão maior com a mesma composição. Desse fato, surge a principal diferença em relação ao tamanho quando utilizado os nanocompósitos no lugar das fibras tradicionais,

como a fibra de carbono ou vidro, por exemplo, que apresentam diâmetros na escala de micrômetros (KATTI *et al.*, 2020).

### 2.2.1 Nanotubos de carbono

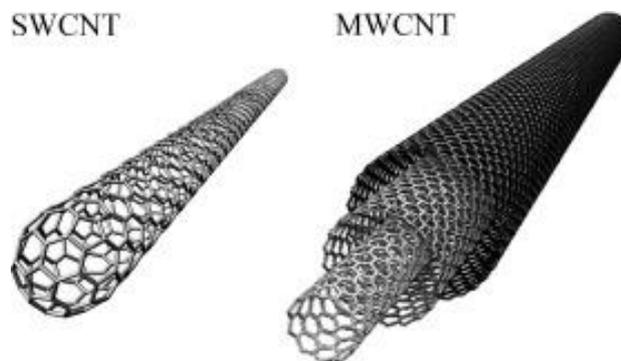
Os nanotubos de carbono são folhas perfeitas de grafeno enroladas em cilindros ocos com dimensões moleculares (figura 5). Eles possuem dois tipos mais comumente utilizados, os paredes simples (SWCNT) e com múltiplas paredes (MWCNT). A figura 6 mostra uma representação, sendo possível uma visualização de como a estrutura muda de um para outro. Eles fazem parte dos tipos dos alótropos de carbono disponíveis (figura 7) (KATTI *et al.*, 2020).

Figura 5– Representação da criação de nanotubos de parede simples por meio do grafeno.



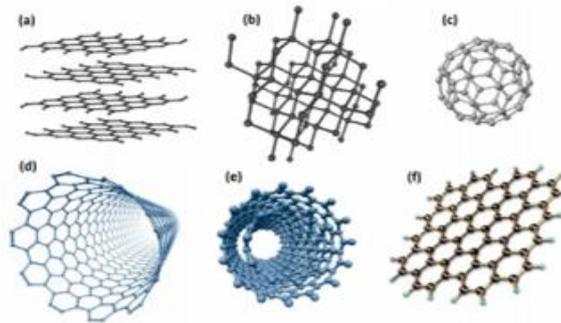
Fonte: Vaisman *et al.* (2006).

Figura 6 -Nanotubos de Carbono de paredes simples e múltiplas.



Fonte: Dumas *et al.*, (2017).

Figura 7 -Ilustração das formas alotrópicas do carbono: (a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d) nanotubos de carbono de parede simples; (e) nanotubos de carbono de parede múltipla; e (f) grafeno.



Fonte: Zarbin; Oliveira (2013).

Eles são caracterizados por suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas, possuem uma estrutura  $sp^2$  única, elevado valor de módulo de elasticidade (em torno de 1TPa), resistência à tração de 50-200 GPa, condutividade térmica calculada teoricamente maior que 6000W/m.K e podem variar de semicondutor à metálico, dependendo de sua estrutura (QIANMING *et al.*, 2008; BOTELHO *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2014).

A alta aplicabilidade dos CNTs é justificada por sua alta rigidez, alta capacidade de se manter estável, boa propriedade de resistência ao desgaste em altas temperaturas, auto lubrificação, e ainda, baixa densidade sendo favorável à redução do peso. Eles têm sido pesquisados e testados cada vez mais buscando ampliar a sua aplicabilidade. (GONG, 2006 ; MEN *et al.*, 2008 ; LEE *et al.*, 2009 ; HWANG *et al.*, 2010 ; POLICANDRIOTES, FILIP, 2011 ; XU *et al.*, 2014 ; LI *et al.*, 2015).

O uso de CNTs como reforço em compósitos poliméricos gera melhores propriedades no módulo e resistência ao cisalhamento na matriz, visto que a formação de cilindros concêntricos de múltiplas camadas dos MWCNT aumenta a sua resistência em 10 vezes mais que qualquer outro reforço (KATTI *et al.*, 2020).

Destaca-se, também, que a melhora na tenacidade e na resistência à compressão, evita a flexão do compósito e fratura interlaminar devido à capacidade do CNT de impedir a propagação de trincas. Além disso, as condutividades elétricas e térmicas geralmente aumentam com a introdução de nanotubos de carbono, por meio da criação de caminhos elétricos e térmicos pelos CNT (SCHMIDT; MALWITZ, 2003). Esses fatores associados ao seu baixo peso os torna candidatos ideais para reforço de um compósito leve (PATTI *et al.*, 2015).

A maioria dos artigos da literatura relata um aumento na resistência do compósito com a adição apenas de uma pequena quantidade de CNTs, entretanto tal melhoria das propriedades

físicas dos compósitos poliméricos/CNT depende da homogeneidade do material, sendo as características de dispersão, a área superficial elevada dos CNTs e a transferência de cargas parâmetros chaves (ESTEVEES *et al.*, 2004).

Um dos maiores desafios da empregabilidade dos nanotubos é a sua dispersão na matriz, devido ao CNTs serem quimicamente inertes, apresentando, assim, problemas de interação interfacial e adesão, somado às fortes forças de *van der Waals* que tendem a formar aglomerados durante o processamento (MEN *et al.*, 2008; HWANG *et al.*, 2010).

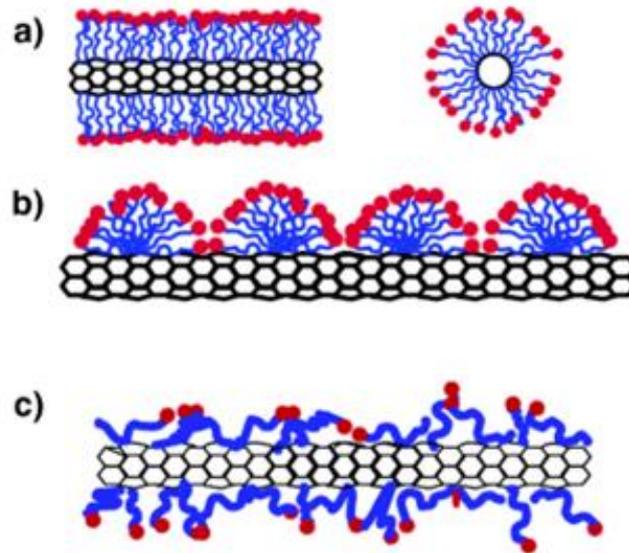
Para obter um compósito nanoestruturado homogêneo é importante escolher a técnica de processamento adequada, além de técnicas que favorecem a interação interfacial dos CNTs com o polímero.

Diversas técnicas foram estudadas para a melhoria do problema de interação interfacial como as funcionalizações covalente e não covalente e sonificação (HWANG *et al.*, 2010; POLICANDRIOTES; FILIP, 2011).

O processo de funcionalização tem como objetivo promover uma maior interação entre a matriz e o reforço e pode ser realizado por dois métodos: funcionalizações covalente e não covalente. A funcionalização covalente consiste na inserção de grupos funcionais nas paredes dos nanotubos, porém gera uma alteração na camada superficial afim de aumentar a afinidade dos CNTs com a matriz, já a funcionalização não covalente pode ser realizada pelo uso de surfactante ou encapsulamento a partir do uso de polímero (VAISMAN *et al.* 2006).

O diferencial desse processo de funcionalização não covalente é a utilização do surfactante que não modifica das propriedades físicas do CNTs. O surfactante é capaz de promover este resultado de maior dispersão dos nanotubos devido a sua natureza anfifílica, ou seja, as moléculas de surfactante possuem uma porção polar e uma porção apolar. Alguns estudos indicam que o surfactante age na dispersão dos nanotubos da maneira ilustrada na **Erro! Fonte de referência não encontrada**.figura 8. Uma dificuldade na utilização de nanotubos de carbono em compósitos de matriz polimérica está justamente em realizar uma dispersão uniforme destes na matriz (VAISMAN *et al.*, 2006).

Figura 8 - Representação esquemática da ação de surfactante: (a) estrutura miscelar do surfactante; (b) adsorção hemimiscelar do surfactante; (c) adsorção aleatória.



Fonte: Vaisman *et al.* (2006).

Em relação ao surfactante usado no processo de funcionalização não covalente, BOTELHO *et al.* (2013) mostraram que o uso de surfactantes adequados, preferencialmente aqueles com alto equilíbrio hidrofílico-lipofílico (HLB) melhoram a fase de dispersão, pois estes diminuem a tendência agregativa do CNT na água, sendo o poli (4-estirenosulfonato) de sódio (PSSS) considerado o melhor surfactante para os CNTs não oxidados.

Logo, estes são capazes de maximizar as propriedades mecânicas e elétricas intrínsecas dos CNTs e gerar uma melhor interface reforço/matriz. Ainda assim é difícil de estabelecer um padrão em relação a fabricação de compósitos poliméricos/CNT e principalmente à quantidade ótima, visto que, esses variam consideravelmente conforme o polímero e o método aplicado.

Os métodos típicos para a preparação de compósitos de polímero preenchidos com CNT incluem polimerização *in situ*, mistura de solução e mistura por fusão. Em particular, o processamento por fusão fornece um processo de baixo custo capaz de garantir uma produção rápida e benefícios ambientais, sendo livre de solventes (PATTI *et al.*, 2015).

### 2.3 POLIPROPILENO

Polímeros são materiais formados principalmente por átomos de carbono conectados por ligações primárias ou secundárias e podem ser classificados de acordo com alguns aspectos. Quanto a origem, podem ser classificados em naturais ou sintéticos, sendo estes últimos obtidos industrialmente por reações com compostos de baixa massa molar, chamados meros. Em

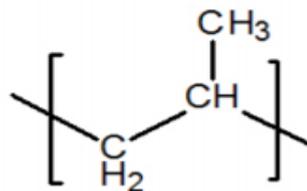
relação a estrutura formada, os polímeros podem ser lineares, ramificados ou reticulados (CANEVAROLO, 2002).

Os polímeros sintéticos são produtos derivados do petróleo os quais podem ser classificados pelo método de obtenção (adição, condensação ou rearranjo) e quanto ao seu comportamento mecânico (termoplástico, termorrígidos ou elastômeros). Eles estão presentes amplamente na vida cotidiana devido ao alcance das suas propriedades, aplicabilidade e capacidade de fabricação, alguns dos mais utilizados são o polimetacrilato de metila (acrílico), poliestireno, policloreto de vinila (PVC), polietileno e polipropileno. A sua alta aplicabilidade em diversos setores gera uma necessidade de melhoria de suas propriedades finais, os que o torna uma das classes de materiais importantes como matrizes em compósitos (KATTI *et al.*, 2020).

As poliolefinas, tais como o polipropileno, representam mais da metade dos polímeros comerciais produzidos no mundo (PALACIOS-AGUILAR *et al.*, 2020). Além disso, este é um dos polímeros mais utilizados como matriz devido ao fato de oferecer excelente resistência química e a umidade, baixa densidade e como um todo possuir propriedades físicas e mecânicas bem balanceadas e de fácil processamento a um custo relativamente baixo (PATTI *et al.*, 2015).

Trata-se de um homopolímero produzido a partir da polimerização do propeno, um subproduto gasoso do refino do petróleo, na presença de um catalisador e sob condições controladas de pressão e temperatura (BATALIOTTI, 2016). O fato de ser termoplástico, com uma formulação simples, facilita a avaliação do reforço utilizado, principalmente se este for nanotubos de carbono. A figura 9 mostra a estrutura molecular do polipropileno.

Figura 9 - Estrutura molecular do PP.



Fonte: Bataliotti (2016).

Ademais, este polímero não gera dificuldades em seu processamento e/ou mistura com o reforço. Alguns exemplos de sua aplicação são equipamentos de laboratório, componentes automotivos, embalagens e etiquetagem, papelaria, peças de plástico e cédulas de polímero (KATTI *et al.*, 2020).

A principal diferença entre os polímeros termoplásticos e termorrígidos está no comportamento quando aquecidos e isso é uma consequência dos seus tipos de ligações. Os

termoplásticos podem ser moldados diversas vezes pois possuem ligações primárias e secundárias, enquanto os termorrígidos são formados apenas por ligações primárias cruzadas formando uma estrutura 3D reticular amorfa. Os termoplásticos podem ser amorfos ou semicristalinos, sendo a parte cristalina responsável por conferir maior resistência química, melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de trabalho (CANEVAROLO, 2002).

A preferência do uso de termoplásticos ao termorrígidos é devido as suas características como facilidade de manipulação, possibilidade de reciclagem, relativo baixo custo de mercado, não possuem necessidade de cura, processamento mais rápido e barato, além das suas propriedades como maior tenacidade a fratura, maiores resistências ao impacto e à fadiga, menor coeficiente de expansão térmica e maiores temperatura de serviço (PAULA,2011).

A viscosidade da matriz desempenha um papel fundamental na dispersão final e no estado morfológico dos compósitos termoplásticos. As misturas polímero-nanotubo são altamente viscosas (devido à grande área superficial dos nanotubos), quando se usa termorrígidos existe uma limitação em relação à quantidade de nanotubos, portanto, apenas concentrações relativamente baixas (<2-4 em peso (%)) podem ser usadas devido a problemas de engenharia como alta viscosidade e problemas durante o processamento, como na parte de moldagem (AJAYAN; TOUR, 2007).

### **2.3.1 Extrusão**

Dentre as técnicas mais empregadas para processamento de compósitos de matriz polimérica termoplástica encontra-se a moldagem por compressão a quente, a impregnação de pó, a extrusão e autoclave (KOUMOULOS *et al.*, 2019).

O processo de extrusão tem como objetivo a conformação dos materiais e é uma técnica que vem sendo empregada desde o século XVIII, tendo o seu auge no século XX com a alta da indústria da borracha.

O processo consiste basicamente em forçar a passagem de um material no interior de um cilindro aquecido por meio da ação de roscas que vão promover o cisalhamento e a homogeneização do material, bem como sua plastificação. Todo o processo tem um aquecimento com zonas de temperatura controladas. Na saída do cilindro o material é comprimido contra uma matriz de perfil desejado, a qual se dá forma ao produto, podendo o mesmo em seguida ser calibrado, resfriado, cortado ou enrolado (BATALIOTTI, 2016).

Os principais componentes de uma extrusora são: motor elétrico (responsável pelo acionamento da rosca), conjunto de engrenagens redutoras (responsável pela capacidade de

transferência de energia por meio de torque do motor para a rosca), cilindro, rosca, matriz, carcaça, painel de comando, resistências de aquecimento, ventiladores de resfriamento e bomba de vácuo (BATALIOTTI, 2016).

Ressalta-se que esta técnica de processamento não utiliza solventes não gerando resíduos e não alterando a composição da matéria-prima.

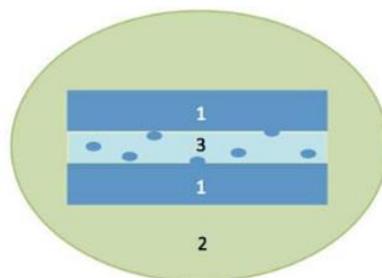
## 2.4 TRIBOLOGIA

A tribologia, nome escolhido por G. SALOMON (1968) deriva do nome grego tribo (fricção) e logotipos (fala/estudo). Esta ciência estuda e reúne as leis e teorias das interações da superfície em movimento relativo ou em interface com um lubrificante (RADI, 2007). Esta é dividida em três componentes: o atrito, o desgaste e a lubrificação, no qual são interligados juntamente com a área de atuação do material.

O sistema tribológico ou tribossistema é descrito pela formação de três corpos (figura 10). O primeiro corpo é a superfície de atrito, o segundo corpo engloba o ambiente e o mecanismo de contato e o terceiro corpo é a interface (POITRIMOLT, 2018).

O comportamento tribológico em si é controlado por diversos parâmetros, como os parâmetros próprios do material em questão, como: as propriedades mecânicas (pressão de contato e velocidade de deslizamento), térmicas, densidade, microestrutura, a orientação das fibras (quando compósito), o estado da superfície inicial, os parâmetros físico-químicos como o ambiente de contato gasoso ou lubrificado e a reatividade das superfícies (POITRIMOLT, 2018).

Figura 10 - Representação do sistema tribológico em que 1 é o primeiro corpo, 2 é o ambiente de contato e 3 a interface, incluindo o lubrificante e o terceiro corpo, se aplicável.



Fonte: Poitrimolt (2018).

As propriedades tribológicas são geralmente determinadas pela microestrutura dos compósitos e superfícies desgastadas que, exigem um alto coeficiente de atrito e propriedades

térmicas específicas, devido ao desgaste das superfícies em movimento relativo. O contato tribológico é determinado principalmente por interações sólido-sólido entre asperidades nas superfícies (LI *et al.*, 2015). No entanto, na maioria dos casos em tribologia é desejado um baixo coeficiente de atrito com redução de desgaste, normalmente obtido por meio de lubrificantes, que podem também atuar na transferência de calor.

Os CNTs quando adicionados em materiais poliméricos podem atuar como micro-rolamentos transferindo atrito deslizante (ocorre quando superfície de um corpo desliza ou escorrega em contato com a superfície de outro corpo, independente se essas superfícies são planas ou não), para o atrito de rolamento (ocorre quando a superfície de um corpo rola sobre a superfície do outro sem escorregar) entre as superfícies desgastadas (ANDRADE-NETO *et al.*, 2013; MIN *et al.*, 2018).

Devido a sua propriedade autolubrificante um filme uniforme é formado na superfície de atrito ou nas superfícies desgastadas. Como resultado, o CNT é capaz de enfraquecer o mecanismo de desgaste adesivo em compósitos, como observado por LI *et al.*, (2015). Entretanto, o aumento de paradas bruscas com aumento da pressão superficial gera aumento da perda por desgaste e a diminuição do coeficiente de atrito (KUMAR; SRIVASTAVA, 2016).

#### **2.4.1 Tribologia aplicada aos CNTs**

A concentração crítica é a quantidade de CNTs que deve ser utilizada para aumentar as propriedades tribológicas. Ela governa o desempenho da taxa de desgaste e do coeficiente de atrito (COF). Portanto, se a concentração adicionada foi menor que a concentração crítica, o COF e a taxa de desgastem decaem, e se for maior, apresentam uma melhoria. A concentração crítica gira em torno de 1,0% a 1,5% em massa na matriz polimérica, porém, para compósitos reforçados por tecidos de carbono preenchidos com CNTs, a concentração crítica foi relatada em 6% em massa (XU *et al.*, 2014).

No entanto, deve-se notar que, quando a razão de adição de CNTs exceder certo limite, a estrutura reticulada da matriz será parcialmente destruída e assim a resistência ao cisalhamento dos compósitos diminuirá notavelmente (POLICANDRIOTES; FILIP, 2011). Assim, a concentração crítica varia de acordo com o tipo de compósito e com o material utilizado.

Um outro ponto importante é sobre o grau de cristalinidade e sua influência sobre o CNT e a força de adesão. A força de adesão não tem papel dominante e torna empregável o uso de

CNTs, pois para os CNTs que possuem alto grau de cristalinidade, a força de atrito será a resultante das interações de *van der Waals*, sendo independente do comprimento e/ou da sobreposição dos CNTs. Enquanto, para os CNTs amorfos, a força de atrito será dependente da sobreposição associada à rugosidade (ZHANG *et al.*, 2016).

Além disso, o CNT pode atuar na transferência do calor do atrito devido às suas excelentes propriedades térmicas, o que reduz também a chance de desgaste adesivo. Quando analisado em nanoescala não há relação entre a força de atrito e a força de adesão (ZHANG *et al.*, 2016).

Nesse caso, o comportamento da força de atrito exercida é de acordo com a cristalinidade do CNT, e pode ser influenciada sobre parâmetros próprios da superfície como a rugosidade, ranhuras e defeitos. Sugere-se, que a adesão do filme lubrificante que será criado está intimamente ligada a esses fatores.

#### **2.4.2 Tipos de desgaste**

O desgaste é definido como a perda de matéria ou de funcionalidade devido ao atrito. Normalmente este é expresso em taxa de desgaste sendo o volume de matéria perdida em relação a distância percorrida e/ou por unidade de superfície. Assim, um desgaste em relação a espessura pode ser transformado em volume (POITRIMOLT, 2018).

Os principais tipos de desgaste são o abrasivo, adesivo, por erosão, por fissura, e por transformação tribológica superficial. O desgaste abrasivo é causado pela aspereza de um corpo rígido em um corpo mais macio. Este gera uma deformação que pode ser plástica ou por remoção de material, sendo reconhecida visualmente pelas ranhuras paralelas à direção de deslizamento.

Já o desgaste adesivo é causado por junções que podem ser criadas às zonas de contato dos primeiros corpos, dando origem a ligações adesivas e cujas resistências mecânicas podem ser maiores que as de um ou mais materiais de atrito, assim sob o efeito de cisalhamento, o material mecanicamente mais fraco cederá e desgastará sua superfície. O desgaste por erosão é o desgaste gerado por um fluido carregado com partículas. Por fim o desgaste por trincas e desgaste por Transformação Tribológica de Superfície (TTS) se dá pelo aparecimento de trincas que podem ser geradas por fadiga impostas pelo atrito, mas também por deformações plásticas ou alterações na estrutura microscópica, resultando em um aumento significativo na dureza do material (POITRIMOLT, 2018).

Os principais mecanismos de desgaste de compósitos com nanoreforço de CNT se

combinados com contraparte metálica são abrasão de grãos, desgaste por fadiga, desgaste adesivo e abrasão por oxidação, e esses quatro mecanismos de desgaste interagem entre si (LI *et al.*, 2015).

Mesmo na tentativa de combinar outras formas alotrópicas do carbono com os nanotubos, como o grafeno que apresenta também excelentes propriedades lubrificantes o desgaste continua a ser observado. Os mais notórios são desgaste abrasivo e adesivo devido aos detritos do reforço (SHEN *et al.*, 2013).

### 3 MATERIAS E METODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Os nanotubos de carbono (Baytubes) foram fornecidos pela Bayer Company (Alemanha). Neste trabalho foram utilizados, especificamente, Baytubes C 150 P com um diâmetro médio de 13 - 16 nm, número de paredes de 3-15 e densidade aparente de 140-160 Kg/ m<sup>3</sup> com um teor de impurezas inferior a 5%.

Além disso, foi utilizado o PP da empresa alemã Basell, codificado como Moplen HP400R. A tabela 1 apresenta suas principais propriedades e o métodos por quais elas foram obtidas. Este consiste em um material do tipo homopolímero baseado em estruturas de propileno que é amplamente utilizado para aplicações que requerem injeção, por exemplo.

Tabela 1: Principais propriedades do PP utilizado neste trabalho.

Propriedade	Método	Valor
Densidade	ISO 1183	0.9 g/cm <sup>3</sup>
Índice de viscosidade (MFR) (230°C/2.16Kg)	ISO 1133	25 g/10 min
Módulo de tração	ISO 527-1, -2	1350 Mpa
Tensão à Ruptura	ISO 527-1, -2	32 Mpa

Fonte: Produção do próprio autor

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Processamento dos compósitos PP/CNT

A produção dos nanocompósitos PP/CNT foi realizada em três etapas. A primeira consistiu na dispersão de CNT usando água e o surfactante aniônico poli (4-estirenosulfonato de sódio) (PSSS) da Sigma-Aldrich, usado devido a sua capacidade de diminuir a tendência dos nanotubos.

Este sistema foi disperso usando uma ponteira ultrassônica de alta intensidade (20 kHz, Branson PG), imersa na suspensão partícula-resina líquido. Em seguida, a suspensão foi resfriada em um banho maria em água gelada, apenas 1 minuto de sonificação permitiu uma boa dispersão.

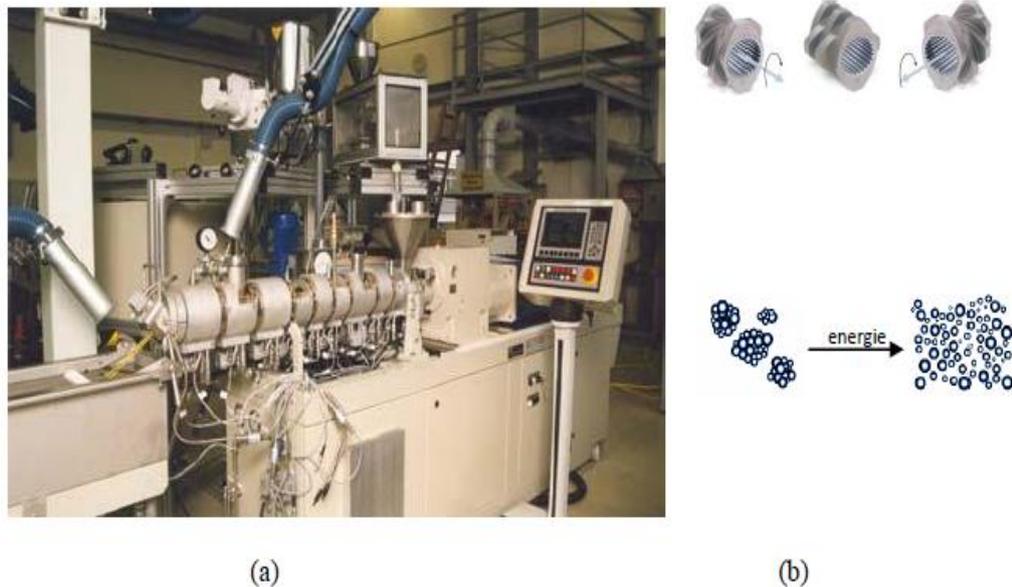
A segunda etapa consistiu na mistura da solução de nanotubos/água à matriz de PP usando uma máquina extrusora. Amostras contendo 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% em massa foram preparadas.

A extrusora utilizada era do tipo de dupla rosca disponível no Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Composites Institute - Kaiserslautern, Alemanha) e os parâmetros utilizados foram: 300 rpm e com um perfil de temperatura adotados nas respectivas nove zonas de aquecimento de 200, 220, 220, 220, 220, 200, 180, 190 e 200°C.

Ressalta-se que nesta metodologia, a extrusora foi modificada para fornecer injeção controlada da solução aquosa contendo os nanotubos de carbono. Portanto, uma escala de precisão foi anexada na extrusora, usando um sistema de dosagem com um filtro adequado.

Além disso, outra adaptação foi realizada em termos de eliminação de gases que são gerados durante a mistura da solução aquosa contendo CNT e o polímero matriz. O objetivo era aliviar a pressão resultante da volatilização da água dentro da extrusora evitando assim a sua explosão, além de prevenir que os CNTs escapem para o ambiente de trabalho gerando a formação de um ambiente com alta toxicidade (figura 11).

Figura 11 - Processo de extrusão desenvolvido para o processamento de compósitos nanoestruturados de PP: (a) processo de extrusão; (b) detalhes dos elementos da rosca.



Fonte: Autor.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A análise termogravimétrica permite conhecer o comportamento térmico do material e definir certos parâmetros importantes como sua temperatura de trabalho que será necessária para o processo de extrusão.

Esta é uma técnica dependente da variação de massa que permite determinar tanto a perda como o ganho de massa por processos térmicos, como a oxidação do material. Este processo

foi realizado com amostras puras de PP e PP /CNT (0,5 e 1,0% em massa) com aproximadamente 10 mg sob fluxo de nitrogênio de 100 mL/min, em uma faixa da temperatura de 25°C até 800 °C em um equipamento TG/DTA 6200 da SII-Nanotechnology Inc.

### 3.3.1 Cinética de Cristalização

Um estudo cinético foi realizado utilizando as taxas de resfriamento de 2, 5, e 10°C/min para o PP puro e 5 e 8°C/min para os compósitos até 220 °C. Estes foram mantidos nessa temperatura por 2 minutos a fim de permitir a fusão completa de todos os cristais. Essa etapa é importante porque garante a eliminação dos cristais remanescentes que poderiam atuar como agentes de nucleação durante a cristalização (PATTI *et al.*, 2015).

O objetivo desse estudo era permitir a formação de picos exotérmicos para determinação da entalpia de cristalização. A partir dos dados foi possível estabelecer os parâmetros cinéticos de cristalização, com o auxílio da modelagem cinética de Avrami.

A cinética de cristalização é interpretada a partir do modelo de crescimento e cristalização do núcleo formulado por Avrami. Este modelo descreve a dependência temporal da fração cristalizada ( $x$ ) como segue a equação 1 e equação 2:

$$x = 1 - \exp(kt)^n \quad (1)$$

$$K = K_0 * \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \quad (2)$$

Onde:

$t$  representa o tempo efetivo;  $n$  o expoente Avrami;  $k$  a dependência da constante de velocidade de Arrhenius com a temperatura;  $K_0$  o fator de frequência;  $E_c$  a energia de ativação e  $T$  a temperatura.

A equação da velocidade de cristalização pode ser obtida pela derivada em relação ao tempo (equação 1). Porém, quando o processo de cristalização é não isotérmico, isso não é válido, pois a velocidade de cristalização ( $dx/dt$ ) é proporcional ao fluxo de calor dividido pela massa da amostra ( $\phi$ ), como mostra a equação 3 (MARTINS *et al.*, 1998; FALEIROS *et al.*, 2000).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\phi}{\Delta Hc}$$

(3)

Destaca-se que o estudo das condições não isotérmicas é fundamental, pois retrata as reais condições de processamento do polímero, como o processo de extrusão, utilizado neste trabalho.

### 3.3.2 Análise Dinâmico-Mecânica dos compósitos

As análises DMA foram realizadas em um equipamento um DMTA Eplexor™ 150N (GABO Qualimeter, Ahlden – Alemanha), disponível no Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Composites Institute - Kaiserslautern), e os seguintes parâmetros foram utilizados: frequência de 1 Hz, faixa de temperatura de 20 à 250 °C, taxa de aquecimento de 3 °C/min e modo de flexão e amplitude de oscilação de 10 µm. Os corpos de prova foram preparados com dimensões de (55 x 10 x 4) mm.

## 3.4 ANÁLISES MECÂNICAS

Com o objetivo de avaliar a influência da adição de CNT nos compósitos, os ensaios de tração, flexão, impacto e tribológico foram realizadas. Ao todo 5 amostras foram analisadas, sendo: PP puro e PP/CNT com 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% em massa de CNT.

### 3.4.1 Ensaio de tração e flexão

Os testes de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos da Zwick Roell AG, disponível no laboratório de ensaios mecânicos do Leibniz Institute of Polymer Research - Dresden. Todas as análises foram realizadas com amostras à temperatura ambiente de acordo com a norma EM ISO 527-2, no formato *dog-bone* com dimensões de (170 x 20 x 4) mm. Os testes de resistência à tração foram executados à uma velocidade de 1 mm/min.

O módulo de tensão à ruptura foi obtido a partir do diagrama tensão-deformação com auxílio de um extensômetro, considerando a inclinação resultante da curva de deformação entre 0,05 a 0,25.

Os testes de resistência à flexão foram realizados na mesma máquina usada para os testes de tração. O teste foi realizado de acordo com a norma ASTM D 790 em 6 amostras com dimensões de (200 x 20 x 4) mm à uma velocidade de 2 mm/min. A tensão e a deformação máximas ocorrem no centro da superfície da amostra e são calculadas a partir da equação 4 e equação 5:

$$\sigma_F = \frac{3FL}{2bd^2}$$

(4)

$$\varepsilon_F = \frac{6Dd}{L^2}$$

(5)

Onde:

$\sigma_F$  representa a tensão no centro da superfície da amostra;  $F$  a carga;  $L$  a distância entre os apoios;  $B$  a largura da amostra;  $d$  a espessura da amostra;  $\varepsilon_F$  a deformação; e  $D$  a deflexão no centro da amostra.

O módulo de elasticidade foi determinado pela secante da curva de tensão x deformação na região de tensão entre 0 e 60 MPa. Assim, todas as curvas representam uma região de deformação linear elástica

### 3.4.2 Ensaio de impacto Charpy

O teste de impacto Charpy avaliou a quantidade de energia que o material consegue absorver até a sua fratura até a fratura do material. Os testes foram realizados em uma máquina de pêndulo CEAST, de acordo com a norma DIN-ISO 179/1eU. Em todas as análises amostras com dimensões de (80 x 10 x 4) mm foram fraturadas em temperatura ambiente por um martelo oscilante com energias de impacto de 2,7 e 4,0 J, e velocidade de impacto de 2,9 m/s. Um entalhe visando a concentração de tensões em regiões específicas foi induzido conforme especificado na norma e a distância entre os apoios foi fixada em 62 mm.

### 3.4.3 Análises tribológicas

Os testes tribológicos visaram a determinação da taxa de desgaste, isto é, o intuito é a avaliação da contribuição dos CNTs sobre o desgaste superficial. Dessa forma, os testes foram realizados de acordo com a norma ISO 7148-2 com velocidade de 0,5 e 1,0 m/s. Um sistema

de eixo com anéis de metal foi projetado e montado no Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Composite Institute - Kaiserslautern).

As amostras foram inicialmente preparadas com dimensões de (15 x 4 x 4) mm, sendo uma etapa importante o preparo da superfície de contato, que deve ser a mais plana possível. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a vácuo à 70 °C, por 24 horas. Essas amostras foram medidas, pesadas e sua densidade avaliada pelo processo de Arquimedes antes dos ensaios. O desgaste foi calculado pela equação 6:

$$W_{rate} = (\Delta m / \rho) \times F_N \times A$$

(6)

Onde:

$W_{rate}$  representa a taxa de desgaste;  $\Delta m$  a variação de massa durante os testes;  $\rho$  a densidade;  $F_N$  a força aplicada e  $A$  a área de contato.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO POR MICROSCOPIA

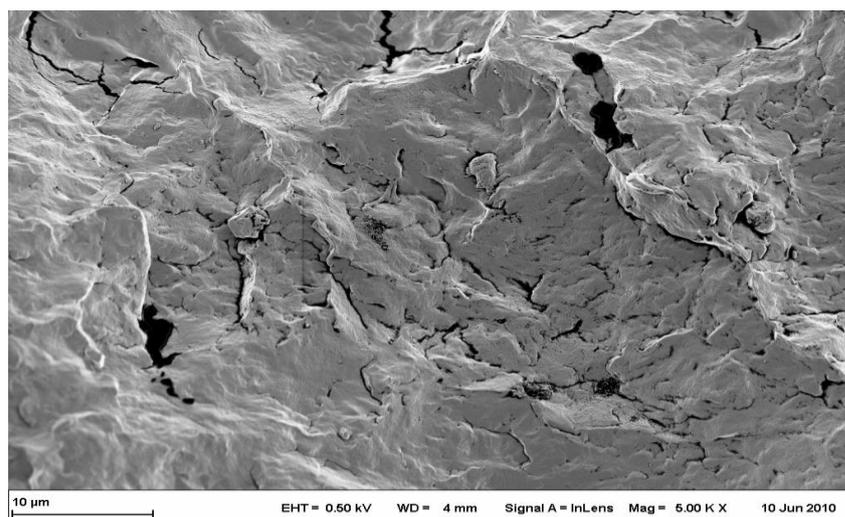
Uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada visando observar e caracterizar a distribuição dos nanotubos na matriz de PP (figura 12).

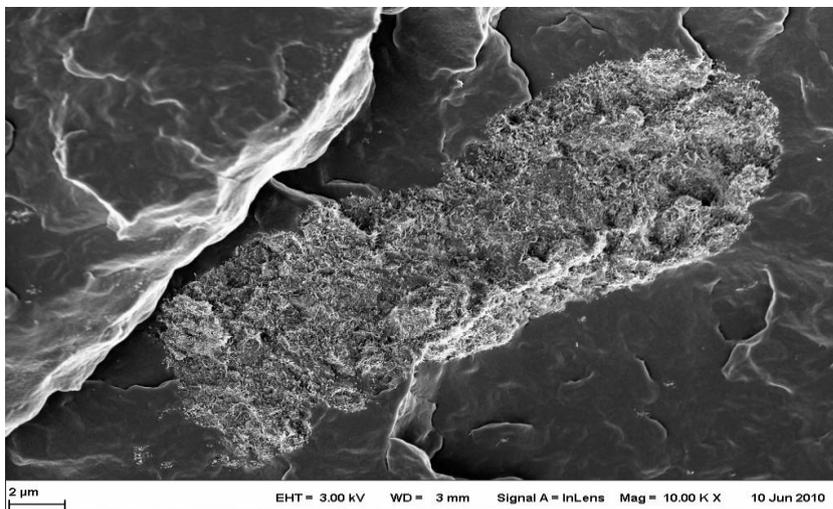
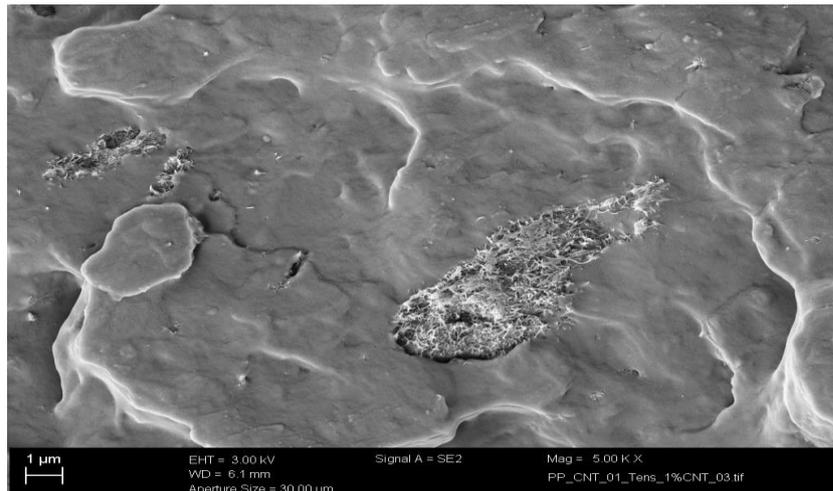
Em particular, o compósito com baixo teor de reforço de nanotubos aparece individualmente na matriz ou em forma de pequenos agregados, figura 12 (a). Ao contrário, com um teor de reforço relativamente alto, os CNTs aparecem significativamente aglomerados, sendo observados com dimensões maiores.

A morfologia do CNT vai ao encontro com o esperado do processamento adotado. Evidencia-se que, aumentos adicionais do teor de reforço induzem alterações provavelmente devido à formação de clusters ou aglomerados, confirmados pela observação no MEV, figura 12(b,c).

Assim, espera-se um resultando com propriedades mais baixas na interface com a matriz e uma área de interface reduzida entre os CNTs e a mesma. Este estado de dispersão promove interação entre os CNTs e conseqüentemente cisalhamento durante ensaios, de acordo com a literatura (PATTI *et al.*, 2015).

Figura 12 -Micrografias dos nanocompósitos de PP/CNT (a) 0,5%; (b) 1,0%; (c) 2,0%, em massa.





Fonte: Autor.

## 4.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

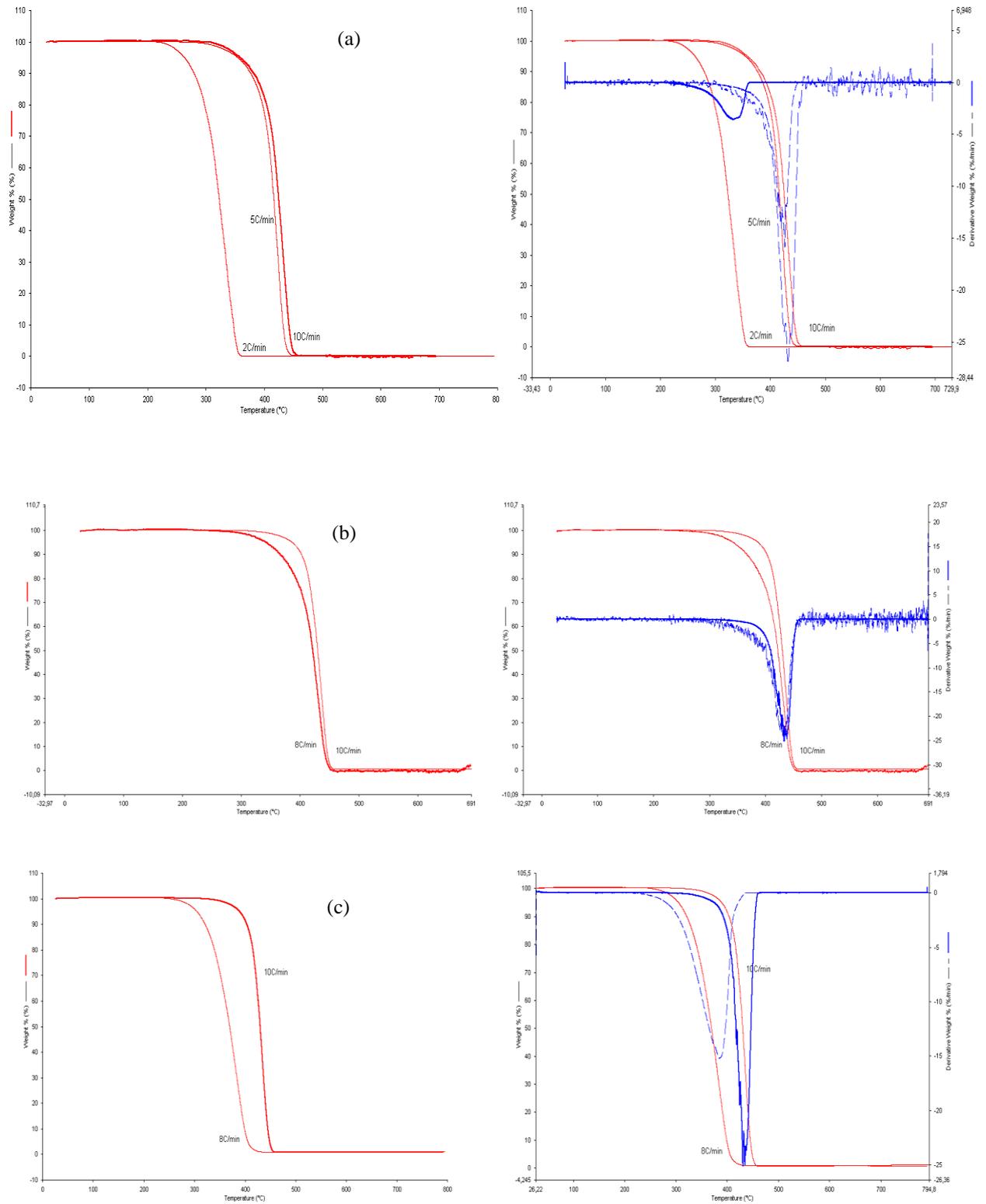
### 4.2.1 Análise termogravimétrica

Na figura 13 são apresentadas as curvas de análise TGA e DTG do PP puro e PP/CNT com as diferentes taxas de aquecimento.

A análise das curvas TGA revela que o incremento na taxa de aquecimento, gera um deslocamento da curva para a direita. O deslocamento é mais significativo nos compósitos do que no PP puro, visto que, a diferença entre taxas de aquecimento adotadas são maiores, sendo de 2°C/min em relação ao PP puro e de 5°C/min para os compósitos PP/CNT.

A partir das análises de TGA pode-se prever um aumento da estabilidade térmica do material gerado pela adição de nanotubos de carbono, visto o deslocamento de temperatura inicial observado nas curvas.

Figura 13 - Análise de TGA e DTG: (a) PP puro com 2,0, 5,0 e 10,0 °C/min; (b) PP/CNT 0,5 em massa (%); (c) PP/CNT 1,0 em massa (%) e 5,0 e 8,0 °C/min.



Fonte: Autor.

#### 4.2.2 Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura

As tabelas 2, 3 e 4 mostram os dados obtidos por meio da análise DSC do PP puro e do PP/CNT com 0,5 e 1,0% em massa. Observou-se que com a adição de CNT, a  $T_{onset}$  e o  $\Delta H$  seguem uma relação proporcional.

Os dados formam uma curva típica de DSC que apresenta apenas um pico, o que significa que a decomposição térmica ocorre em uma única etapa no PP puro e nos compósitos PP/CNT. Ademais, os picos DSC formados representam eventos exotérmicos e a sua diminuição de intensidade pode estar relacionada a uma desordem do processo de cristalização. Logo, isso prova que os nanotubos estão bem dispersos, não interferem no procedimento e são capazes de melhorar a estabilidade térmica do composto.

Tabela 2 - Dados da análise DSC obtidos a partir de um primeiro ciclo de aquecimento do PP e seus nanocompósitos com CNT

	PP	PP/CNT (0,5%)	PP/CNT (1,0%)
$T_{onset}$	157,12	159,45	153,01
$T_{pico}$	169,37	170,20	166,51
$\Delta H(J/g)$	61,12	93,26	85,01

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 3 - Dados da análise DSC obtidos a partir de um segundo ciclo de aquecimento do PP e seus nanocompósitos com CNT

	PP	PP/CNT (0,5%)	PP/CNT (1,0%)
$T_{onset}$	141,97	155,41	157,20
$T_{pico}$	164,28	168,22	164,00
$\Delta H(J/g)$	66,57	96,63	96,29

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 4 - Dados da análise DSC obtidos a partir do ciclo de aquecimento na temperatura de cristalização do PP e seus nanocompósitos com CNT

	PP	PP/CNT (0,5%)	PP/CNT (1,0%)
$T_{onset}$	120,03	125,30	127,46
$T_{pico}$	115,35	121,70	123,59
$\Delta H(J/g)$	-77,77	-100,16	-92,95

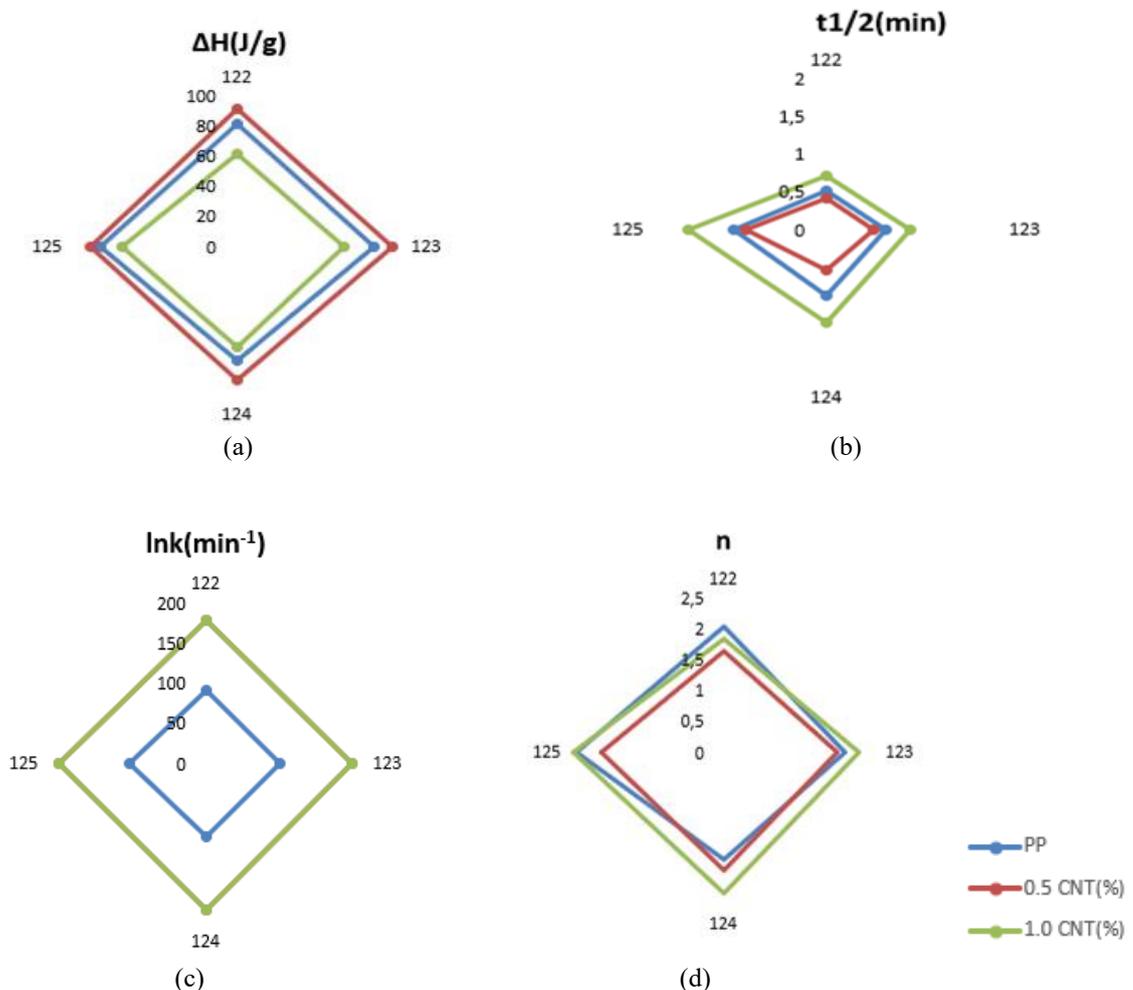
Fonte: Produção do próprio autor

### 4.2.3 Cinética de avrami

O valor do expoente Avrami corresponde ao tipo de nucleação que pode ser homogênea ou heterogênea, e à dimensionalidade do crescimento do cristal. Esta dimensionalidade de cristalização é determinada com base no mecanismo de transformação relacionado à taxa de nucleação do material por meio da equação 3 (SIDEL *et al.*, 2018).

O cristal pode ter diversas geometrias como esférica, plana, cilíndrica ou mesmo adimensional dita como de tipo agulha (FALEIROS *et al.*, 2000; SIDEL *et al.*, 2018). Portanto, o coeficiente de Avrami ( $n$ ) foi obtido a partir da equação 1 (apresentada anteriormente), e encontrou-se um valor de 2. Isso implica que durante o processo de cristalização os cristais crescem em apenas uma dimensão. BOTELHO *et al.*, (2012a) obtiveram os mesmos resultados que são mostrados na figura 14.

Figura 14 - Gráfico em radar contendo valores da cinética obtidos a partir de amostras de nanocompósitos de PP: (a):  $\Delta H$  (J/g); (b):  $t_{1/2}$  (min); (c):  $\ln k$  ( $\text{min}^{-1}$ ); (d):  $n$ .



Fonte: Botelho *et al.*, (2012a).

#### 4.2.4 Análise dinâmico-mecânica

A análise DMA realizada permite o monitoramento do comportamento polimérico dos materiais, auxiliando no controle do processamento a ser utilizado que influenciara diretamente nas propriedades mecânicas e nas características morfológicas do produto.

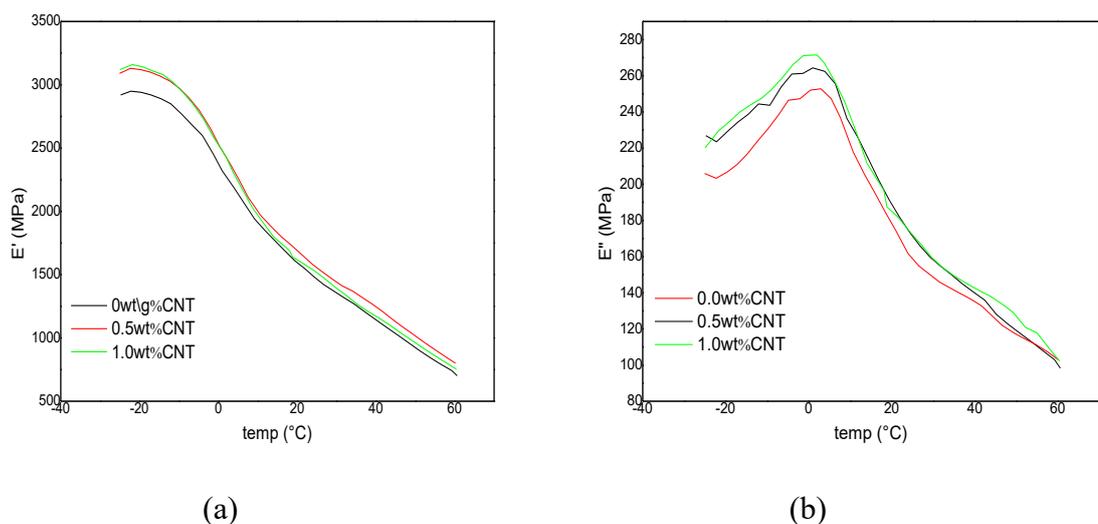
Portanto, esta análise é capaz de fornecer informações significativas a respeito do comportamento viscoelástico dos materiais, separada em dois componentes um elástico (relacionado ao módulo de armazenamento,  $E'$ ) e um viscoso (relacionado à dissipação de energia,  $E''$ ), como mostra a figura 15.

A figura 15(a) mostra o platô inicial do módulo elástico (em torno de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Um resultado similar pode ser observado em relação ao  $E''$  na região da temperatura de transição vítrea (figura 15(b) em torno de  $0^{\circ}\text{C}$ ).

Vários fatores podem levar ao aumento do platô do módulo elástico, incluindo: um efeito gerado pela dispersão dos nanotubos como reforço, aumento da densidade de reticulação e mobilidade restrita de interações aprimoradas de nanotubos e polímero.

O módulo de elasticidade aumenta com a quantidade de CNT e depende das propriedades intrínsecas da matriz e do reforço, bem como das interações entre eles. Este depende do estado de dispersão dos nanotubos.

Figura 15 -Resultados de DMA para PP puro e compósitos nanoestruturados PP/CNT (0%, 0,5% e 1,0% em massa de CNT): (a)  $E'$ ; (b)  $E''$ :



Fonte: Autor.

### 4.3 INFLUÊNCIA DA DISPERSÃO DE CNT NAS PROPRIEDADES DE TRAÇÃO E FLEXÃO

A melhora do módulo de elasticidade depende das propriedades intrínsecas da matriz e do reforço, bem como das interações entre ambos e não apenas do estado de dispersão das nanopartículas. Por outro lado, propriedades relacionadas à resistência à tração são mais sensíveis à presença do nanoreforço (BOTELHO *et al.*, 2012b). Desta forma, é fundamental reafirmar a importância da qualidade da dispersão do CNT.

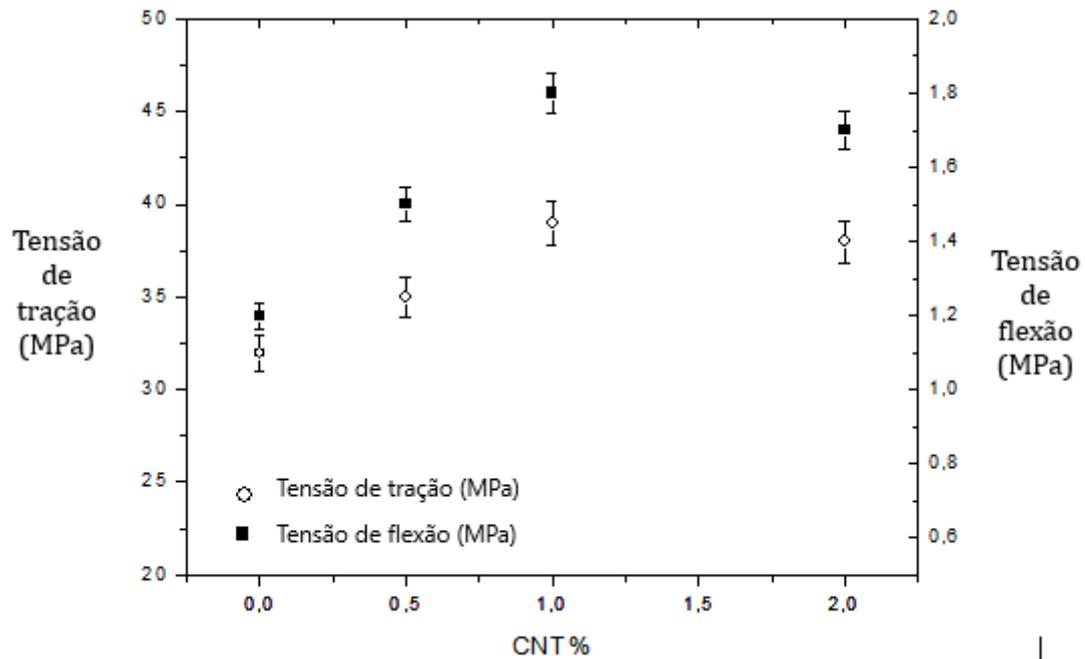
Em relação às nanopartículas, todo o conjunto deve ser levado em consideração para compreender o resultado no desempenho do compósito. O papel da dispersão é importante, pois envolve a qualidade da interface do nanoreforço da matriz, a tensão de adesão estática e a tenacidade entre a área interfacial.

A figura 16 mostra os principais resultados dos ensaios de tração e flexão para os nanocompósitos contendo 0,5, 1,0 e 2,0% em massa de CNT disperso e o PP puro (0% em massa de CNT). De acordo com os resultados, as amostras dos compósitos nanoestruturados apresentaram evolução nos valores de ambos os testes.

Os módulos de tração e flexão dos compósitos aumentam gradativamente com a quantidade de reforço e atinge um valor de saturação em torno de 40 MPa e 47 MPa, respectivamente com 1,0% em massa de CNTs. Ao mesmo tempo, para valores superiores a 1,0% em massa de CNT, os resultados não são expressivos.

Desse modo, esse aumento gradual nas resistências à tração e flexão comprova uma boa dispersão, que resultará em uma transferência mais eficiente de tensões residuais no material. Assim, a tensão externa de transferência muda para o reforço, o que gera um aumento na resistência do compósito em relação à matriz pura (BOTELHO *et al.*, 2012b). A melhora no desempenho mecânico dos compósitos PP/CNT também foi observada e relatada em trabalhos disponíveis na literatura como PATTI *et al.* (2015); WU *et al.* (2020).

Figura 16 - Resultados de tração e flexão dos nanocompósitos PP/CNT



Fonte: Autor

#### 4.3.1 Modelos de desempenho mecânico

Com o objetivo de apoiar os dados experimentais alguns modelos teóricos foram apresentados neste trabalho. BOTELHO *et al.*, (2012b) realizaram a mesma modelagem experimental, embora com compósitos fenólicos/CNT.

Vários modelos teóricos têm sido propostos para explicar as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com CNT, mas é importante considerar a hipótese de uma dispersão homogênea das nanopartículas na matriz e uma transferência de tensão perfeita nesses modelos. Um padrão diferente ocorre nos compósitos reais, havendo tendência à aglomeração e resultados heterogêneos nas propriedades físicas e químicas.

O modelo Voigt-Reuss é um dos mais utilizados devido à sua simplicidade e confiabilidade. O módulo de elasticidade de uma folha com nanofibras dispersas aleatoriamente é estimado com base na combinação dos módulos longitudinal ( $E_l$ ) e transversal ( $E_t$ ) presentes nos componentes individuais dos compósitos nanoestruturados mostrados nas equações 7 e 8.

$$E_l = \varphi_f E_f + (1 - \varphi_f) E_m \quad (7)$$

$$E_t = \frac{E_f E_m}{E_f(1 - \varphi_f) + E_m \varphi_f} \quad (8)$$

Onde:

$E_f$  representa o módulo de reforço elástico;  $E_m$  o módulo de matriz elástica e  $\phi f$  a fração de reforço dentro do compósito nanoestruturado.

Da equação simplificada de Akasaka, tem-se a equação 9:

$$E_c = \frac{3}{8}E_l + \frac{5}{8}E_t \quad (9)$$

Na qual é possível associá-la à equação de Voigt-Reuss, mostrada na equação 10:

$$E_{c,Voigt-Reuss} = \frac{3}{8}(\phi_f E_f + (1 - \phi_f)E_m) + \frac{5}{8}\left(\frac{E_f E_m}{E_f(1 - \phi_f) + E_m \phi_f}\right) \quad (10)$$

A equação de Halpin Tsai foi modificada por Thostenson e Chou (PATTERSON; FORCE, 1976; CARBALLEIRA POL, 2010). O objetivo era obter um modelo que também se adequasse às diretrizes do reforço unidirecional. Então, é possível aplicá-lo a um compósito nanoestruturado contendo CNT.

Desta forma, usando esta aproximação da equação de Halpin Tsai de forma a permitir a avaliação de compósitos constituídos por CNT com orientação aleatória, o valor máximo que pode ser obtido para compósitos nanoestruturados com perfeita distribuição e impregnação de nanotubos de carbono pode ser obtido a partir da equação 11.

$$E_{c,Halpin-Tsai} = \frac{3}{8}\left(1 + 2\left(\frac{1}{d}\right)A\phi_f\right) \times (1 - A\phi_f)^{-1}E_m + \frac{5}{8}\left(1 + 2A\phi_f\right) \times (1 - A\phi_f)^{-1}E_m \quad (11)$$

Onde:

$$A = \left[ \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) - (d/4t)}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) + (1/2t)} \right] \quad (12)$$

$d$  representa o diâmetro;  $l$  o comprimento e  $t$  a espessura das camadas de grafite.

Os módulos de elasticidade utilizados para a matriz e para o CNT foram 1480MPa (obtidos experimentalmente) e 340 GPa (de acordo com o fornecedor). O comprimento e o diâmetro do CNT utilizado foi de 25  $\mu$ m e 13 nm, respectivamente, ambos obtidos por microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, para este nanoreforço, o valor de  $t$  é igual a 0,34 nm (CARBALLEIRA POL, 2010).

O modelo de Cox foi modificado por Tibbets (CARBALLEIRA POL, 2010) com o objetivo de calcular o módulo de elasticidade de compósitos nanoestruturados. Este modelo estima a transferência de esforços para os nanofilamentos com comprimento  $l$  e diâmetro  $d$ , levando

em consideração o módulo de elasticidade, a fração volumétrica da matriz e o nanoreforço conforme mostra a equação 13:

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi E_m}{(1+\nu_m)E_f \times \ln(1/\varphi_f)}} \quad (13)$$

Onde:

$\nu_m$  representa o coeficiente de Poisson do compósito.

Unindo a equação 13 com a regra de mistura, é possível modificar a equação de Cox de uma forma que permite calcular o módulo de elasticidade geral do composto ( $E_c$ ) como segue apresentado pela equação 14:

$$E_{c,Cox} = (1 - \varphi_f)E_m + \eta_0 \left(1 - \frac{\tanh \beta_s}{\beta_s}\right) \varphi_f E_f \quad (14)$$

Onde:

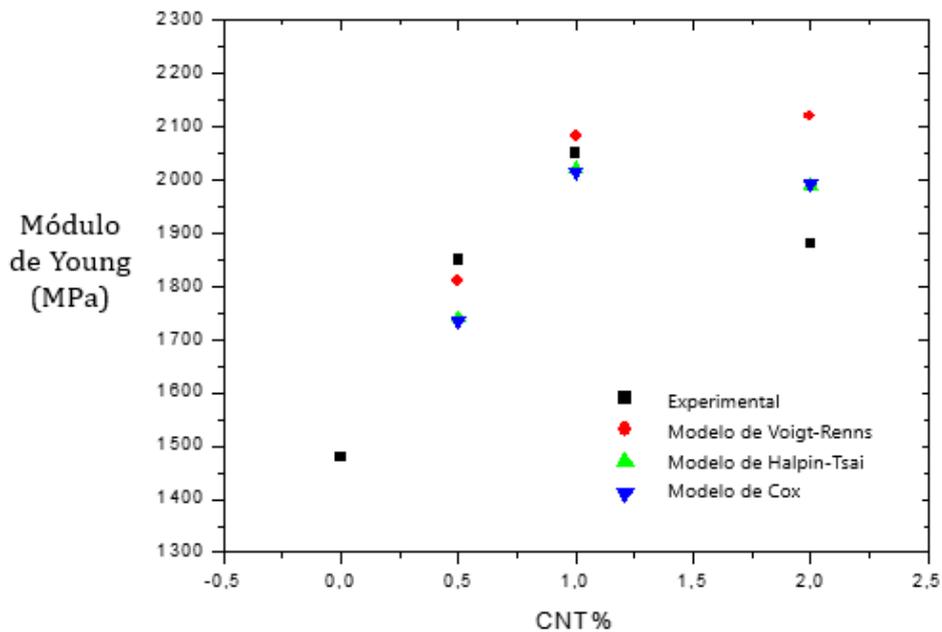
$s$  representa  $2l/d$  e  $\eta_0$  o fator de orientação do reforço.

Assumindo a orientação aleatória do nanoreforço na matriz como  $\eta = 1/3$  (CARBALLEIRA POL, 2010) e com base nas equações apresentadas acima, a figura 17 apresenta uma comparação entre as medidas experimentais do módulo de tração para o compósito nanoestruturado reforçado com CNT e os resultados obtidos usando os modelos Voigt-Reuss, Halpin-Tsai e Cox.

Como pode ser observado, a partir de 0,5% em peso de CNT, o modelo de Voigt-Renns é o mais adequado, pois até este ponto os resultados teóricos são próximos aos experimentais. Por outro lado, conforme a quantidade de CNT aumenta, esse modelo deixa de ser o mais adequado.

Isso ocorre devido a não linearidade que é atribuída à agregação de CNTs em percentuais de peso mais elevados, esta é uma consequência direta do fator de forma porque à medida que o coeficiente  $A$  aumenta, a tendência de suavizar as curvas ajustadas do módulo de Young PP/CNT na extremidade superior do CNTs também aumenta aditivamente, ou seja, os modelos subestimam o efeito do reforço em baixas concentrações de volume, enquanto ele é superestimando em altas concentrações (BOTELHO *et al.*, 2012b).

Figura 17 - Resultados de tração do PP/CNT usando os modelos Voigt-Reuss, Halpin-Tsai e Cox.



Fonte: Autor.

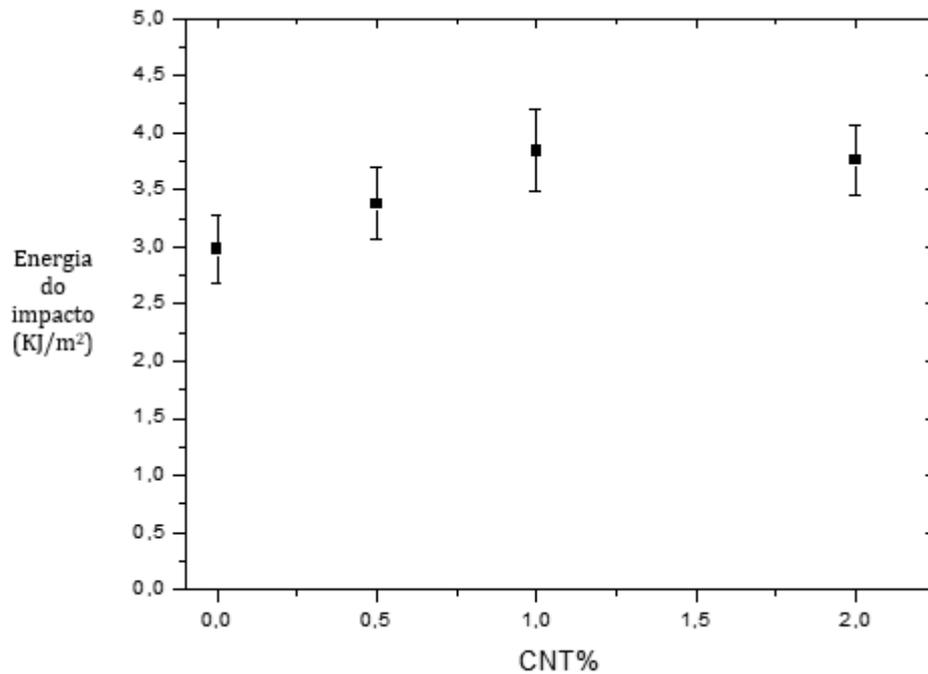
#### 4.4 PROPRIEDADES DE IMPACTO

A figura 18 mostra como a energia de impacto do compósito é afetada pelas diferentes quantidades de CNTs. Os resultados ofereceram um efeito de melhoria dos nanotubos no comportamento de impacto para todos os carregamentos de volume testados. O reforço pareceu ser eficaz já com baixos teores de carga de apenas 0,5% em peso e atingiu o nível mais alto observado na presente série com 1,0% em peso de CNT.

Conforme observado, nas propriedades de tração e flexão, a adição de 1,0% em massa de CNT forneceu os melhores resultados. Posteriormente, o aumento do teor de volume do CNT não alterou os resultados, o mesmo foi observado nas propriedades de impacto.

Uma possível explicação para este aumento da energia de impacto pode estar relacionado ao comportamento dos CNTs na matriz de PP, que atuam como desviadores de trinca. Entretanto a formação dos aglomerados de CNT atua como concentradores de tensão, neutralizando seus próprios efeitos de reforço e assim gerando efeito prejudicial nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP/CNT (ZHANG *et al.*, 2007; DARWISH *et al.*, 2014;)

Figura 18 -Resultados de impacto dos nanocompósitos PP/CNT.



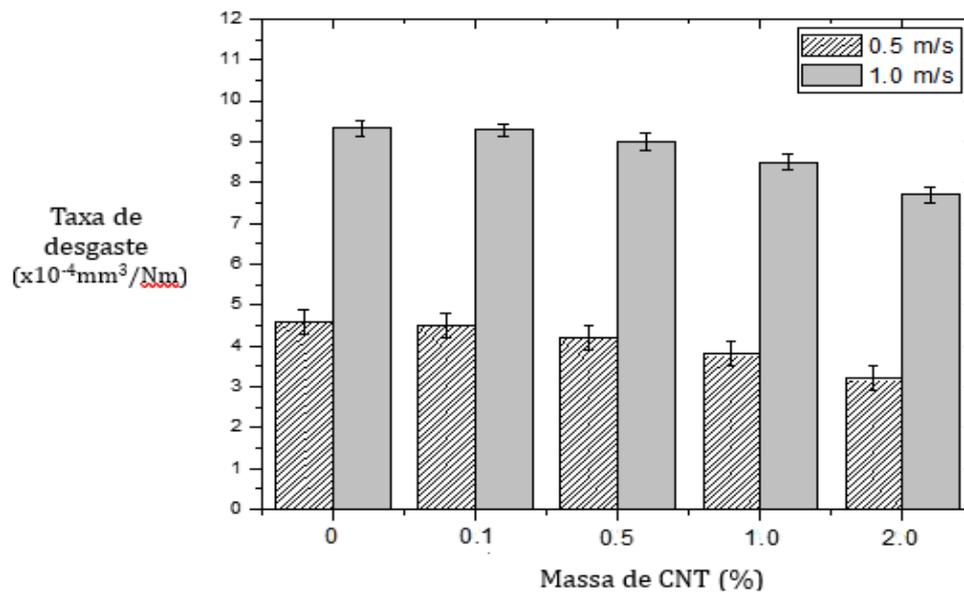
Fonte: Autor.

#### 4.5 TESTES TRIBOLÓGICOS

A figura 19 mostra a média da resistência ao desgaste para todos os corpos de prova em função da velocidade de deslizamento. O objetivo da realização desses testes foi inferir sobre a melhora na estabilidade do atrito atribuível ao uso dos CNTs.

Em todos os casos, pode-se observar que o aumento na velocidade de deslizamento leva a maiores taxas de desgaste. Quando comparados aos demais ensaios mecânicos, eles não seguem o comportamento semelhante em relação à adição de CNT, ou seja, as propriedades de desgaste não são sensíveis ao estado de aglomeração dos CNTs.

Figura 19 -Taxa de desgaste específico dos nanocompósitos PP/CNT com velocidade de deslizamento de 0,5 e 1,0 m/s.



Fonte: Autor.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho de pesquisa objetivou determinar a influência da adição de nanopartículas de nanotubos de carbono na matriz de PP e avaliar o seu comportamento mecânico e térmico.

Conforme as análises apresentadas, a metodologia adotada com a utilização da ponteira ultrassônica e a adaptação realizada na extrusora mostraram-se eficazes no processamento do compósito nanoestruturado.

O melhor desempenho do compósito PP/CNT foi atingindo com 1,0% em massa de reforço, devido ao fato de apresentarem melhores propriedades mecânicas e térmicas. Além disso, uma melhoria na estabilidade térmica do compósito foi detectada pela análise termogravimétrica.

Por meio da análise dinâmico-mecânica observou-se uma resposta proporcional dos parâmetros térmicos em relação ao incremento da quantidade de CNT. O mesmo foi observado nos testes mecânicos (tração, flexão e impacto).

A partir dos modelos teóricos dos testes de tração observou-se que o melhor desempenho do compósito foi atingido também com 1,0% em massa de CNT sendo os modelos Cox e Halpin-Tsai os mais adequados para uso. Além disso, por meio das imagens por MEV, observou-se que foi alcançada uma dispersão positiva, mesmo que os agregados aumentam de tamanho conforme o conteúdo do reforço.

Por fim, os testes tribológicos demonstram que a taxa de desgaste específica diminui conforme se aumenta a quantidade de CNT, e a taxa de velocidade utilizada não interfere neste estudo. Este comportamento, provavelmente, é uma consequência da formação de filmes de transferência na superfície de atrito ou na superfície desgastada. Esse filme é uma capacidade natural do CNT devido à sua propriedade autolubrificante. Logo, a criação de um filme uniforme gera um mecanismo de proteção que enfraquece o mecanismo de desgaste adesivo em compósitos, conforme observado por GONG, 2006; LEE *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2014 e LI *et al.*, 2015.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE-NETO *et al.* Rolamento e atrito de rolamento ou por que um corpo que rola pára. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Feira de Santana, v. 35, n. 3, p. 3074-3074.4,2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/rbef/v35n3/a33v35n3.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2020.
- AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M. Nanotube composites. **Nature**, New York, v. 447, p. 1066–1068, 2007. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/4471066a?foxtrotcallback=true>. Acesso em: 22 fev. 2020.
- BATALIOTTI, M. D. **Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016. Disponível em: [http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/6184/1/LD\\_COEMA\\_2016\\_1\\_07.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/6184/1/LD_COEMA_2016_1_07.pdf). Acesso em: 22 ago. 2020.
- BOTELHO, E. C. *et al.* Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with carbon nanotubes. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 1., 2012, Natal-RN. **Anais [...]**. Natal-RN, p.1-5, 2012a. Disponível em: [http://bccm4.com.br/bccm3/images/BCCM1-Book\\_of\\_Abstracts.pdf](http://bccm4.com.br/bccm3/images/BCCM1-Book_of_Abstracts.pdf). Acesso: 05 mar. 2020.
- BOTELHO, E. C. *et al.* Effects of carbon nanotube fillers dispersion on mechanical behavior of phenolic/carbon nanotube nanocomposite. **Journal of Materials Research**, New York, Cambridge Univ Press, v. 27, n. 18, p. 2342-2351, 2012b. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/9428>. Acesso 02 mar. 2020.
- BOTELHO, E. C. *et al.* Dispersing carbon nanotubes in phenolic resin using an aqueous solution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, n. 11, p. 2040–2047, 2011. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-50532011001100004](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532011001100004). Acesso em: 12 maio 2020.
- BUSINESS WIRE. **Worldwide composites market trends, forecast and competitive analysis 2019-2024**. Disponível em: <https://www.businesswire.com/news/home/20190422005293/en/Worldwide-Composites-Market-Trends-Forecast-and-Competitive-Analysis-2019-2024---A-40.2-Billion-Opportunity--ResearchAndMarkets.com>. Acesso em: 12 nov. 2020.
- CALLISTER JÚNIOR, W D.; RETHWISCH, D. C. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 845 p.
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 280 p.
- CARBALLEIRA POL, P. **Mechanical and electrical properties of carbon nanofiber-ceramic nanoparticle-polymer composites**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Técnica de Kaiserslautern, Alemanha, 2010. Disponível: [https://kluedo.ub.uni-kl.de/frontdoor/deliver/index/docId/2174/file/Mechanical\\_and\\_electrical\\_properties\\_of\\_carbon\\_nanofiber-ceramic\\_nanoparticle-polymer\\_composites.\\_Carballeira\\_Dissertation.pdf](https://kluedo.ub.uni-kl.de/frontdoor/deliver/index/docId/2174/file/Mechanical_and_electrical_properties_of_carbon_nanofiber-ceramic_nanoparticle-polymer_composites._Carballeira_Dissertation.pdf). Acesso em: 10 ago. 2020.

CHO, M. The flexural and tribological behavior of multi-walled carbon nanotube-reinforced polyphenylene sulfide composites. **Materials Transactions**, Seoul, Korea, v. 49, n. 12, p. 2801–2807, 2008. Disponível em: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/49/12/49\\_MRA2008262/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/49/12/49_MRA2008262/_article). Acesso em: 25 abr. 2020.

DARWISH, N. *et al.* Effect of carbon nanofiller amounts on the electrical and thermodynamic properties of polypropylene nanocomposite. **Current Science International**, Giza, v. 3, n.3, p. 213–221, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0001868606002065>. Acesso em: 22 jun. 2020.

DUMAS, L *et al.* **Polybenzoxazine nanocomposites: case study of carbon nanotubes**. Elsevier, Mons, v.1, p. 767-800, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012804170300038X>. Acesso em: 27 jun. 2020

ESTEVEES, A. C. C. *et al.* Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, Aveiro, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422004000500020&script=sci\\_abstract&tlng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422004000500020&script=sci_abstract&tlng=pt). Acesso em: 22 fev. 2021.

FALEIROS, A. C. *et al.* Kinetics of phase change. **Materials Research**, São Carlos, v. 3, n. 3, p. 51–60, 2000. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392000000300002](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392000000300002). Acesso em: 15 fev. 2020.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Polypropylene market size, share & covid-19 impact analysis by type (homopolymer, copolymer), by end user (packaging, automotive, electrical & electronics, agriculture, others) and regional forecast: 2020 – 2027**. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/polypropylene-pp-market-101583>. Acesso em: 22 fev. 2021.

GRAND VIEW RESEARCH. **Polypropylene market size, share & trends analysis report by type (homopolymer, copolymer), by process (injection molding, blow molding), by application, by end use and segment forecasts: 2020 – 2027**. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polypropylene-market>. Acesso em: 13 nov. 2020.

GONG, Q-M. Tribological properties of carbon nanotube-doped carbon/carbon composites. **Tribology International**, Beijing, v. 39, p. 937–944, 2006. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0301679X05002409?token=BFBD262DEEEF3F7201DF714B27B773C8A9033F0ADC68E11FA769D237118FE04BF7162B51E4EF35A20EF2417CAE3D884>. Acesso em: 13 mar. 2020.

HWANG, H. J. *et al.* Tribological performance of brake friction materials containing carbon nanotubes. **Wear**, Seoul, v. 268, n. 3–4, p. 519–525, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2009.09.003>. Acesso em: 21 mar. 2020.

KATTI, S. R. *et al.* Tensile behaviour of MWCNT and CNP filled polypropylene thermoplastic composites. **Materials Today: Proceedings**, Mysuru, p.1-6, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.034>. Acesso em: 15 jun. 2020.

KOUMOULOS, E. P. *et al.* Research and development in carbon fibers and advanced high-performance composites supply chain in Europe: a roadmap for challenges and the industrial uptake. **Journal of Composites Science**, Athens, v. 3, n. 3, p. 86, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2504-477X/3/3/86>. Acesso em: 10 maio 2020.

KUMAR, P.; SRIVASTAVA, V. K. A review on wear and friction performance of carbon-carbon composites at high temperature. **Wear and Friction Performance**, Varanasi, v.13, n. 4, p. 702-712, 2016. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/303038028\\_A\\_Review\\_on\\_Wear\\_and\\_Friction\\_Performance\\_of\\_Carbon-Carbon\\_Composites\\_at\\_High\\_Temperature](https://www.researchgate.net/publication/303038028_A_Review_on_Wear_and_Friction_Performance_of_Carbon-Carbon_Composites_at_High_Temperature). Acesso em: 10 jun. 2020

LEE, K. J *et al.* Tribological and mechanical behavior of carbon nanotube containing brake lining materials prepared through sol-gel catalyst dispersion and CVD process. **Journal of Alloys and Compounds**, Taiwan, v. 483, n. 1–2, p. 389–393, 2009. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/248180199\\_Tribological\\_and\\_mechanical\\_behavior\\_of\\_carbon\\_nanotube\\_containing\\_brake\\_lining\\_materials\\_prepared\\_through\\_sol-gel\\_catalyst\\_dispersion\\_and\\_CVD\\_process](https://www.researchgate.net/publication/248180199_Tribological_and_mechanical_behavior_of_carbon_nanotube_containing_brake_lining_materials_prepared_through_sol-gel_catalyst_dispersion_and_CVD_process). Acesso em: 04 abr. 2020.

LI, Z. *et al.* Preparation and tribological properties of C/C–SiC brake composites modified by in situ grown carbon nanofibers. **Ceramics International**, Changsha, v. 41, n. 9, p. 11733–11740, 2015. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/279211781\\_Preparation\\_and\\_tribological\\_properties\\_of\\_CC-SiC\\_brake\\_composites\\_modified\\_by\\_in\\_situ\\_grown\\_carbon\\_nanofibers](https://www.researchgate.net/publication/279211781_Preparation_and_tribological_properties_of_CC-SiC_brake_composites_modified_by_in_situ_grown_carbon_nanofibers). Acesso em: 05 jun. 2020.

MARTINS, J. C. A. *et al.* Estudo cinético da cristalização dinâmica de um poliéster líquido-cristalino termotrópico com espaçadores flexíveis na cadeia principal. **Polímeros**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 2, p. 76–80, 1998. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010414281998000200011&lang=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010414281998000200011&lang=pt) %0Ahttp://www.scielo.br/pdf/po/v8n2/8321.pdf. Acesso em: 02 jun. 2020.

MEN, X. H. *et al.* Functionalization of carbon nanotubes to improve the tribological properties of poly (furfuryl alcohol) composite coatings. **Composites Science and Technology**, Beijing, v. 68, n. 3–4, p. 1042–1049, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353807002813>. Acesso em: 17 fev. 2020.

MIN, C. *et al.* Unique synergistic effects of graphene oxide and carbon nanotube hybrids on the tribological properties of polyimide nanocomposites. **Tribology International**, Zhenjiang, v. 117, p. 217–224, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.09.006>. Acesso em: 13 mar. 2020.

MONTEIRO, S. N. *et al.* Efeito da interface fibra/matriz sobre a resistência de compósitos poliméricos reforçados com fibras de coco. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v.11, n.4, p. 395-402, 2006. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762006000400005&script=sci\\_abstract&tlng=pt#:~:text=Os%20resultados%20revelaram%20uma%20tens%C3%A3o,facilita%20a%20impregna%C3%A7%C3%A3o%20pela%20resina](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762006000400005&script=sci_abstract&tlng=pt#:~:text=Os%20resultados%20revelaram%20uma%20tens%C3%A3o,facilita%20a%20impregna%C3%A7%C3%A3o%20pela%20resina). Acesso em: 24 ago. 2020.

PALACIOS-AGUILAR, E. *et al.* Comparing the elasticity of the melt and electrical conductivity of the solid of PP-HDPE copolymer CNT composites obtained by direct compounding versus dilution of a PP masterbatch. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, Nuevo Leon, p.1-11, 2020. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/1045389X20969836>. Acesso em: 07 nov. 2020

PAULA, P. G. **Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacases, 2011.

PATTERSON, W.; FORCE, A. The halpin-tsai equations: a review. **Polymer Engineering And Science**, Missouri, v. 16, n. 5, 1976. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760160512>. Acesso: 18 jun. 2020.

PATTI, A. *et al.* Flexural properties of multi-wall carbon nanotube/polypropylene composites: Experimental investigation and nonlocal modeling. **Composite Structures**, Naples, v. 131, p. 282–289, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.05.002>. Acesso em: 27 jun. 2020.

PETROVA, I. *et al.* Applied study on mechanics of nanocomposites with carbon nanofillers. **Journal of Theoretical and Applied Mechanics**, Sofia, v. 43, n. 3, p. 67–76, 2013. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/259214098\\_Applied\\_Study\\_on\\_Mechanics\\_of\\_Nanocomposites\\_with\\_Carbon\\_Nanofillers?enrichId=rgreq9ac4ce1b8c64d5c4c8c00d7ac1b3fdf2XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI1OTIxNDA5ODtBUzoxMDM0MzQ4Nzk1MDQzODRAMTQwMTY3MjIwNTg5Ng%3D%3D&el=1\\_x\\_3&\\_esc=publicationCoverPdf](https://www.researchgate.net/publication/259214098_Applied_Study_on_Mechanics_of_Nanocomposites_with_Carbon_Nanofillers?enrichId=rgreq9ac4ce1b8c64d5c4c8c00d7ac1b3fdf2XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI1OTIxNDA5ODtBUzoxMDM0MzQ4Nzk1MDQzODRAMTQwMTY3MjIwNTg5Ng%3D%3D&el=1_x_3&_esc=publicationCoverPdf). Acesso em: 04 jun. 2020.

POITRIMOLT, M. **Étude du comportement mécanique et tribologique des disques de frein en Carbone/Carbone pour des applications aéronautiques**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Université de Toulouse, Toulouse/França, 2018. Disponível em: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01900394/>. Acesso em: 25 mar. 2020.

POLICANDRIOTES, T.; FILIP, P. Effects of selected nanoadditives on the friction and wear performance of carbon-carbon aircraft brake composites. **Wear**, Carbondale, v. 271, n. 9–10, p. 2280–2289, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.093>. Acesso em: 14 jun. 2020.

QIANMING, G. *et al.* Tribology properties of carbon nanotube-reinforced composites. **Tribology and Interface Engineering Series**, v. 55, p.245-267, 2008. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1572-3364\(08\)55010-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1572-3364(08)55010-5). Acesso em: 27 ago. 2020.

REZENDE, M. C. Fractografia de compósitos estruturais. **Polímeros**, São José dos Campos, v. 17, n. 3, p. 65–71, 2007. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282014000100011&script=sci\\_abstract&tlng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282014000100011&script=sci_abstract&tlng=pt). Acesso em: 03 maio 2020.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros**, São José dos Campos, v. 10, n. 2, p. e4–e10, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/po/v10n2/3106.pdf>. Acesso em: 26 abr. 2020.

SCHMIDT, G.; MALWITZ, M. M. Properties of polymer-nanoparticle composites. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, Baton Rouge, v. 8, n. 1, p. 103–108, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359029403000086>. Acesso em: 14 jul. 2020.

SHEN, X. J. *et al.* Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content. **Polymer**, Beijing, v. 54, n. 3, p. 1234–1242, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386112011263?via%3Dihub>. Acesso em: 15 ago. 2020.

SIDEL, S. M. I *et al.* Expoente de Avrami pela equação de JMAK para método não-isotérmico de análise térmica. **Journal of Experimental and Techniques Instrumentation**, Palmas, v. 1, n. 2, p. 1–14, 2018. Disponível em: <https://periodicos.ufms.br/index.php/JETI/article/view/5566>. Acesso em: 14 jun. 2020.

VAISMAN, L. *et al.* The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, Jerusalem, v. 128–130, n. 21, p. 37–46, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0001868606002065>. Acesso em: 23 maio 2020.

WU, P. *et al.* Contribution of oriented structure and rigid nanofillers to mechanical enhancement of die-drawn PP/MWCNT composites. **Polymer Testing**, Chengdu, v. 81, p. 106–165, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106165>. Acesso em 12 fev. 2020.

XU, X. *et al.* Tribological behavior of three-dimensional needled carbon/silicon carbide and carbon/carbon brake pair. **Tribology International**, Shaanxi, v. 77, p. 7–14, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2014.04.008>. Acesso em: 27 jul. 2020.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *quo vadis?* **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. Disponível em: [http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=6593&nomeArquivo=AR20160552.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6593&nomeArquivo=AR20160552.pdf). Acesso em: 05 mar. 2020.

ZHANG, W. *et al.* Anti-friction, wear-proof and self-lubrication application of carbon nanotubes. **Reviews on Advanced Materials Science**, Dalian, v. 36, p. 74–87, 2016. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/286070100\\_Anti-friction\\_wear-proof\\_and\\_self-lubrication\\_application\\_of\\_carbon\\_nanotubes](https://www.researchgate.net/publication/286070100_Anti-friction_wear-proof_and_self-lubrication_application_of_carbon_nanotubes). Acesso em: 15 abr. 2020.

ZHANG, H. *et al.* Impact behaviour of polypropylene filled with multi-walled carbon nanotubes. **European Polymer Journal**, Beijing, v.43, n.3, p.3197-3207, 2007. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/222968997\\_Impact\\_behaviour\\_of\\_polypropylene\\_filled\\_with\\_multi-walled\\_carbon\\_nanotubes](https://www.researchgate.net/publication/222968997_Impact_behaviour_of_polypropylene_filled_with_multi-walled_carbon_nanotubes). Acesso em: 28 set. 2020.