

NANOTUBOS DE CARBONO APLICADOS COMO CARGA EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: UMA REVISÃO

Carbon nanotube applied as filler in polymer nanocomposites: a review

Kaio A. B. Pereira^{1*} e Luis C. Mendes¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Brasil

*Autor para correspondência: kaio.brayner@gmail.com

Recebido em: 18/03/2019, Aceito em: 07/06/2019, Publicado em: 23/07/2019.
DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2019.v11.p.38-54>.

RESUMO

As melhorias das propriedades dos materiais estão relacionadas diretamente com a estrutura. Dependendo da aplicação de interesse, diversas estratégias podem ser utilizadas para aprimorar seu desempenho. Através do efeito sinérgico de materiais com similares ou diferentes naturezas químicas pode ser possível aprimorar as propriedades mecânicas ou ainda conceber uma nova propriedade. Neste contexto, os nanotubos de carbono (CNTs), devido às características mecânicas, térmicas e elétricas, têm sido adicionados como carga aos polímeros visando melhorar ou ainda agregar uma nova característica. Entretanto, é necessário que haja uma interação mais íntima entre o polímero e a carga de modo que o desempenho diferenciado seja alcançado. Neste levantamento bibliográfico, estão sendo considerados artigos científicos relacionados à preparação de nanocompósitos poliméricos contendo CNTs como carga. São abordadas metodologias de preparação através de mistura no estado fundido, *in situ* e em solução, além de funcionalizações químicas na superfície da carga. As publicações citadas relacionam os nanotubos com diferentes matrizes poliméricas, obtendo propriedades particulares, de acordo com o interesse de cada autor.

Palavras-chave: Materiais poliméricos, nanocompósitos, nanotubos de carbono.

ABSTRACT

Improvements in the properties of the materials are directly related to the structure. Depending on the application of interest, several strategies can be used to improve performance. Through the synergistic effect of materials with similar or different chemical natures it may be possible to improve the mechanical properties or even design a new property. In this context, carbon nanotubes (CNTs), due to the mechanical, thermal and electrical characteristics, have been added as filler to the polymers in order to improve or even add a new characteristic. However, there needs to be a more intimate interaction between the polymer and the filler so that differentiated performance is achieved. In this bibliographic review, scientific papers related to the preparation of polymeric nanocomposites containing CNTs as filler are being considered. Preparation methodologies are discussed by mixing in the molten state, *in situ* and in solution, as well as chemical functionalisations on the filler surface. The cited publications relate the nanotubes with different polymer matrices, obtaining particular properties, according to the interest of each author.

Keywords: Polymeric materials, nanocomposites, carbon nanotube.

1. INTRODUÇÃO

É necessário entender a relação entre a estrutura e as propriedades dos materiais para que se consiga empreender e continuar sua evolução. Assim, as melhorias nas propriedades, de acordo com o interesse, estão relacionadas a esta premissa (ESBATI; IRANI, 2018). Diversas estratégias podem ser traçadas para melhorar o desempenho de determinado material. Um exemplo é a combinação de dois ou mais materiais, de natureza química similar ou não (MITTAL *et al.*, 2014).

Os nanotubos de carbono possuem propriedades específicas e relevantes. Quando combinados a polímeros podem formar nanocompósitos poliméricos. De acordo com a matriz polimérica e a propriedade fornecida pelo CNT, podem ser utilizados em diversas áreas como engenharia e medicina, dentre outras. O sinergismo desta combinação pode proporcionar melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas e na morfologia do polímero (FRAGOULI *et al.*, 2014; IMTIAZ *et al.*, 2018).

Em compósitos e nanocompósitos, as propriedades dependem dos arranjos atômicos, do diâmetro, do comprimento, da morfologia da superfície, da dispersão e da interação da carga com a matriz polimérica. Várias rotas de preparo podem ser adotadas, tais como: mistura em solução, polimerização *in situ* e mistura por fusão (MITTAL *et al.*, 2014).

A interação entre os componentes melhora a dispersão dos nanotubos, evitando a formação de aglomerados que seriam prejudiciais para algumas propriedades (LIU *et al.*, 2009). Assim, a distribuição das nanopartículas desempenha um papel fundamental no comportamento físico-mecânico do sistema híbrido (ROSTAMI *et al.*, 2015; DU *et al.*, 2007).

O desempenho também é fortemente controlado pela interface entre o CNT e a matriz polimérica. Para se alcançar uma boa dispersão, manutenção da interação e adesão entre a matriz e carga, modificações no polímero ou na carga podem ser realizadas (FRAGOULI *et al.*, 2014; KUNDALWAL; MEGUID, 2015).

O aumento da compatibilidade entre os nanotubos com uma matriz polimérica pode ser atingida através da funcionalização química adequada. Esta melhoria é associada a modificações nas ligações covalentes da superfície do CNT ou procedente de interações não covalente (físicas). Cada tipo de modificação conduz a características específicas, aumentam a afinidade, melhoram a interação com a matriz polimérica ou até mesmo conduzem a novas propriedades (LIU *et al.*, 2009; KHAN *et al.*, 2015; CHEN; YAN, 2017).

2. Nanotubos de carbono

Estruturas de carbono, especialmente os nanotubos de carbono, desde a caracterização detalhada em 1991 por Lijima (LIJIMA, 1991), passaram a atrair atenção de diversos pesquisadores devido às propriedades únicas. Apresentam um papel promissor devido às suas propriedades estruturais e funcionais, como alta rigidez, alta resistência térmica e mecânica, excelente condutividade elétrica, dentre outras (JIANG *et al.*, 2014). Estes materiais tem altíssimo valor em campos da ciência e tecnologia de materiais como a nanotecnologia (DU *et al.*, 2007).

Os nanotubos de carbono são definidos como cilindros estruturalmente compostos por planos de grafite, enrolados, com diâmetro em escala nanométrica. Estes materiais podem ser obtidos através do rolamento de folhas de grafeno sobre uma estrutura tubular, podendo ser classificados de diferentes formas, de acordo com o número de camadas (KIM *et al.*, 2010).

Basicamente, dois tipos têm sido citados: os nanotubos de camada única (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNTs) e de múltiplas camadas (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs), conforme representado na Figura 1. O SWCNT consiste em uma única camada de grafeno enrolado em forma de cilindro com diâmetro na faixa de 0,5-1,5 nm. Por outro lado, MWCNT é definido por duas ou mais conchas cilíndricas concêntricas de camadas de grafeno, de forma coaxial, que estão dispostas em torno de um núcleo central, apresentando interações do tipo van der Waals entre as camadas adjacentes. O número de camadas define o tamanho do MWCNT (MENSAH *et al.*, 2015).

Embora similares em composição química, os CNTs são altamente isotrópicos. Essa topologia os distingue de outras estruturas de carbono e lhes fornece propriedades únicas (RAHMAT; HUBERT, 2011). Suas propriedades dependem dos arranjos atômicos, do diâmetro, do comprimento e da morfologia da superfície. Além disso, a simetria do arranjo de átomos afeta fortemente suas propriedades mecânicas e elétricas (YU, 2004).

Até o momento, as tecnologias - arco elétrico, ablação por laser e deposição de vapor químico – são as mais importantes para produzir CNTs. A maioria desses processos ocorre sob vácuo (VOLDER *et al.*, 2013). A síntese controlada destes materiais abre oportunidades interessantes na nanociência e nanotecnologia, incluindo dispositivos elétricos, mecânicos e eletromecânicos, e sensores moleculares (LIU; CHENG, 2013).

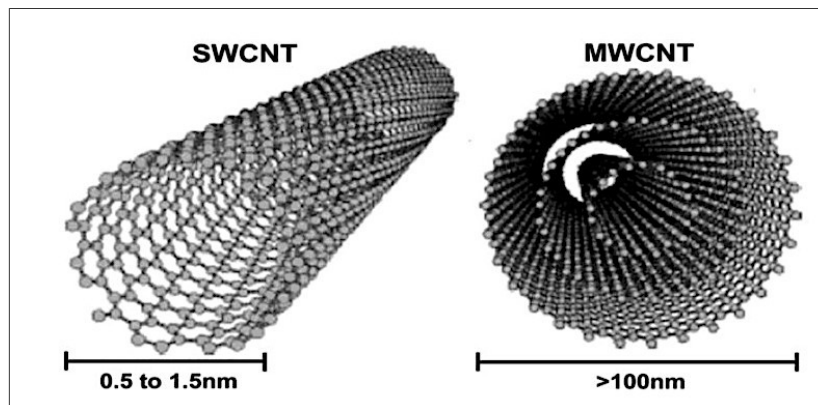


Figura 1. Representação esquemática do SWCNT e MWCNT. Fonte: Adaptado de MENSAH *et al.*, 2015.

A tecnologia de produção de CNT por arco elétrico é a mais antiga, simples, eficiente e de fácil reprodução. No processo de produção, uma descarga elétrica é gerada entre dois eletrodos de grafite, sob atmosfera inerte, em uma câmara com pressão constante (Figura 2). O anodo é aproximado ao catodo, criando uma corrente que gera um plasma entre ambos. A temperatura ultrapassa 4000 °C, sendo o carbono do anodo sublimado e depositado no catodo. A etapa de purificação é feita pela gaseificação com oxigênio ou dióxido de carbono. Em presença de catalisador é possível produzir SWCNTs, enquanto o processo sem catalisador gera MWCNTs (RAFIQUE; IQBAL, 2011; SHARMA *et al.*, 2015).

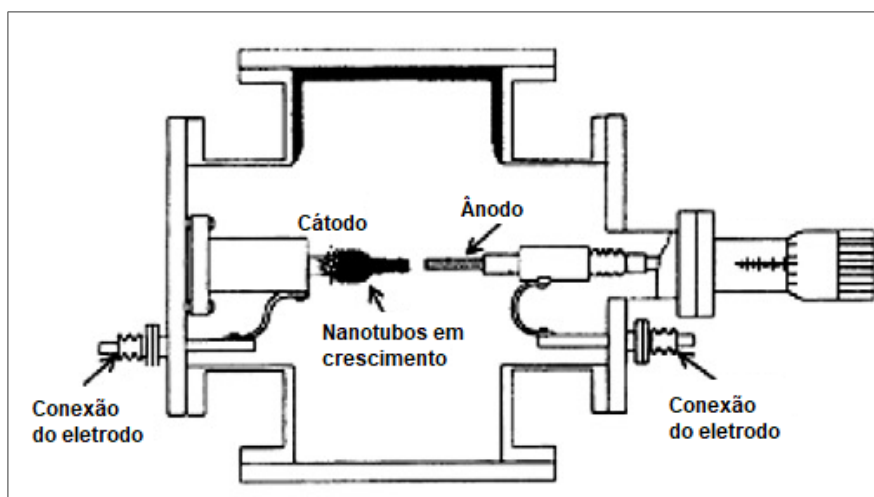


Figura 2. Representação esquemática de obtenção de CNTs pela tecnologia de arco elétrico. Fonte: Adaptado de PARADISE; GOSWAMI, 2007.

Embora possam ser obtidos tanto o SWCNTs quanto o MWCNTs, a tecnologia de ablação a laser permite obter o SWCNT com melhor qualidade e pureza. Neste processo (Figura 3), um fragmento de grafite é sublimado pela incidência de um feixe de laser, em torno de 1200 °C, sob atmosfera inerte. Em seguida, é sublimado por resfriamento ao contato com as paredes do reator de quartzo. Similar ao processo de arco elétrico, a ablação a laser necessita de uma etapa de purificação (PARADISE; GOSWAMI, 2007).

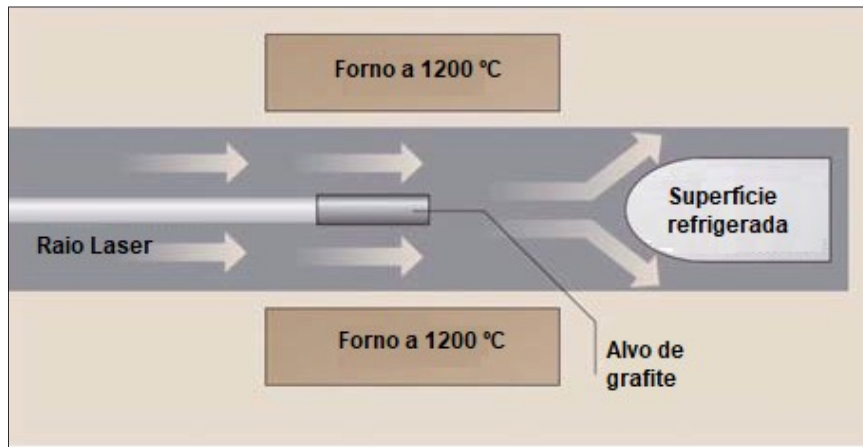


Figura 3. Representação esquemática de obtenção de CNTs pela tecnologia de ablação a laser. Fonte: Adaptado de RAFIQUE; IQBAL, 2011.

Outra tecnologia de importância industrial na produção de CNTs está relacionada à decomposição de vapor químico. Envolve a decomposição de uma mistura de hidrocarbonetos (metano, etileno e acetileno), em presença de catalisador, baseados em metais do tipo ferro, níquel ou cobalto. A mistura de gases é direcionada no reator, entre 700-900°C, sob pressão atmosférica, na presença de um gás inerte (Figura 4). Devido à baixa solubilidade do carbono nos catalisadores metálicos, ocorre a sua precipitação e crescimento da estrutura dos nanotubos. Através desta tecnologia, é possível controlar o crescimento dos CNTs sobre o substrato, em diferentes direções. Pela escolha do catalisador é possível definir a obtenção de SWCNTs ou MWCNTs (BADDOUR; BRIENS, 2005; RAFIQUE; IQBAL, 2011).

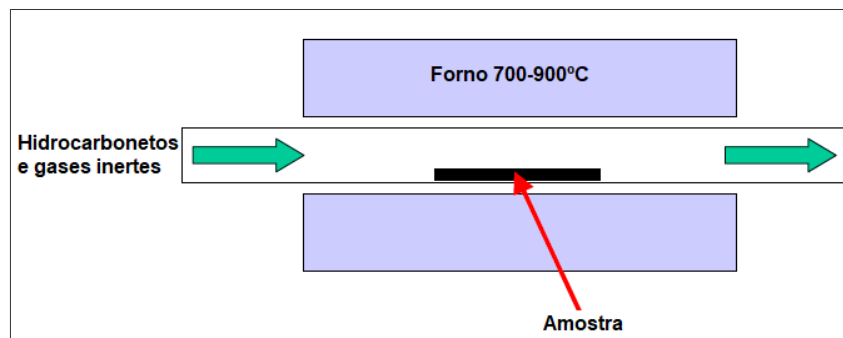


Figura 4. Representação esquemática de obtenção de CNTs pela tecnologia de decomposição de vapor químico. Fonte: Adaptado de BADDOUR; BRIENS, 2005.

3. Compostos e Nanocompósitos

Isoladamente, alguns materiais não conseguem atingir o desempenho desejado em determinadas aplicações tecnológicas. Assim, muitas das tecnologias atuais buscam combinações entre materiais de naturezas diferentes, visando obter um novo material com propriedades melhoradas em relação aos precursores, ou ainda, dar ênfase a alguma nova característica. Neste contexto, combinações de ligas metálicas, cerâmicas e polímeros com outros materiais tem sido estudadas.

Um compósito polimérico é compreendido como um sistema heterogêneo formado por pelo menos duas fases. Em geral, os constituintes não são solúveis, mantendo as suas características individuais. O material resultante apresenta a combinação das propriedades dos precursores. Há um componente de reforço – fase descontínua - e um componente aglutinante – fase contínua. A fase descontínua concede ação de reforço ao compósito, geralmente são empregados fibras ou partículas que auxiliam na transferência de carga, enquanto a fase contínua atua como aglutinante da outra fase e dissipa a energia do sistema quando solicitado mecanicamente (IMTIAZ *et al.*, 2018).

Nanocompósito polimérico representa a combinação de uma matriz polimérica com uma grande variedade de cargas, orgânicas ou inorgânicas, em que pelo menos uma das dimensões é nanométrica (MITTAL *et al.*, 2014).

O elemento de reforço deve ter alta resistência e rigidez associado à baixa deformação. Pode ser constituído por fibras, arranjadas de maneira aleatória ou com algum nível de organização. Comumente, fibras orgânicas – fibra de carbono ou poliamida aromática – ou inorgânicas – fibra de vidro, metálicas ou cerâmicas – têm sido empregadas. Materiais pulverizados, tais como sílica e negro de fumo, têm sido aplicados como carga de reforço. No caso de nanocompósitos, materiais lamelares – filossilicatos e hidróxidos duplos –, particulados – óxidos inorgânicos e também grafeno, nanotubos de carbono, dentre outros, têm sido investigados (IMTIAZ *et al.*, 2018; FRAGOULI *et al.*, 2014; ASSALI *et al.*, 2010).

Devido ao seu tamanho nanométrico, a nanocarga possui área superficial muito elevada quando comparada a qualquer microcarga. Assim, por ter maior contato com a matriz, confere melhorias com a utilização de teores inferiores às cargas convencionais. A melhoria de desempenho está associada à carga, sua estabilização, dispersão e distribuição, além da interação entre a matriz e a nanocarga. A aglomeração da nanocarga deve ser evitada, pois proporciona prejuízo às propriedades (LIU *et al.*, 2009).

Deve ser enfatizado que a região interfacial tem um papel importante no desempenho do material. A interação polímero/nanocarga pode ser aumentada através da modificação química da nanocarga ou ainda pela adição de agente de compatibilização (FREITAS *et al.*, 2017; BRANDÃO *et al.*, 2006; MENDES *et al.*, 2012; MARIANO *et al.*, 2017).

Freitas e colaboradores (2017) estudaram o efeito de fosfato de zircônio (ZrP) e modificado com octadecilamina (ZrPOct) na mobilidade molecular, cristalografia e propriedades termo-mecânicas da poliamida-6 (PA-6). Os autores observaram por resultados de análise dinâmico-mecânica mudanças na subtransição (abaixo de 0°C) e na temperatura de transição vítrea (T_g) ao comparar os compósitos com a matriz polimérica. Ambas transições se deslocaram para temperaturas mais baixas.

O efeito da nanocarga de óxido de zinco (ZnO), com e sem modificação superficial, nas propriedades de barreira à radiação ultravioleta de compósitos poliméricos à base de matrizes de policarbonato (PC) e poli(tereftalato de etileno) reciclados foi investigado por Pires e colaboradores (2016). Os autores inferiram indiretamente que a carga teve efeito positivo de barreira à ação da luz ultravioleta. Embora todas as misturas tenham sofrido degradação, a perda foi menor para as misturas contendo a carga (PIRES *et al.*, 2016).

3.1 Preparação de nanocompósitos com CNTs

Devido à elevada área superficial, flexibilidade estrutural, propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas, os nanotubos de carbono estão sendo investigados como nanocargas na obtenção de nanocompósitos poliméricos de baixa densidade e alta performance, tanto na indústria quanto na área acadêmica (LIU *et al.*, 2017). Embora estejam disponíveis com diâmetros e comprimentos variados, ainda encontram limitações para aplicação industrial, considerando o custo elevado em relação ao polímero (RIBEIRO *et al.*, 2017). De acordo com Nowack e colaboradores (2013), à medida que o custo da produção industrial seja reduzido, os CNTs serão capazes de ultrapassar a fibra de carbono e se tornarem um dos principais aditivos para fabricação de compósitos poliméricos.

Segundo Chen e colaboradores (2017), no preparo de nanocompósitos contendo CNTs, existem alguns desafios técnicos que precisam ser superados. Embora aumente a sua capacidade de dispersão no nanocompósito, a energia empregada na dispersão dos nanotubos tende a seccioná-los em segmentos menores. Isto é um fator limitante do processo, pois conduz à diminuição da razão de aspecto, representando queda no desempenho do nanocompósito.

Os CNTs apresentam tendência a formar aglomerados devido às interações intermoleculares de van der Waals e ao seu tamanho nanométrico. Assim, é necessário suplantar a tendência de aglomeração carga/carga através da modificação da interface da nanocarga/polímero, aumentando a dispersão da carga na matriz polimérica (THOMAS *et al.*, 2012). Para Fragouli e colaboradores (2014), a dispersão do CNT na matriz polimérica pode ser melhorada através do uso de surfactantes ou ainda da modificação química da superfície.

O desempenho de nanocompósitos poliméricos contendo CNT é criticamente controlado pela interface CNT/matriz polimérica, mesmo considerando que interações ocorram a nível de escala nanométrica, as propriedades macroscópicas são afetadas pelas interações entre polímero e carga (KUNDALWAL; MEGUID, 2015).

As técnicas de polimerização *in situ*, mistura por solução ou no estado fundido são tradicionalmente empregadas na preparação de nanocompósitos (MITTAL *et al.*, 2014). De acordo com Araújo e colaboradores (2014), a técnica de polimerização *in situ* tende a alcançar a dispersão mais eficiente das nanopartículas gerando nanocompósitos com destacadas propriedades mecânicas e térmicas.

A seguir, serão relatados artigos relacionados a nanocompósitos poliméricos contendo CNTs, discriminados segundo as técnicas comumente utilizadas.

3.1.1 Preparação de nanocompósitos por mistura fundida

A técnica de preparação de nanocompósitos por fusão no estado fundido é versátil, pois apresenta menor custo e é ambientalmente mais correta quando comparada à técnica em solução.

Al-Saleh e colaboradores (2016) promoveram a incorporação de CNTs em copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), obtendo nanocompósito com elevada condutividade elétrica ($\sim 10^4$ S/cm). A avaliação morfológica mostrou boa dispersão da carga na matriz, enquanto a mecânica indicou o aumento de 72% na resistência à tração e 107% no módulo de *Young* para os nanocompósitos com 10% de carga.

De acordo com a investigação de Mosnáková e co-autores (2014), a presença de nanotubos de carbono de múltipla camada em matriz polimérica de poli(metacrilato de metila) (PMMA), resultaram no aumento da condutividade elétrica de acordo com o teor de carga presente no nanocompósito.

Considerando que a propriedade elétrica de um nanocompósito está diretamente relacionada à dispersão dos CNTs na matriz polimérica, Hoseini e colaboradores (2017) investigaram o efeito das interações do polímero/CNT a nível molecular na dispersão da carga e as consequências nas propriedades elétricas do nanocompósito. Relataram o efeito contrário entre a dispersão e a propriedade elétrica. A maior interação entre polímero e matriz acarretou melhoria na dispersão da nanocarga, porém afetou negativamente a condução elétrica, uma vez que a carga foi encapsulada pelo polímero. Por outro lado, menor interação entre o polímero e a matriz permitiu que os CNTs formassem uma rede condutora contínua, conferindo melhor propriedade elétrica.

Através da mistura por fusão de nanotubos de carbono funcionalizados com grupamentos hidroxila (MWCNTs-OH) em matriz de poliuretano termoplástico (*thermoplastic polyurethane, TPU*), foi estudada a influência da dispersão dos CNTs nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas dos nanocompósitos. A funcionalização dos CNTs proporcionou dispersão uniforme na matriz de TPU. Os autores observaram o aumento das propriedades proporcionalmente ao acréscimo do teor de carga. Justificaram as melhorias nas propriedades à intensa adesão interfacial entre a carga modificada e a matriz polimérica (BARICK; TRIPATHY, 2011).

Araújo e colaboradores (2014) estudaram o efeito de concentrados contendo MWCNTs (*masterbatch*), obtidos por mistura fundida e por polimerização de polipropileno (PP) *in situ*, nas propriedades de nanocompósitos de PP/MWCNTs, produzidos por extrusão. Foi relatado que, mesmo em baixos teores de CNTs (0,1 e 0,3% em massa), ocorreu o aumento dos módulos de armazenamento e de perda. Também destacaram o aumento da estabilidade térmica, temperatura de cristalização (T_c) e do grau de cristalinidade (X_c). Sugeriram a utilização do CNT como agente nucleante. Os autores também concluíram que o concentrado produzido *in situ* forneceu melhor resultado quando comparado ao preparado pela mistura por fusão.

Sui e colaboradores (2017) avaliaram a influência da velocidade de rotação do parafuso de extrusora dupla rosca na dispersão de MWCNTs, em uma matriz de copolímero em bloco. Os autores observaram que a variação da rotação afetava a propriedade mecânica, onde houve um aumento progressivo da tensão e do alongamento em função do aumento da rotação até 500 rpm. Em rotação superior foi detectado um decréscimo. Os autores inferiram que houve uma velocidade onde a dispersão do CNT foi maximizada. Utilizando 1000 rpm, ocorreu a fragmentação da carga em partículas com menor comprimento e como consequência houve a queda das propriedades mecânicas.

Fibra polimérica à base nanocompósito constituído de polietileno linear de ultra alta massa molar (UHMWPE), poliamida-6 (PA-6) e nanotubos de carbono (UHMWPE/PA-6/SWCNT, 78/20/2, massa %) foi estudada por Khan e colaboradores (2014). Foram registrados aumentos significativos na resistência à tração (103%), no módulo de elasticidade (219%), na tensão de ruptura (108%), na tenacidade (441%) e na energia elástica (88%). Também relataram crescimentos na cristalinidade, na taxa de cristalização e no tamanho do cristalito, atribuídos à presença do SWCNT. Segundo os autores, os nanotubos estavam recobertos e compactados pelos cristais dos polímeros tornando possível a transferência de tensão para os nanotubos.

A avaliação de propriedade reológica, elétrica e mecânica de mistura de policarbonato e copolímero de acrilonitrila/butadieno/estireno (PC/ABS, 75/25 massa %) em presença de nanotubos de carbono de múltiplas camadas foi conduzida por Rostami e colaboradores (2015). Os autores relataram que houve um aumento do módulo de armazenamento e da viscosidade complexa com o teor de MWCNTs. Explicaram que deve ter havido a formação de redes físicas tridimensionais entre partícula-partícula e/ou partícula-matriz. Informaram também que com adição de apenas 0,5% de carga ocorreu o aumento da resistividade volumétrica do nanocompósito devido à ocorrência de uma estrutura interconectada entre a nanocarga e a matriz polimérica.

3.1.2 Preparação de nanocompósitos *in situ*

A técnica de preparação de nanocompósitos *in situ* é menos difundida nos trabalhos acadêmicos quando comparada à mistura por fusão.

Sun e colaboradores (2017) prepararam nanocompósitos à base de poliimida e nanotubos de carbono (PI/MWCNTs) *in situ* durante a polimerização da imida e também por mistura em solução. Visando melhorar a dispersão da carga pelo ancoramento de grupamentos hidroxilas e ácidos carboxílicos na superfície da carga, os autores realizaram tratamento da carga com mistura sulfonítrica (H_2SO_4/HNO_3 3:1). Através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), os autores relataram que a funcionalização fragmentou a carga, ocasionando melhoria na dispersão na matriz polimérica. Além disso, ao comparar as técnicas empregadas e baseados nos resultados da avaliação da permeação a gases, consideraram que a polimerização *in situ* apresentou superior adesão interfacial.

A condutividade térmica de um nanocompósito é fortemente influenciada pela estruturação da rede de CNT na matriz do polímero. Pircheraghi e colaboradores (2016) estudaram a influência de banho ultrassônico, com diferentes tempos de agitação, na formação de rede condutora e na condutividade térmica de nanocompósitos de poliuretano/CNT. O CNT foi disperso em poli(tetrametileno glicol) por meio de um banho ultrassônico, em diferentes tempos de agitação, seguido da polimerização *in situ* do PU. Segundo os autores, foi observado aumento de até 99,7% para tempos médios de sonicação, sendo a rede de CNT constituída por grandes agregados de pequenos feixes de CNT. Os autores concluíram que é possível controlar a estrutura da rede de CNT através da otimização da dispersão.

3.1.3 Preparação de nanocompósitos em solução

A técnica de preparação de nanocompósitos em solução é bastante empregada em trabalhos acadêmicos, porém proporcionalmente menor quando comparada à mistura por fusão.

Através da técnica em solução, Das e colaboradores (2017) prepararam filmes de nanocompósitos à base de poli(álcool vinílico) (PVAL) com variado teor (5-10%) de nanotubos de carbono. As propriedades elétricas aumentaram com a incorporação dos CNTs, sendo atribuída à formação de caminhos condutores. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi deslocada para valores mais elevados conforme o teor de CNT. Também foi destacado que a estabilidade térmica foi mais elevada no filme contendo 10% de CNT. Como justificativa, os autores mencionaram haver interações entre o PVAL, a carga e as moléculas de água nos filmes. As fotografias ópticas mostraram que a morfologia da superfície variou conforme o aumento do teor de CNTs. O filme de PVAL apresentou superfície menos rugosa quando comparado aqueles contendo CNTs.

Visando à aplicação em próteses dentárias, Mirza e colaboradores (2017) investigaram a interferência da incorporação de SWCNTs e MWCNTs em poli(metacrilado de metila) (PMMA). Para ambos os tipos de CNTs foram observadas melhorias na dureza, no módulo elástico e na resistência mecânica. Segundo os autores, estes ensaios associados aos térmicos e reológicos mostraram que o nanocompósito PMMA/CNT tem elevado potencial em aplicações dentárias.

3.2 Funcionalização dos nanotubos de carbono

Nesta seção serão relatados artigos relacionados à funcionalização de CNTs, visando à compatibilização e ao aumento de sua dispersão na matriz polimérica.

As demandas por materiais estruturais funcionalmente classificados para melhor desempenho tem aumentado nos últimos anos. Assim, a funcionalização dos CNTs tem possibilitado a obtenção de novos nanocompósitos com características especiais (ANSARI; HASSANZADEH-AGHDAM, 2016).

Diversos autores tem relatado que o desempenho de um nanocompósito está relacionado à dispersão da carga na matriz e também às interações interfaciais dos componentes. Em particular, a interação entre o CNTs e a matriz polimérica ocorre através de forças intermoleculares do tipo van der Waals, incapazes de produzir uma transferência de carga eficiente com o polímero. Deste modo, o desenvolvimento de métodos para modificar as propriedades da superfície é de grande importância. Estes métodos podem ser divididos em físicos e funcionalização química, baseados nas interações entre as moléculas ativas e os nanotubos (CHEN; YAN, 2017; ANSARI; HASSANZADEH-AGHDAM, 2016; LIU *et al.*, 2009; KHAN *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2012; BOTELHO *et al.*, 2013).

A funcionalização dos CNTs pode ser conduzida através de ataque químico às ligações carbono-carbono na superfície dos nanotubos (CHA *et al.*, 2016). Neste caso, o método mais utilizado é a oxidação que resulta na formação de grupamentos ácidos. Durante o processo, os CNTs são deixados sob refluxo em mistura de ácidos inorgânicos (H_2SO_4/HNO_3), em banhos de ultrassom. Assim, é possível, por exemplo, obter a estabilização dos CNTs em solventes orgânicos polares e também em água (BIKIARIS *et al.*, 2008). A representação esquemática deste tipo de funcionalização está mostrada na Figura 5. No entanto, existem algumas desvantagens neste tipo de funcionalização. A utilização de ácidos concentrados associada à alta potência do ultrassom pode acarretar defeitos na superfície dos nanotubos. Com isso, as estruturas de grafeno são fragmentadas prejudicando, principalmente, as propriedades térmicas e mecânicas (MA *et al.*, 2010).

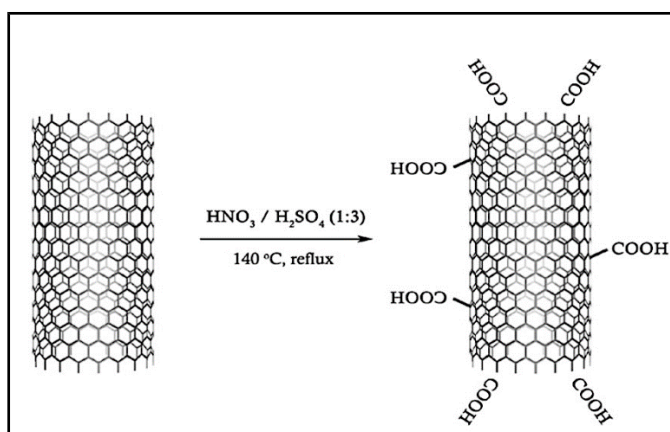


Figura 5. Representação esquemática da funcionalização ácida de CNTs. Fonte: Adaptado de BIKIARIS *et al.*, 2008.

O processo de funcionalização não covalente é um método alternativo que envolve interações entre moléculas de polímero e a superfície dos CNTs. O enxerto não covalente com polímeros pode ocorrer através de diferentes tipos de interações fracas entre o polímero e a rede hibridizada de carbonos sp^2 dos nanotubos, que levam ao envolvimento do polímero em torno dos CNTs para formar complexos moleculares, conforme mostrado na Figura 6 (RIBEIRO *et al.*, 2017).

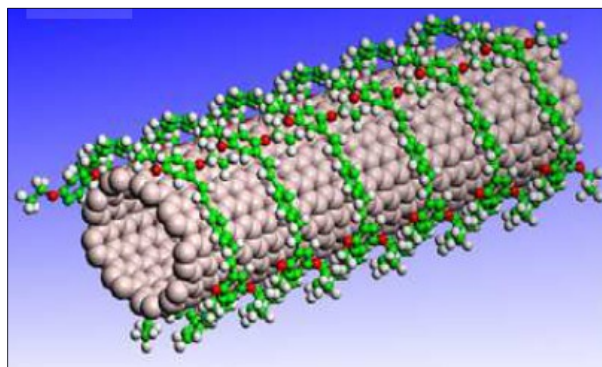


Figura 6. Ilustração esquemática da funcionalização não covalente. Fonte: Adaptado de RIBEIRO *et al.*, 2017.

Segundo Bilalis e colaboradores (2014), a funcionalização covalente fragmenta os nanotubos enquanto a não covalente é um método efetivo para dispersão em solventes aquosos e não aquosos sem danificar a estrutura, preservando as propriedades intrínsecas da carga nanométrica. No entanto, pode haver um decréscimo na eficiência da transferência de carga, pois as interações entre as moléculas do envoltório e a superfície podem ser relativamente fracas (SPITALSKY *et al.*, 2010).

Nanocompósitos à base de poliestireno (PS) com CNT modificado com ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) foram obtidos *in situ* durante a polimerização de estireno, em emulsão. Foram avaliados os efeitos de diferentes teores de carga e de um agente de transferência de cadeia. Os autores relataram o aumento das propriedades elétricas com o teor de CNT nos nanocompósitos, sem agente transferência de cadeia. Entretanto, os autores mencionaram que além de influenciar na dimensão da massa molecular, o agente de transferência diminuiu drasticamente as propriedades dos nanocompósitos. Explicaram que devido ao menor tamanho das cadeias do polímero, a formação de aglomerados era favorecida. Estes recobriram as partículas de CNT prejudicando a formação de uma rede condutora (KHAN *et al.*, 2015).

Visando investigar o efeito da funcionalização de nanotubos de carbono na dispersão em matriz de polímero, Wu e co-autores (2017) prepararam filmes de nanocompósitos à base de polieterimida (PEI) contendo CNT modificado com ácido carboxílico. Os autores revelaram que a modificação química aumentou o número de defeitos na superfície dos nanotubos. Além disso, a modificação na polaridade tornou o CNT mais compatível com grupamentos polares do tipo $-OH$, $-C=O$ e $-C-O$. O nanocompósito n-MWCNTs/PEI preparado com o CNT original, apresentou dificuldade na dispersão, pois ocorreu a formação de aglomerados. O CNT modificado (a-MWCNTs) mostrou dispersão homogênea e também maior adesão com a matriz polimérica.

As propriedades viscoelásticas e a temperatura de transição vítrea de nanocompósitos à base de resina epoxídica e nanotubos de carbono de camadas múltiplas (epoxi/MWCNTs) foram estudadas por Montazeri (2013). Os autores empregaram CNT em diferentes teores, funcionalizados com grupamentos hidroxila (MWCNTs-OH) e sem funcionalização. Foi descrito pelos autores que a adição de 0,5% em massa de MWCNTs e MWCNTs-OH aumentou o módulo de armazenamento em 46% e 31,5%, respectivamente. O módulo elástico cresceu 9,1% e 71,8%, na mesma ordem, quando comparados à matriz isoladamente. O aumento da T_g foi associado à presença de ligação de hidrogênio entre a matriz e carga funcionalizada.

Li (2017) investigou as propriedades mecânicas e morfológicas de nanocompósitos à base de polipropileno e MWCNTs (PP/MWCNTs), obtidos por extrusão. Nanotubos de carbono, precursor e funcionalizado com grupamentos hidroxilas (HO-MWCNTs), foram utilizados. Foi relatado aumentos na resistência à tração, à flexão e ao impacto e a diminuição no alongamento na ruptura uma vez que a flexibilidade das cadeias do polímero ficou restringida pela interação com a carga. O estudo também mostrou que resultados dos nanocompósitos com HO-MWCNTs foram mais acentuados, devido a melhoria da interação polímero/CNT.

Zhu e colaboradores (2018) prepararam um nanocompósito à base de poli(1,4-tereftalato de butileno) (PBT) com CNTs modificados com grupamento amina (A-CNTs). Adicionalmente, substâncias contendo o elemento fósforo em sua estrutura, em diferentes estados de oxidação (DPP(Ox)-A-CNTs) ($x = 0, 1, 3$), foram incorporados ao CNT, visando estudar o efeito como retardante de chama. Valores de temperatura de cristalização (T_c), estabilidade térmica (T_{max}) e resistência a tração aumentaram sendo atribuídos pelos autores ao efeito nucleante da carga.

Nanocompósito de celulose MWCNTs tratado com ácido (A-MWCNTs) foi produzido por Kim e colaboradores (2013). A resistência à tração na ruptura, o módulo *Young* e a dureza aumentaram 5, 2 e 12 vezes, respectivamente, com a adição de 0,8% de A-MWCNTs. A estabilidade térmica aumentou em cerca de 10 °C com a incorporação de 1% da carga. Os autores julgaram os resultados promissores com aplicação em fibras de celulose rígidas e eletrodos transparentes.

Yang e colaboradores (2016) prepararam nanocompósito à base de poli(tereftalato de butileno) e contendo nanotubos de carbono modificados por tratamento com ácidos inorgânicos (m-CNT). Através de microscopia eletrônica de varredura, os autores verificaram que houve dispersão da carga na matriz de polímero, conforme mostrado esquematicamente na Figura 7. Com apenas 0,1% em massa de m-CNT foi observado o aumento na temperatura de cristalização do PBT. Deduziram que a carga atuou como agente nucleante heterogêneo e acelerou o processo de cristalização. A estabilidade térmica aumentou conforme o teor de m-CNT. As propriedades mecânicas foram melhoradas. De acordo com os autores, a causa foi a efetiva interação interfacial entre o polímero e o m-CNT.

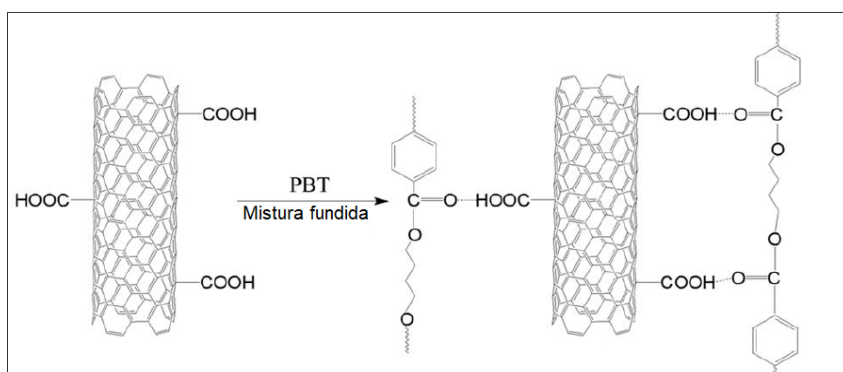


Figura 7. Representação esquemática da interação entre polímero e m-CNT. Fonte: Adaptado de Yang *et al.* 2014.

CONCLUSÃO

A busca por compósitos poliméricos e mais recentemente por nanocompósitos tem se mostrado uma ótima ferramenta para a melhoria das propriedades de determinado material polimérico. Deste modo, conforme a aplicação, melhores desempenhos mecânicos, elétricos e térmicos têm sido relatados.

Conforme o levantamento bibliográfico realizado na área de nanocompósitos poliméricos, os nanotubos de carbono (CNTs) são materiais em destaque. Mesmo em teor reduzido, fornecem ao produto final excelentes propriedades físico-mecânicas. O método de preparação mais utilizado tem sido a mistura no estado fundido, devido ao menor custo e menor impacto ambiental. Considerando a baixa compatibilidade com as matrizes poliméricas, a funcionalização química da superfície dos nanotubos de carbono tem sido aplicada para aprimorar a interação polímero/CNT. Devido à leveza e dimensão nanométrica, os CNTs são promissores na substituição das cargas micrométricas convencionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-SALEH, MH.; AL-SAIDI, BA.; AL-ZOUBI, RM. Experimental and theoretical analysis of the mechanical and thermal properties of carbon nanotube/acrylonitrilestyrenebutadiene nanocomposites. **Polymer** **89**, 12-17, 2016.
- ANSARI, R.; HASSANZADEH-AGHDAM, MK. Micromechanical characterizing elastic, thermoelastic and viscoelastic properties of functionally graded carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites. **Meccanica**, Genova, **52**(7),1625-1640, 2017.
- ARAÚJO, RS; OLIVEIRA, RJB; MARQUES, M.FV. Preparation of Nanocomposites of Polypropylene with Carbon Nanotubes via Masterbatches Produced by In Situ Polymerization and by Melt Extrusion. **Macromolecular Reaction Engineering**, **8**(11), 747-754, 2014.
- ASSALI, M.; LEAL, MP.; FERNÁNDEZ, I.; ROMERO-GOMEZ, P.; BAATI, R.; KHIAR, N. Improved Non-Covalent Biofunctionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Carbohydrate Amphiphiles with a Butterfly-Like Polyaromatic Tail. **Nano Research** **3**(11), 764-778, 2010.
- BADDOUR, CE.; BRIENS, C. Carbon Nanotube Synthesis: a Review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, **3**(1), 1-20, 2005.
- BARICK, AK.; TRIPATHY, DK. Preparation and Characterization of Thermoplastic Polyurethane/Carbon Nanotube Nanocomposites. *In: 18th International Conference on Composites Materials*, Jeju Island, Anais, Jeju Island, 2011, 1-6.

- BIKIARIS, D.; VASSILIOU, A.; CHRISAFIS, K.; PARASKEVOPOULOS KM; 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** **93**(5), 952-967, 2008.
- BILALIS, P.; KATSIGIANOPOULOS, D.; AVGEROPOULOS, A.; SAKELLARIOU, G. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with polymers. **RSC Advances** **4**, 2911-2934, 2014.
- BOTELHO, EC; COSTA, ML; BRAGA, CI; BURKHART, T; LAUKE, B. Viscoelastic Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes into Phenolic Resin. **Materials Research** **16**(4), 713-720, 2013.
- BRANDÃO, LS; MENDES, LC; MEDEIROS, ME; SIRELLI, L.; DIAS, ML. Thermal and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Lamellar Zirconium Phosphate Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.] **102**(4), 3868-3876, 2006.
- CHA, J; JIN, S; SHIM, JH; PARK, CS; RYU, HJ; HONG, SH. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites. **Materials & Design** **95**, 1-8, 2016.
- CHEN, J.; YAN, L. Recent Advances in Carbon Nanotube-Polymer Composites. **Advances in Materials** **6**(6), 129-148, 2017.
- DAS, SK; HASAN, M; ISLAM, JMM; KHAN, MA; GAFUR, MA; HOQUE, E. Characterization of solution casting derived carbon nanotube reinforced poly(vinyl alcohol) thin films. **International Journal of Plastics Technology** **21**(2), 338-350, 2017.
- DU, JH; BAI, J; CHENG, H-M. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. **Express Polymer Letters** **1**(5), 253-273, 2007.
- ESBATI, AH; IRANI, S. Effect of functionalized process and CNTs aggregation on fracture mechanism and mechanical properties of Polymer nanocomposite. **Mechanics of Materials** **118**(1), 106-119, 2018.
- FRAGOULI, D; DAS, A.; INNOCENTI, C; GUTTİKONDA, Y; RAHMAN, S; LIU, L; CARAMIA, V; MEGARIDIS, CM; ATHANASSIOU, A. Polymeric Films with Electric and Magnetic Anisotropy Due to Magnetically Assembled Functional Nanofibers. **ACS Applied Materials & Interfaces** **6**, 4535-4541, 2014.
- FREITAS, DFS; MENDES, LC; LINO, AS. Polyamide-6/Organointercalated Lamellar Zirconium Phosphate Nanocomposites: Molecular Mobility, Crystallography and Thermo-Mechanical Evaluation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** **17**(5), 3042-3050, 2017.
- HOSEINI, AHA; ARJMAND, M; SUNDARARAJ, U; TRIFKOVIC, M. Significance of interfacial interaction and agglomerates on electrical properties of polymer-carbon nanotube nanocomposites. **Materials & Design** **125**, 126-134, 2017.
- IMTIAZ, S; SIDDIQ, M; KAUSAR, A; MUNTHA, ST; AMBREEN, J; BIBI, I. A Review Featuring Fabrication, Properties and Applications of Carbon Nanotubes (CNTs) Reinforced Polymer and Epoxy Nanocomposites. **Chinese Journal of Polymer Science** **36**(1), 445-461, 2018.
- JIANG Q; WANG, X; ZHU, Y; HUI, D; QIU, Y. Menical, electrical and thermal properties of aligned carbon nanotube/polyimide composites. **Composites Part B: Engineering**, **56**, 408-412, 2014.
- KHAN, MR; MAHFUZ, H; ADNAN, A; LEVENTOURI, T; ABSAR, S. A Study of Mechanical Behavior and Morphology of Carbon Nanotube Reinforced UHMWPE/Nylon 6 Hybrid Polymer Nanocomposite Fiber. **Fibers and polymers** **15**(7), 1484-1492, 2014.
- KHAN, MU; DARESTANI, MT; GOMES, VG. Structure and electrochemical properties of polystyrene/CNT nanocomposites. **Journal of Solid State Electrochemistry** **19**, 3145-3156, 2015.
- KIM, D-H.; PARK, S-Y. In-situ Preparation of Multi-walled Carbon Nanotube (MWNT)/Cellulose Nanocomposites and Their Physical Properties. **Fibers and Polymers** **14**(4), 566-570, 2013.
- KIM, H; ABDALA, AA; MACOSKO, CW. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules** **43**(16), 6515-6530, 2010.
- KUNDALWAL, SI; MEGUID, SA. Micromechanics modelling of the effective thermoelastic response of nano-tailored composites. **European Journal of Mechanics A/Solids** **53**, 241-253, 2015.
- LI, J. Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Polypropylene Composite Material. **Journal of Nanomaterials** **2017**, 1-5, 2017.
- LIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature** **354**, 56-58, 1991.
- LIU, C; CHENG, H-M. Carbon nanotubes: controlled growth and application. **Materials Today** **16**(1-2), 19-28, 2013.

- LIU, J; YE, Y; XUE, Y; XIE, X; MAI, Y-W. Recent Advances in Covalent Functionalization of Carbon Nanomaterials with Polymers: Strategies and Perspectives. **Journal of Polymer Science** **55**(1), 622-631, 2017.
- LIU, L; ETIKA, KC; LIAO, K; HESS, LA; BERGBREITER, DE; GRUNLAN, JC. Comparison of Covalently and Noncovalently Functionalized Carbon Nanotubes in Epoxy. **Macromolecular Journals** **30**, 627-632, 2009.
- MA, P-C; SIDDIQUI, NA; MAROM, G; KIM, J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **41**(10) 1345-1367, 2010.
- MARIANO, DM.; FREITAS, DFS; MENDES, LC. Nanocomposite of polypropylene/octadecylamine lamellar-zirconium phosphate: Influence of nanofiller and screw speed. **Journal of Composite Materials** **52**(5),701-711, 2017.
- MENDES, LC; SILVA, DF; LINO, AS. Linear Low-Density Polyethylene and Zirconium Phosphate Nanocomposites: Evidence from Thermal, Thermo-Mechanical, Morphological and Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Techniques. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** **12**(12), 8867-8873, 2012.
- MENSAH, B; KIM, HG; LEE, J-H; AREPALLI, S; NAH, C. Carbon Nanotube-reinforced elastomeric nanocomposites: a review. **International Journal of Smart and Nano Materials** **6**(4), 211-238, 2015.
- MIRZA, EH; KHAN, AA; EL-SHARAWY, MA; AL-KHUREIF, A; AL-HIJJ, S; AL-OMAIR, KA; KHALIL, KA. Physical, mechanical, thermal, and dynamic characterization of carbon nanotubes incorporated poly(methyl methacrylate)-based denture implant. **Journal of Composite Materials** **51**(28), 3931-3940, 2017.
- MITTAL, G; DHAND, V; RHEE, K; PARK, S; LEE, WR. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of industrial and Engineering Chemistry** **21**, 11-25, 2014.
- MONTAZERI, A. The effect of functionalization on the viscoelastic behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. **Materials & Design** **45**, 510-517, 2013.
- MOSNÁCKOVÁ, K; SPITÁLSKÝ, Z; KULICEK, J; PROKES, J; SKARMOUTSOU, A; CHARITIDIS, CA; OMASTOVÁ, M. Influence of preparation methods on the electrical and nanomechanical properties of poly(methyl methacrylate)/multiwalled carbon nanotubes composites. **Journal of Applied Polymer Science**, **132**(13), 47-49, 2014.
- NOWACK, B; DAVID, RM; FISSAN, H; MORRIS, H; SHATKIN, JA; STINTZ, M; ZEPP, R; BROUWER, D. Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. **Environment International** **59**,1-11, 2013.
- PARADISE, M; GOSWAMI, T. Carbon Nanotubes – Production and industrial applications. **Materials & Design** **28**(5),1477-1489, 2007.
- PIRCHERAGHI, G; POWELL, T; SOLOUKI, V; MANAS-ZLOCZOWER, I. Effect of Carbon Nanotube Dispersion and Network Formation on Thermal Conductivity of Thermoplastic Polyurethane/ Carbon Nanotube Nanocomposites. **Polymer Engineering & Science** **56**(4), 394-407, 2016.
- PIRES, HM; MENDES, LC; CESTARI, SP; CUCINELLI-NETO, RP; RODRIGUES, DC; MATOS, GC. nZnO as Barrier to Ultraviolet Radiation on rPET/PC Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** **16**(9), 9987-9996, 2016.
- RAFIQUE, MMA.; IQBAL, J. Production of Carbon Nanotubes by Different Routes – A review. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences** **1**, 29-34, 2011.
- RAHMAT, M.; HUBERT, P. Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: A review. **Composites Science and technology** **72**(1), 72-84, 2011.
- RIBEIRO, B; BOTELHO, EC; COSTA, ML; BANDEIRA, CF. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. **Polímeros** **2**(3), 247-255, 2017.
- ROSTAMI, A; MASOOMI, M; FAYAZI, MJ; VAHDATI, M. Role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on rheological, thermal and electrical properties of PC/ABS blend. **RSC Advances** **41**(5), 32880-32890, 2015.
- SHARMA, R.; SHARMA, A. K.; SHARMA, V. Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge and chemical vapor deposition method with analysis of its morphology, dispersion and functionalization characteristics. **Cogent Engineering**, Abingdon, v. 2, p. 1-10, 2015.
- SPITALSKÝ, Z; TISIS, D; PAPAGELIS, K; GALIOTIS, C. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science** **35**(3), 357-401, 2010.
- SUI, G; YU, W; ZHANG, Q; CHEN, F; FU, Q. Achieving excellent dispersion and electrical conductivity of olefin block copolymer/MWCNTs composites efficiently via high-shear processing. **Polymer** **123**, 65-72, 2017.

- SUN, H; WANG, T; XU, Y; GAO, W; LI, P; NIU, QJ. Fabrication of polyimide and functionalized multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes by in-situ polymerization for CO₂ separation. **Separation and Purification technology** **177**, 327-336, 2017.
- THOMAS, SP; GIREI, SA; ATIEH, MA.; DE, SK; AL-JUHANI, A. Rheological Behavior of Polypropylene Nanocomposites at Low Concentration of Surface Modified Carbon Nanotubes. **Polymer Engineering & Science** **52**(9), 2012.
- VOLDER, MFL; TAWFICK, SH; BAUGHMAN, RH; HART, AJ. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science** **339**, 535-539, 2013.
- WU, C-C; SU, C-C; YANG, C-F. Preparation, structure and properties of carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites. **Synthetic Metals** **205**, 98-105, 2015.
- YANG, W; ZHOU, H; YANG, B; LU, H; SONG, L; HU, Y. Facile Preparation of Modified Carbon Nanotube-Reinforced PBT Nanocomposites With Enhanced Thermal, Flame Retardancy, and Mechanical Properties. **Polymer Composites** **37**(6), 1812-1820, 2016.
- YU, M-F. Fundamental Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: Current Understanding and the Related Experimental Studies. **Journal of Engineering Materials and Technology** **126** (3), 271-278, 2004.
- ZHOU, K; GU, S-Y; ZHANG, Y-H; REN, J. Effect of Dispersion on Rheological and Mechanical Properties of Polypropylene/Carbon Nanotubes Nanocomposites. **Polymer Engineering & Science** **52**(7),1485-1494, 2012.
- ZHU, S-E; WANG, L-L; CHEN, H; YANG, W; YUEN, A C-Y.; CHEN, T.B-Y.; LUO, C; BI, W-M; HU, E-Z; ZHANG, J; SI, J-Y; LU, H-D; HU, K-H; CHAN, QN; YEOH, GH. Comparative Studies on Thermal, Mechanical, and Flame Retardant Properties of PBT Nanocomposites via Different Oxidation State Phosphorus-Containing Agents Modified Amino-CNTs. **Nanomaterials** **8**(2), 1-17. 2018.