

EFEITO DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE BIOPOLÍMEROS

Maria Clara Guimarães Pedrosa¹, Livia de Rodrigues Menezes¹, Emerson Oliveira da Silva¹

¹ Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - Universidade Federal do Rio de Janeiro - IMA UFRJ, Rio de Janeiro - RJ

ABSTRACT:

Carbon nanotubes (CNT) have been widely studied as nanofiller in polymers due your high mechanical and thermal properties. However biopolymers class that also won great interest in the search for sustainable materials, have inferior properties to traditional polymers, which may limit its application. Thus, the aim of this study consisted of a literature review in order to determine the current state of art in CNT nanocomposite in arrays of biopolymers. Based on this bibliographic study can be determined that generally, systems with suitable dispersion of nanotubes show a higher thermal resistance than the pure matrix and lead to increase the mechanical properties favored by higher stiffness of the system.

Keywords: carbon nanotube, biopolymers, thermal and mechanical properties

RESUMO:

Nanotubos de carbono (CNT) têm sido amplamente estudados no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos devido às suas elevadas propriedades térmicas e mecânicas. Entretanto os biopolímeros, classe que também ganhou grande interesse em busca de materiais sustentáveis, apresentam propriedades inferiores aos polímeros tradicionais, o que pode limitar sua aplicação. Desta forma, o objetivo desse artigo consistiu na realização de uma revisão de literatura, afim de determinar o atual estado da arte dos nanocompósitos de CNT em matrizes de biopolímeros. Com base nesse levantamento bibliográfico pode-se dizer que de maneira geral, sistemas com adequada dispersão demonstram uma maior resistência térmica que as matrizes puras, bem como levam ao aumento das propriedades mecânicas favorecidas pela maior rigidez do sistema.

Palavras-chave: nanotubo de carbono, biopolímeros, propriedades térmicas e mecânicas

INTRODUÇÃO

Devido à necessidade de minimizar a grande dependência do petróleo para a obtenção de polímeros, os biopolímeros ganharam grande interesse em busca de materiais sustentáveis (REDDY et al., 2013; RHIM et al., 2013). Segundo Armentano e colaboradores (2013), os biopolímeros são aqueles obtidos por recursos naturais, porém não são necessariamente biodegradáveis. Estes podem ser divididos em categorias baseado na origem da matéria prima e no processo de síntese; estão inclusos os biopolímeros

naturais, sintéticos e os produzidos por fermentação microbiana (RHIM et al., 2013).

Os biopolímeros podem ser de fontes renováveis, como a quitosana e o poli(ácido láctico) (PLA); derivados do petróleo, como a policaprolactona (PCL); e também de fonte mista, que são produzidos pela combinação de monômeros derivados do petróleo e de fonte renovável, que é o caso do poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) (REDDY et al., 2013).

Polímeros biodegradáveis vêm ganhando maior relevância devido ao potencial de aplicação que apresentam. A maioria deles possuem propriedades satisfatórias que

viabiliza sua aplicação nos setores automobilísticos, médico e de embalagem (SANCHEZ-GARCIA et al., 2010).

As nanoestruturas de carbono; como negro de fumo, fulereno, grafeno e nanotubos de carbono, são atualmente amplamente empregadas em nanocompósitos (NAFFAKH et al., 2013). Os nanotubos de carbono, particularmente, têm sido amplamente estudados quanto a sua incorporação em matrizes poliméricas em busca de melhorias sobre propriedades térmica, mecânica e elétrica de polímeros. Pois, tais estruturas apresentam como vantagens sua combinação de baixa densidade, elevada área superficial e alta razão de aspecto (MA et al., 2010).

Desta forma, o objetivo deste artigo é apresentar as principais propriedades, estruturas, tipos de funcionalização e síntese de nanotubos de carbono e, principalmente, revisar a literatura científica que aborda os efeitos dos nanotubos de carbono multicamadas (MWCNT - multi-wall carbon nanotube) sobre as propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos, com matriz de biopolímeros.

ESTRUTURA DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono são alótropos formados por longos cilindros de ligações covalentes entre átomos de carbonos. As extremidades destes podem ou não ser fechadas por hemi-fulerenos. As ligações químicas carbono-carbono são inteiramente de caráter sp^2 . Existem dois tipos de estrutura quanto ao número de camadas: os nanotubos de camada única (SWCNT - single-wall carbon nanotube), que são constituídos por uma única folha de grafeno enrolada “sem costura”; e os multicamadas (MWCNT), que são compostos em cilindros de grafenos alinhados coaxialmente em torno de núcleo central oco com separação entre camadas de

aproximadamente 0,34 - 0,36 nm (Figura 1). Há ainda, algumas classificações que consideram o CNT de dupla camada (DWCNT), sendo este constituído por duas folhas de grafenos enroladas (MONIRUZZAMAN & WINEY 2006; CAPEK, 2009; MA et al. 2010; SAHOO et al. 2010).

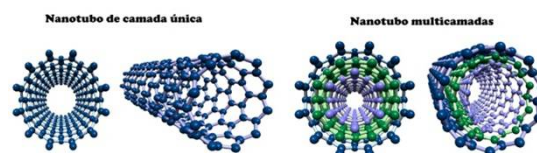


Figura 1- Estrutura dos nanotubos de camada simples e multicamadas

Os diâmetros dos SWCNT variam usualmente de aproximadamente 1,2 a 1,4 nm e o diâmetro mínimo já sintetizado é de 0,4 nm, que é limitado pela tensão da curvatura da folha de grafeno, enquanto o comprimento destes pode variar em uma ampla faixa. Em 2004, Zheng e colaboradores sintetizaram um SWCNT com 4 cm, e estes autores afirmam que não há limitações quanto ao comprimento. Contudo, nos diversos métodos de síntese os SWCNT e MWCNT produzidos são uma mistura de diferentes dimensões com variadas quantidades e tipos de impurezas (WANG et al., 2000; WANG et al., 2001; MONIRUZZAMAN & WINEY 2006).

CNT podem exibir diferentes arranjos geométricos (Figura 2), que são estruturas definidas pelo vetor quiral (Ch) e o ângulo quiral (θ) (THOSTENSON et al., 2001). CNT do tipo armchair ocorre quando o ângulo quiral é de 30° com o vetor quiral, e do tipo zig-zag quando o ângulo quiral é 0° . Alguns autores consideram também que há tipo chiral (Figura 3), que denomina todas as outras possibilidades de ângulos além dos especificados acima (THOSTENSON et al., 2001; MONIRUZZAMAN & WINEY, 2006).

As propriedades elétricas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos poliméricos baseados em CNT são também dependentes das dimensões (diâmetro e comprimento) e de seus arranjos geométricos (armchair, zig-zag e chiral) (WANG et al., 2001; MONIRUZZAMAN & WINEY, 2006). Segundo Mubarak e colaboradores (2014), são empregados três métodos de síntese de CNT: descarga por arco, ablação a laser e decomposição química de vapor (CVD); através dessas técnicas é possível obter tipos distintos de CNT.

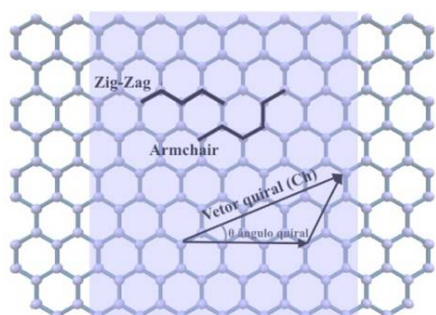


Figura 2- Esquemada folha de grafeno demonstrando o vetor e ângulo quiral

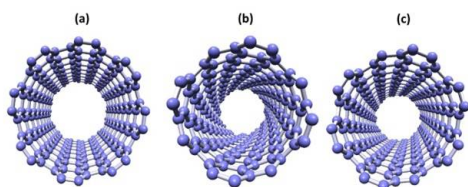


Figura 3- Diferentes estruturas dos CNT: (a) armchair; (b) quiral; (c) zig-zag

As propriedades elétricas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos poliméricos baseados em CNT são também dependentes das dimensões (diâmetro e comprimento) e de seus arranjos geométricos (armchair, zig-zag e chiral) (WANG et al., 2001; MONIRUZZAMAN & WINEY, 2006). Segundo Mubarak e colaboradores (2014), são empregados três métodos de síntese de CNT: descarga por arco, ablação a laser e decomposição química de vapor (CVD); através dessas técnicas é possível obter tipos distintos de CNT.

PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Segundo Moniruzzaman e Winey (2006), o CNT é a única nanoestrutura que apresenta combinação de elevadas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. Alguns nanotubos de carbono apresentam maior força, leveza e potencial de condução elétrica em relação ao aço, alumínio e cobre, respectivamente.

As ligações químicas sp^2 presentes nos CNT são tipos de ligações mais fortes do que as ligações sp^3 que compoem a estrutura do diamante, também alótropo do carbono, o que fornece ao CNT elevadas propriedades mecânicas. Os CNT apresentam resistência à tração de 50-200 GPa e módulo de Young que pode ser tão alto como 1,2 TPa (MA et al., 2010). Os nanotubos de carbono também possuem excelentes propriedades elétricas, como alta condutividade. Estes podem apresentar comportamento metálico, assim como de semicondutor (STEFANOV et al., 2014).

Os diferentes tipos de CNT, suas dimensões, bem como, a quantidade de camada que possuem, também influenciam nas propriedades. Os SWCNT com pequenos diâmetros, por exemplo, são mais susceptíveis à degradação térmica e a funcionalização química (MONIRUZZAMAN & WINEY, 2006). Segundo Ma e colaboradores (2010), os MWCNT podem apresentar diferentes estruturas, com diferentes arranjos geométricos para cada camada, o que torna a previsão de suas propriedades físicas, mais complexa do que para o caso dos SWCNT.

CNT também apresentam alta estabilidade e condutividade térmica (STEFANOV et al., 2014). Todavia, para nanocompósitos de CNT e polímeros, a condutividade térmica depende de vários fatores, como a dispersão, interação interfacial entre os componentes e a razão de aspecto (MA et al., 2010).

FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono tendem a se aglomerar devido à interação intermolecular do tipo Van der Waals que possuem o que dificulta a dispersão e alinhamento dos nanotubos quando incorporados em matriz polimérica. A funcionalização é uma alternativa que pode evitar essa aglomeração dos CNT (SAHOO et al., 2010). Desta forma, a modificação das superfícies dos CNT é necessária para a melhor compatibilização entre o polímero e o nanotubo que permite a formação de nanocompósitos poliméricos com dispersão mais homogênea (BREDEAU et al., 2007).

A funcionalização pode ter caráter físico ou químico. A funcionalização química é uma modificação realizada através de uma ligação covalente de grupos funcionais com a estrutura dos CNT, que podem ocorrer nas extremidades terminais do tubo ou em suas paredes laterais. Esta modificação se dá por meio de reações químicas com moléculas que apresentam alta reatividade. A física, por sua vez, é realizada pelo revestimento e/ou adsorção física do CNT por um polímero, surfactante ou biomacromoléculas (SPITALSKY et al., 2010; MA et al., 2010; SAHOO et al., 2010).

A funcionalização química pode ser realizada por diversos métodos, um deles é precedido pelo processo de oxidação dos CNT que gera, entre outros, os grupos funcionais -COOH e -OH em sua superfície. Através dos grupos carboxílicos é possível conduzir uma variedade de reações químicas e por isso a oxidação é muito utilizada como etapa prévia a sua modificação. A oxidação de nanotubos multicamadas geralmente é feita por ataque ácido, principalmente por ácido sulfúrico e ácido nítrico ou uma mistura destes, em refluxo, sonicação ou por microondas. O número de grupos funcionais na superfície depende do tratamento realizado, do tempo e

aumenta conforme há elevação da temperatura. A funcionalização química apresenta como desvantagem a possibilidade de criar defeitos na estrutura dos CNT, bem como sua fragmentação (GOGOTSI, 2006; SAHOO et al., 2010; Ma et al 2010)

A funcionalização física, por sua vez, consegue contornar as desvantagens supracitadas. Neste caso, os nanotubos são modificados pela adsorção e/ou revestimento de uma macromolécula ou surfactante em sua superfície. Isto ocorre devido à interação das paredes externas dos nanotubos com outras estruturas que possuem conjugação e heteroátomos com par de elétrons livre, onde ocorrem interações do tipo empilhamento (SOUZA FILHO & FAGAN, 2007; SPITALSKY et al., 2010)

Segundo Ma e colaboradores (2010), mesmo com muitas pesquisas acerca dos CNT, todo seu potencial não é ainda explorado devido às dificuldades associadas à dispersão, que está relacionada com a baixa interação interfacial do sistema.

NANOCOMPÓSITOS COM BIOPOLÍMEROS

A obtenção de nanocompósitos a base de biopolímeros consiste na incorporação de nanopartículas na matriz polimerizada, que em geral, ao resultar em um sistema com boa dispersão e distribuição, tem como consequência a obtenção de um novo material com alterações consideráveis em determinadas propriedades (OJIO & RAY, 2013). Segundo Paul e Robeson (2008), pode-se considerar nanocompósito quando uma ou mais dimensões na nanoestrutura se apresentam na escala nanométrica na faixa de 1 - 100nm, e o material obtido apresenta propriedades superiores com incrementos de menores quantidades de partículas quando comparadas às cargas micrométricas, revelando o “efeito nano”.

Tendo em vista as elevadas propriedades dos CNT supracitadas, muitos estudos foram realizados a fim de estabelecer as condições mais adequadas para que os sistemas polímero-CNT tenham a transferência de carga mecânica e elétrica entre os nanotubos (SPITALSKY et al., 2010). Pesquisas revelam que a adição de pequenas quantidades de CNT promove uma melhoria nas propriedades dos biopolímeros, como nas propriedades mecânicas e térmicas (SANCHEZ-GARCIA et al., 2010).

Os principais métodos de obtenção de nanocompósitos são por polimerização *in situ*, via solução e pelo processo de fusão. O método *in situ* ocorre quando o nanotubo é previamente disperso no monômero e, assim, a polimerização é iniciada de modo apropriado, dependendo do polímero. Quando a uma solução polimérica é adicionada a dispersão de nanotubos em solvente tem-se o processo via solução, também denominado *casting*. Na técnica via fusão, por sua vez, o nanotubo é disperso em polímero no estado fundido (OJIJO & RAY, 2013).

A seguir, nesta sessão, serão relatados estudos com nanocompósitos de nanotubos de carbono multicamadas e os seguintes biopolímeros: poli(álcool vinílico), poli(caprolactona), poli(hidroxibutirato-co-valerato) e poli(ácido láctico). Estes polímeros são matrizes biocompatíveis, além de biodegradáveis, o que aumenta a possibilidade de aplicações destes sistemas. Estes polímeros são aplicados em produtos nos quais se deseja a biodegradação por motivos ambientais, bem como em sistemas de uso intra-corporal, aplicações que atualmente são de grande interesse. Os polímeros em questão já foram utilizados em pesquisas, como em liberação de fármacos e na área de engenharia tecidual (HANDBOOK, 2005; ZHAO et al., 2013).

POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) - PVAL

O poli(álcool vinílico) é um polímero

sintético, biodegradável, solúvel em água e atóxico (BIN et al., 2006; OKAMOTO & JOHN, 2013; MALLAKPOUR et al., 2014). O PVAL possui baixas propriedades mecânicas e baixa estabilidade térmica e por este motivo, suas principais aplicações são em solução, como por exemplo, liberação de fármacos e cosméticos (MALLAKPOUR & DINARI, 2012).

Estudo realizado com nanotubos de carbono oxidados em nanocompósitos preparados via solução observou-se que, neste caso, ocorre aumento da Tg com o aumento da concentração da nanoestrutura devido à interação do tipo ligação de hidrogênio entre as hidroxilas do PVAL e as existentes na superfície dos nanotubos que consequentemente aumentam a rigidez do sistema (CHOI et al., 2008). Ao avaliar as propriedades térmicas, Bartholome et al. (2008) compararam dois tipos de funcionalização dos nanotubos: adsorção de surfactante, no caso o dodecil sulfato de sódio (SDS), e por funcionalização química, para CNT oxidados (CNT-COOH). Esta pesquisa mostrou que a adsorção do surfactante SDS no CNT incorporado à matriz polimérica de PVAL causou diminuição de 38°C na Tm do nanocompósito quando comparado ao polímero puro, e um aumento de 6°C na Tg. Para o sistema PVAL/MWCNT-COOH os valores de Tg e Tm são similares ao polímero puro. Os autores afirmam que a funcionalização é capaz de produzir comportamentos distintos através da presença de aditivos ou através de interações superficiais e acúmulo de polímero nas interfaces do CNT. Enquanto para a composição PVAL/CNT-COOH, a Tm praticamente não foi alterada, pois não há neste caso, a presença de aditivos. Os valores de Tg são similares para o polímero puro e para o sistema PVAL/MWCNT-COOH; enquanto para o sistema contendo adsorção do surfactante a Tg sofreu um aumento de 6°C.

Nanocompósitos de PVAL/MWCNT obtidos por solução em estudo recente utilizando MWCNT funcionalizado com grupamento éster mostraram a graftização da matriz polimérica no nanotubo. Segundo autores o método de preparação é viável para escalas comerciais e apresentaram resultados satisfatórios de estabilidade térmica, quando comparados ao PVAL puro, devido ao retardo do início de degradação (MALIKOV et al. 2014).

POLICAPROLACTONA - PCL

A policaprolactona é um termoplástico biodegradável, sintetizado pela conversão química do petróleo seguido de polimerização de abertura de anel. O PCL apresenta baixa temperatura de fusão e baixa viscosidade (GROSS & KALRA, 2002). Em 2008, Sepahvand e colaboradores realizaram análises termogravimétricas de nanocompósitos preparados *via in situ* com aproximadamente 0,2; 1 e 10% (m/v) de MWCNT. Os nanocompósitos obtidos apresentaram aumento de estabilidade térmica que segue uma tendência com aumento de nanotubo inserido no monômero. Os MWCNT foram previamente oxidados através de tratamento ácido, onde grupos -COOH e -OH foram ligados e após se deu a polimerização, onde as cadeias se formaram graftizadas nos nanotubos através destes grupamentos. Segundo os autores, o início de degradação do nanocompósito com 0,2% se deu em 230°C e ocorreu um aumento da estabilidade térmica para os demais nanocompósitos, sendo este superior para o de 10% de MWCNT graftizados, o que mostra que o aumento da estabilidade depende da quantidade de nanotubo incorporado nesta matriz. Sanchez-Garcia e colaboradores (2010) estudaram as propriedades térmicas de nanocompósitos PCL/MWCNT e obtiveram valores de temperatura de decomposição e de estabilidade

térmica através de TGA para diferentes sistemas de PCL preparados por solução, com 1, 3, 5 e 10% de MWCNT. Os resultados mostraram retardo do início de degradação para os menores percentuais de MWCNT. Entretanto para 5 e 10% ocorre uma diminuição da estabilidade térmica, quando comparados ao filme de PCL puro. Os autores afirmam que provavelmente essa melhoria para os sistemas com menor percentual tenha ocorrido devido à melhor dispersão do nanotubo.

POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) - PHBV

Poli(hidroxibutirato-cohidroxivalerato) (PHBV) é um copolímero aleatório termoplástico, biodegradável e biocompatível, produzido por fermentação bacteriana e, por este motivo, classificado como polialcanoato (PHA) (LAI et al. 2004; ROSA et al. 2004; REDDY et al. 2013). Este apresenta baixa estabilidade térmica, o que pode dificultar seu processamento, e também baixas propriedades mecânicas, que limita suas aplicações (MA et al. 2012; YU et al. 2014).

Lai e colaboradores (2004) obtiveram pelo método de solução um nanocompósito de 2% de MWCNT em PHBV. O nanocompósito apresentou pico de taxa de degradação máxima com 16 °C superior ao PHBV puro. Possivelmente isto pode ter sido causado pela formação de uma camada de nanotubos na superfície da amostra durante a degradação, causando uma barreira para a perda de massa. Isto ocorre porque os nanotubos possuem elevadíssimas temperaturas de degradação, que estão além da faixa utilizada nestas análises de TGA para polímeros.

Contudo, em pesquisa acerca de estabilidade térmica de nanocompósitos de PHBV, preparados *via* solução, com quantidades variadas de MWCNT de 1, 3, 5 e 10% revelou-se um aumento máximo de 5°C

para a temperatura de degradação. Para todas as composições também não foram verificadas mudanças nos valores de T_m , o que indica que a adição de nanotubos não interferiu no tipo de cristais poliméricos (SANCHEZ-GARCIA et al. 2010).

Em 2012, Ma e colaboradores estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PHBV e MWCNT modificados. O nanotubo foi submetido a um tratamento ácido, a fim de, funcionalizar e posteriormente incorpora-los a uma matriz polimérica via solução (0,5; 1,0 e 1,5%). O módulo elástico apresentou o dobro do valor, ao comparar PHBV puro (150 MPa) e o sistema com 1% de nanotubo (300 MPa). A tendência de aumento do módulo, resistência à tração e alongamento na ruptura se mostrou crescente para os nanocompósitos de 0,5 e 1,0% de MWCNT. Contudo para 1,5% de nanotubo observa-se um ligeiro decréscimo das propriedades quando comparados a 1%. Esse decréscimo pode ter ocorrido devido a possíveis aglomerações, o que prejudica o efeito nano, pois a aglomeração gera partículas microestruturadas.

Em 2014, Yu e colaboradores verificaram aumento de estabilidade térmica para nanocompósitos também preparados por solução, os MWCNT foram graftizados com PHBV. Os resultados mostraram um aumento significativo para todas as composições analisadas (1-10% MWCNT), principalmente para a 7% de MWCNT graftizado com PHBV que chega a ser 21°C superior ao PHBV puro (YU et al. 2014). Através desta pesquisa nota-se que as pequenas quantidades de nanotubos funcionalizados, possivelmente, geram melhores dispersões seguidas de propriedades superiores.

O poli(ácido láctico) é um polímero biodegradável, biocompatível e compostável. Este é um poliéster obtido de recursos renováveis, como por exemplo, milho e açúcar da beterraba. O ácido láctico é uma molécula

quiral e apresenta dois estereoisômeros, levógiro e dextrógiro. E estas duas formas ao serem polimerizadas formam o poli(L-ácido láctico) (PLLA) e o poli(D-ácido láctico) (PDLA), ou uma mistura entre os tipos de estrutura, o poli(L,D-ácido láctico) (LUNT, 1998; AURAS et al. 2004).

O PLA possui T_g e T_m , de aproximadamente 55 e 175 °C, respectivamente (GARLOTTA, 2001; CHRISSAFIS et al. 2010). O PLA é um poliéster que apresenta baixa resistência térmica, baixa temperatura de distorção térmica e atrativas propriedades mecânicas (AURAS et al. 2004; RAQUEZ et al. 2013). E segundo Armentano e colaboradores (2013), o PLA é um dos biopolímeros mais promissores em aplicações industriais.

Através da obtenção de MWCNT graftizados com PLA (MWCNTgPLLA) foi mostrado que com essa modificação na superfície do nanotubo para os nanocompósitos preparados pelo método de solução, compostos por PLLA e MWCNTgPLLA, apresentaram valores superiores em resistência a tração, alongamento na ruptura e módulo de Young, quando relacionados a nanocompósitos sem esta funcionalização da partícula (PLLA/MWCNT). Este mesmo estudo foi realizado para sistemas de incorporação de 2% de ambos nanotubos, e posteriormente de 1,2%, e por estes foi possível verificar que neste caso há uma tendência de melhora nestas propriedades mecânicas que se elevam conforme há uma melhor interação interfacial entre os componentes (KIM et al. 2007; KIM et al. 2008).

O comportamento térmico destes nanocompósitos supracitados também foi avaliado, porém somente para os sistemas com 2% de nanotubos. Este apresentou para 5% de perda de massa uma elevação da temperatura de cerca de 30°C ao incorporar o MWCNT em relação ao PLLA puro. Para a adição do nanotubo modificado (MWCNTgPLLA) foi

observado um aumento de aproximadamente 25°C em relação ao PLLA puro. Todas as análises foram realizadas sob mesma taxa de aquecimento de 10°C/min em TGA (KIM et al. 2007).

Kim e colaboradores (2008) também avaliaram a condutividade e difusividade térmica para as composições de PLLA, PLLA/MWCNT e PLLA/MWCNTgPLLA a 25 e 45°C, com percentual de 1,2% m/m de ambos nanotubos em matriz polimérica. Os resultados obtidos para difusividade térmica apresentaram aumentos de até 0,25 mm²/s para os nanocompósitos analisados quando comparados ao PLLA, que apresenta aproximadamente 0,1 mm²/s para ambas as temperaturas. Ao comparar os dois tipos de CNT foi observado que os resultados são similares, porém com valores superiores para PLLA/MWCNT quando testado para 25°C e 45°C. Do mesmo modo, também foram alcançados aumentos da condutividade térmica para os nanocompósitos. O polímero puro apresentou 0,16 W/mK e o maior valor foi obtido para o PLLA/MWCNT a 45°C, de aproximadamente 0,43 W/mK. Todavia, as variações não se mostraram significativas entre as diferentes temperaturas para um mesmo sistema de nanocompósito e para o PLLA puro. Estudos realizados com nanocompósitos de MWCNT com mesma faixa de diâmetro e comprimento, porém com distintas funcionalizações químicas de grupo carboxílico e hidroxila, mostraram temperaturas iniciais de degradação muito próximas com diferenças de 1 a 3°C, para um percentual de 5% do nanotubo em PLA. Com intuito de comparar as propriedades térmicas de todas as composições preparadas, nanocompósitos com MWCNT com e sem modificações e a matriz pura foram obtidas via fusão. Para obter melhores parâmetros de comparação, e ainda, para que a história térmica não interferisse nas análises, o PLA puro também foi processado. Contudo,

comprovou-se neste estudo que a estabilidade térmica não sofreu alterações significativas. Por outro lado, os resultados da taxa máxima de degradação apresentaram de 8 a 10°C superiores para os nanocompósitos de MWCNT somente purificado e também para o modificado com grupo carboxílico, quando comparados ao PLA puro. Este aumento, segundo os autores, indica que após o estágio inicial de degradação o calor do meio se concentra de forma mais efetiva nos MWCNT, obstruindo assim o transporte do produto de degradação do PLA e, deste modo ocorre um atraso no progresso da degradação (WU et al. 2008).

Relatos científicos de Kuan et al. (2008a) abordam comparações, entre PLA com distintas cristalinidades e nanocompósitos à base de MWCNT graftizados com anidrido maleico (MA). Posteriormente as propriedades mecânicas - resistências à tração e à flexão foram analisadas. A modificação no nanotubo visava uma melhor compatibilização, já que o anidrido maleico é capaz de interagir de forma física e química com o PLA. As composições analisadas foram obtidas por fusão de PLA de alta e baixa cristalinidade com MWCNT não modificado e PLA de baixa cristalinidade com MWCNT graftizado com MA. Desta forma, este estudo permitiu comparar a interferência da compatibilização nas propriedades supracitadas. Ao comparar as diferentes cristalinidades notou-se que o PLA de baixa densidade possuiu ambas as propriedades superiores ao de alta cristalinidade, contudo essa tendência é menos significativa para a resistência à flexão. Em contrapartida, a composição de PLA/MWCNT-MA se mostrou superior em ambos os ensaios, o que é justificado pelos autores devido a melhor compatibilização e consequente dispersão destes tubos na matriz polimérica.

No mesmo ano, Kuan e colaboradores (2008b) também avaliaram o desempenho térmico e mecânico para nanocompósitos de

poli(L-ácido láctico) com MWCNT (0,5; 1; 2 e 4), porém estes foram preparados através de reações químicas e processos físicos que possibilitaram a formação de ligações químicas entre o polímero e o nanotubo, formando assim ligações cruzadas. A partir deste processo foi possível obter um aumento significativo da temperatura de distorção térmica (HDT) nos nanocompósitos de até 106°C, enquanto o PLA puro possui HDT de 62°C. Esta mesma pesquisa relatou elevação nos valores de resistência à tração que seguem a tendência de se elevar conforme o aumento do tempo da reação de reticulação; porém a partir de 3 até 7 horas, para diferentes concentrações de MWCNT (1, 2 e 4 phr), os valores sofreram uma estabilização nesta propriedade.

Selgra e colaboradores publicaram estudos térmicos em 2013 que mostram diferença de 80°C para início de degradação térmica ao comparar o PLA modificado com cloreto de benzoíla e nanocompósito deste PLA modificado com MWCNT funcionalizado pela reação de Fenton. O nanocompósito, preparado via solução, apresentou IDT de 280°C. Porém este resultado é o mesmo supradescrito em nanocompósito de PLA e 0,5% de MWCNT obtidos por Wu e Liao em 2007, contudo o PLA pode ter propriedades distintas que dependem geralmente da massa molar e da taticidade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os biopolímeros apresentam como principais desvantagens a baixa estabilidade térmica e baixas propriedades mecânicas, o que limita suas potenciais aplicações. Essas desvantagens podem ser contornadas pela incorporação de CNT, formando materiais nanocompósitos. O efeito dos CNT sobre as propriedades dos biopolímeros depende de vários fatores, tais como: natureza, tipo, concentração e adesão interfacial, que irão influenciar na dispersão e na distribuição das

nanocargas na matriz. O ajuste destes fatores permite a melhoria significativa da resistência térmica, módulo, resistência à tração, mesmo em baixas concentrações devido à boa transferência de esforços entre a matriz polimérica e os CNT dispersos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARMENTANO, I.; BITINIS, N.; FORTUNATI, E.; MATTIOLI, S.; RESCIGNANO, N.; VERDEJO, R.; LOPEZ-MANCHADO, M. A.; KENNY, J. M. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Progress in Polymer Science*, [S.l.], v. 38, p. 1212-1214, 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.010.
- AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*, [S.l.], v. 4, p. 835-864, 2004. DOI: 10.1002/mabi.200400043.
- BARTHOLOME, C.; MIAUDET, P.; DERRÉ, A.; MAUGEY, M.; ROUBEAU, O.; ZAKRI, C.; POULIN, P. Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube-PVA composites. *Composites Science and Technology*, [S.l.], v. 68, p. 2568-2573, 2008. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.05.021.
- BIN, Y.; MINE, M.; KOGANEMARU, A.; JIANG, X.; MATSUO, M. Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA-VGCF and PVA-MWNT composites. *Polymer*, [S.l.], v. 47, p. 1308-1317, 2006. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.12.032.
- BREDEAU, S.; PEETERBROECK, S.; BONDUEL, D.; ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. From carbon nanotubes coatings

to high-performance polymer nanocomposites. *Polymer International*, [S.l.], v. 57, p. 547-553, 2008. DOI: 10.1002/pi.2375.

CAPEK, I. Dispersions, novel nanomaterial sensors and nanoconjugates based on carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science*, [S.l.], v. 150, p. 63-89, 2009. DOI: 10.1016/j.cis.2009.05.006.

CHRISSAFIS, K. Detail kinetic analysis of the thermal decomposition of PLA with oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Thermochimica Acta*, [S.l.], v. 511, p. 163-167, 2010. DOI: 10.1016/j.tca.2010.08.009.

CHRISSAFIS, K.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; JANNAKOUDAKIS, A.; BESLIKAS, T.; BIKIARIS, D. Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes as Effective Reinforcement and Thermal Stability Agents of Poly(lactic acid) Ligaments. *Journal of Applied Polymer Science*, [S.l.], v. 118, p. 2712-2721, 2010. DOI: 10.1002/app.32626.

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymer and the Environment*, [S.l.], v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001. DOI: 10.1023/A:1020200822435.

GOGOTSI, Yury. *Nanotubes and Nanofibers*. Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis, 2006.
GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable Polymers for the Environment. *Science*, [S.l.], v. 297, n. 5582, p. 803-807, 2002. DOI: 10.1126/science.297.5582.803.

HANDBOOK of materials for nanomedicine. Pan Stanford Publishing, v.1, 2005.
KIM, H. S.; CHAE, Y. S.; PARK, B. H.; YOON, J. S.; KANG, M.; JIN, H. J. Thermal and electrical conductivity of poly(L-lactide)/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. *Current Applied Physics*, [S.l.], v. 8, p. 803-806, 2008. DOI:

10.1016/j.cap.2007.04.032.

KIM, H. S.; PARK, B. H.; YOON, J. S.; JIN, H. J. Thermal and electrical properties of poly(L-lactide)-graft-multiwalled carbon nanotube composites. *European Polymer Journal*, [S.l.], v. 43, p. 1729-1735, 2007. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.02.025.

KUAN, C. F.; KUAN, H. C.; CHEN, C. H.; LIN, K. C.; CHIANG, C. L.; PENG, H. C. Multi-walled carbon nanotube reinforced poly(L-lactic acid) nanocomposites enhanced by water crosslinking reaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, [S.l.], v. 69, p. 1399-1402, 2008b. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.10.061.

KUAN, C. F.; KUAN, H. C.; MA, C. C. M.; CHEN, C. H.; Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, [S.l.], v. 69, p. 1395-1398, 2008a. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.10.060.

LAI, M.; LI, J.; YANG, J.; LIU, J.; TONG, X.; CHENG, H. The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite. *Polymer International*, [S.l.], v. 53, p. 1479-1484, 2004. DOI: 10.1002/pi.1566.

LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, Northern Ireland, v. 59, p. 145-152, 1998. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00148-1.

MA, P. C.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J. K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites: Part A*, [S.l.], v. 41, p. 1345-1367, 2010. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.

- MALIKOV, E. Y.; MURADOV, M. B.; AKPEROV, O. H.; EYVAZOVA, G. M.; PUSKÁS, R.; MADARÁSZ, D.; NAGY, L.; KUKOVECZ, A.; KÓNYA, Z. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol based multiwalled carbon nanotube nanocomposites. *Physica E*, [S.l.], v. 61, p. 129-134, 2014. DOI: 10.1016/j.physe.2014.03.026.
- MALLAKPOUR, S.; ABDOLMALEKI, A.; BORANDEH, S. L-Phenylalanine amino acid functionalized mutli walled carbon nanotube (MWCNT) as a reinforced filler for improving mechanical and morphological properties of poly(vinyl alcohol)/ MWCNT composite. *Progress in Organic Coatings*, [S.l.], v. 77, p. 1966-1971, 2014. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.07.005.
- MALLAKPOUR, S.; DINARI, M. Biomodification of Cloisite Na⁺ with L-Methionine Amino Acid and Preparation of Poly(vinyl alcohol)/Organoclay Nanocomposite Films. *Journal of Applied Polymer*, [S.l.], v. 124, p. 4322-4330, 2012. DOI: 10.1002/app.35540.
- MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules*, [S.l.], v. 39, n. 16 p. 5194-5205, 2006. DOI: 10.1021/ma060733p.
- MUBARAK, N. M.; ABDULLAH, E. C.; JAYAKUMAR, N. S.; SAHU, J. N. An overview on methods for the production of carbon nanotube. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, [S.l.], v. 20, p. 1186-1197, 2014. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.09.001.
- NAFFAKH, M.; DÍEZ-PASCUAL, A. M.; MARCO, C.; ELLIS G. J.; GÓMEZ-FATOU, M. A. Opportunities and challenges in the use of inorganic fullerene-like nanoparticles to produce advanced polymer nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, [S.l.], v. 38, p. 1163-1231, 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.04.001.
- OJIO, V.; RAY, S. S. Processing strategies in bionanocomposites. *Progress in Polymer Science*, [S.l.], v. 38, p. 1543-1589, 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.011.
- OKAMOTO, M.; JOHN, B. Synthetic biopolymer nanocomposites for tissue engineering scaffolds. *Progress in Polymer Science*, [S.l.], v. 38, p. 1487-1503, 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.06.001.
- PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, [S.l.], v. 49, p. 3187- 3204, 2008. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- RAQUEZ, J. M.; HABIBI, Y.; MURARIU, M.; DUBOIS, P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, [S.l.], v. 38, p. 1504-1542, 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014.
- REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A. K. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, [S.l.], v. 38, p. 1653-1689, 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006.
- RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, [S.l.], v. 38, p. 1629-1652, 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008.
- ROSA, D. S.; LOTTO, N. T.; LOPES, D. R.; GUEDES, C. G. F. The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate). *Polymer Testing*, [S.l.], v. 23, p. 3-8, 2004.

DOI:10.1016/S0142-9418(03)00042-4.

SAHOO, N. G.; RANA, S.; CHO, J. W.; LI, L.; CHAN, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*, [S.l.], v. 35, p. 837-867, 2010. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002.

SANCHEZ-GARCIA, M. D.; LAGARON, J. M.; HOA, S. V. Effect of addition of carbon nanofibers and carbon nanotubes on properties of thermoplastic biopolymer. *Composites Science and Technology*, [S.l.], v. 70, p. 1095-1105, 2010. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.02.015.

SELIGRA, P. G.; NUEVO, F.; LAMANNA, M.; FAMÁ, L. Covalent grafting of carbon nanotubes to PLA in order to improve compatibility. *Composites: Part B*, [S.l.], v. 46, p. 61-68, 2013. DOI:10.1016/j.compositesb.2012.10.013.

SEPAHVAND, R.; ADELI, M.; ASTINCHAP, B.; KABIRI, R. New nanocomposites containing metal nanoparticles, carbon nanotube and polymer. *Journal of Nanoparticles Research*, [S.l.], v. 10, p. 1309-1318, 2008. DOI: 10.1007/s11051-008-9411-2.

SOUZA FILHO, A. G. de; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

SPITALSKY, Z.; TESIS, D.; PAPAGELIS, K.; GALIOTIS, C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, [S.l.], v. 35, p. 357-401, 2010. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.

STEFOV, V.; NAJDOSKI, M.; BOGOEVA-GACEVA, G.; BUZAROVSKA, A. Properties

assessment of multiwalled carbon nanotubes: A comparative study. *Synthetic Metals*, [S.l.], v. 197, p. 159-167, 2014. DOI:10.1016/j.synthmet.2014.09.011.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, [S.l.], v. 61, p. 1899-1912, 2001. DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00094-X.

WANG, N.; LI, G. D.; TANG, Z. K. Mono-sized and single-walled 4 Å carbon nanotubes. *Chemical Physics Letter*, [S.l.], v. 339, p. 47-52, 2001. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00302-5

WANG, N.; LI, G. D.; TANG, Z. K.; CHEN, J. S. Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays. *Nature: Material Science*, [S.l.], v. 408, p. 50-51, 2000. DOI: 10.1038/35040702.

WU, C-S.; LIAO, H-T. Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Polymer*, [S.l.], v. 48, p. 4449-4458, 2007. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.06.004.

WU, D.; WU, L.; ZHANG, M.; ZHAO, Y. Viscoelasticity and thermal stability of polylactide composites with various functionalized carbon nanotubes. *Polymer Degradation and Stability*, [S.l.], v. 93, p. 1577-1584, 2008. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.001.

YU, H. Y.; QIN, Z. Y.; SUN, B.; YANG, X. G.; YAO, J. M. Reinforcement of transparent poly(3-hydroxybutyrate-co-30hydroxyvalerate) by incorporation of functionalized carbon nanotubes as a novel bionanocomposites for food packaging. *Composites Science and Technology*, [S.l.], v.

94, p. 96-104, 2014. DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.01.018.

ZHAO, C.; TAN, A.; PASTORIN, G.; HO, H. K. Nanomaterial scaffolds for stem cell proliferation and differentiation in tissue engineering. *Biotechnology Advances*, [S.l.], v. 31, p. 654-668, 2013. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2012.08.001.

ZHENG, L. X.; O'CONNELL, M. J.; DOORN, S. K.; LIAO, X. Z.; ZHAO, Y. H.; AKHADOV, E. A.; HOFFBAUER, M. A.; ROOP, B. J.; JIA, Q. X.; DYE, R. C.; PETERSON, D. E. HUANG, S. M.; LIU, J.; ZHU, Y. T. Ultralong single-wall carbon nanotubes. *Nature: Materials*, [S.l.], v. 3, p. 673-676, 2004. DOI: 10.1038/nmat1216.