

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

VICENTE DE LIMA KRAEMER

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO COMPATIBILIZANTE DOS ÁCIDOS HEXANÓICO,
OCTANÓICO E DECANÓICO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO
REFORÇADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO**

CAXIAS DO SUL

2021

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

VICENTE DE LIMA KRAEMER

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO COMPATIBILIZANTE DOS ÁCIDOS HEXANÓICO,
OCTANÓICO E DECANÓICO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO
REFORÇADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado como requisito para obtenção
da aprovação da disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso II de Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto.

CAXIAS DO SUL

2021

VICENTE DE LIMA KRAEMER

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO COMPATIBILIZANTE DOS ÁCIDOS HEXANÓICO,
OCTANÓICO E DECANÓICO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO
REFORÇADO COM ÓXIDO DE GRAFENO**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado como requisito para obtenção
da aprovação da disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso II de Engenharia
Química.

Aprovado em 07 de dezembro de 2021

Orientador:

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Me. Lucas Antônio Fantinel
Universidade de Caxias do Sul – UCS

RESUMO

Para que seja possível explorar ao máximo o potencial dos nanocompósitos é preciso que haja interação entre o reforço e a matriz. Este trabalho estuda a ação dos ácidos hexanóico (C6), octanóico (C8) e decanóico (C10) como agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno (PP) reforçados com óxido de grafeno (OG). Foram preparadas amostras de PP, PP/OG, PP/OG/C6, PP/OG/C8 e PP/OG/C10 em um misturador termocinético e em seguida moldadas por compressão. Foram avaliadas suas morfologias por microscopia eletrônica de varredura; suas propriedades mecânicas através de ensaios de resistência à flexão e resistência ao impacto; e sua estabilidade térmica por análise termogravimétrica. As amostras PP/OG/C8 e PP/OG/C10, frente à amostra de PP/OG, apresentaram resultados inferiores, na ordem de 15 a 40%, em todos os ensaios mecânicos, com exceção do ensaio de módulo de flexão, em que a amostra PP/OG/C8 apresentou um resultado cerca de 6% superior. Essas mesmas amostras pouco diferiram do PP/OG nas análises termogravimétricas. A amostra PP/OG/C6, entretanto, apresentou resultados muito próximos para deformação e resistência à flexão, resultado 10% superior para o módulo de flexão e 39% superior para resistência ao impacto frente ao PP/OG. Além disso, a amostra PP/OG/C6 apresentou maior estabilidade térmica, tendo uma temperatura de 3% de perda de massa 17% superior que a do PP/OG. Com base nisso constatou-se que o ácido hexanóico é o que apresenta melhor ação compatibilizante entre os três compostos avaliados.

Palavras-chave: nanocompósitos poliméricos, polipropileno, óxido de grafeno, agentes de acoplamento.

ABSTRACT

To fully explore the potential of nanocomposites, it is necessary interaction between filler and matrix. This study evaluates the coupling action of the hexanoic (C6), octanoic (C8) and decanoic (C10) acids in polypropylene (PP)/graphene oxide (GO) nanocomposites. Samples of neat PP, PP/OG, PP/OG/C6, PP/OG/C8, PP/OG/C10 were prepared in a thermokinetic mixer followed by compression molding. The morphology was evaluated by scanning electron microscopy; the mechanical properties through the flexural strength and impact resistance tests; and the thermal stability by thermogravimetric analysis. The PP/OG/C8 and PP/OG/C10 samples, compared to the PP/OG sample, had inferior results, around 15 to 40%, in all mechanical tests, with the exception of the flexural strength, in which the PP/OG/C8 sample had a result around 6% higher. These same two samples differ too little from the PP/OG sample in the thermogravimetric analysis. The PP/OG/C6 sample, however, had very similar results in deformation and flexural resistance, a result 10% higher for flexural modulus and 39% higher for impact resistance when compared to PP/OG. Furthermore, the PP/OG/C6 sample showed greater thermal stability, having a temperature of 3% mass loss 17% higher than PP/OG. Based on these results it was concluded that the hexanoic acid shows the greatest coupling action among the three evaluated compounds.

Key-words: polymeric nanocomposites, polypropylene, graphene oxide, coupling agents

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura do grafite, do diamante, do fulereno, dos NTC, das NFC e do grafeno	16
Figura 2	- Microesfoliação de grafite oxidada para obtenção de OG.....	19
Figura 3	- Forma simplificada do modelo de Lerf-Klinowski para o OG.....	20
Figura 4	- Subclassificação dos copolímeros: aleatório, alternado, em bloco e graftizado.....	25
Figura 5	- Reação de polimerização do PP	26
Figura 6	- Modelos de cadeia polimérica do PP isotático e atático	27
Figura 7	- Possíveis encadeamentos do PP.....	28
Figura 8	- Estruturas isoméricas do PP	29
Figura 9	- Formação de nanocompósitos de Nylon 6 por polimerização in situ (Processo Toyota).....	32
Figura 10	- Tipos de microestruturas de compósitos.....	33
Figura 11	- Ilustração do método de polimerização in situ	34
Figura 12	- Ilustração do método de intercalação por solução	35
Figura 13	- Mecanismo de agentes de silano em fibras de celulose de compósito...	37
Figura 14	- Interação das fibras de carbono em compósito de PP tratado com AM..	39
Figura 15	– Esquema da Metodologia utilizada na preparação dos nanocompósitos	42
Figura 16	– Micrografias de MEV dos nanocompósitos PP, óxido de grafeno, PP/OG, PP/OG/C6, PP/OG/C8, PP/OG/C10.....	44
Figura 17	– Deformação do PP e dos compósitos	48
Figura 18	– Resistência à flexão para o PP e para os compósitos.....	49
Figura 19	– Módulo de flexão do PP e dos compósitos sem e com adição de agentes de acoplamento.....	50
Figura 20	– Resultado do ensaio de resistência ao impacto para o PP e para os compósitos	52
Figura 21	– Curva termogravimétrica das amostras de PP, PP/OG, PP/OG/C6, PP/OG/C8 e PP/OG/C10.....	54

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Métodos de síntese do OG.....	21
Quadro 2- Aplicações e vantagens do uso de materiais compósitos	31
Quadro 3 – Temperatura de 3% de perda de massa, temperatura máxima de degradação e teor de cinzas a 800°C para as amostras de PP, PP/OG, PP/OG/C6, PP/OG/C8 e PP/OG/C10.....	53
Tabela 1 - Teores de PP, óxido de grafeno (OG) e agentes de acoplamento	41

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Anidrido maleico
C6	Ácido hexanóico
C8	Ácido octanóico
C10	Ácido decanóico
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
NFC	Nanofibras de carbono
NTC	Nanotubos de carbono
OG	Óxido de grafeno
PP	Polipropileno
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês: <i>thermogravimetric analysis</i>)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVO GERAL	12
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 NANOTECNOLOGIA	14
2.1.1 Nanomateriais	14
2.2 GRAFENO	15
2.2.1 Métodos de produção de grafeno	17
2.3 ÓXIDO DE GRAFENO	20
2.3.1 Métodos mais comuns de oxidação de grafite	21
2.4 MATERIAIS POLIMÉRICOS E SUAS CARACTERÍSTICAS	22
2.4.1 Classificação dos polímeros	23
2.5 POLIPROPILENO	25
2.5.1 Estrutura do polipropileno	27
2.6 COMPÓSITOS	29
2.7 NANOCOMPÓSITOS	31
2.7.1 Métodos de produção de nanocompósitos	33
2.8 AGENTES DE ACOPLAMENTO	35
2.9 AGENTES DE ACOPLAMENTO NO COMPÓSITO PP/OG	39

3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 MATERIAIS.....	40
3.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	41
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	42
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) ..	42
3.3.2 Ensaio mecânicos	42
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	44
4.2 ENSAIOS MECÂNICOS.....	48
4.2.1 Resistência à deformação	48
4.2.2 Resistência à flexão	50
4.2.3 Módulo de flexão	50
4.2.4 Resistência ao impacto	51
4.3 ESTABILIDADE TÉRMICA.....	52
5 CONCLUSÃO	55
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Compósitos são constituídos de dois ou mais materiais diferentes que quando combinados formam um material com propriedades que não são encontradas em nenhum dos dois materiais componentes separadamente (ASTM D3878-16). São formados por duas fases, a matriz e a fase dispersa, também chamada de reforço (VENTURA, 2009; LEVY NETO; PARDINI, 2018). Nanocompósito, por sua vez, é o compósito em que a fase reforço apresenta ao menos uma dimensão em escala nanométrica (EBRAHIMI, 2012).

Grafeno é um alótropo do carbono formado por uma camada bidimensional de um átomo de espessura (0,5–0,6 Å) com hibridização sp^2 ligados entre si formando hexágonos (ALLEN *et al*, 2010). É eletricamente supercondutor, flexível, impermeável e praticamente transparente, com 97,7% de transparência para a luz visível (KHAN *et al*, 2016). Graças às suas características o grafeno tem grande valia como reforço em nanocompósitos (KHAN *et al*, 2016).

Óxido de grafeno (OG) é um composto muito similar ao próprio grafeno. A estrutura carbonosa dos dois materiais é a mesma, porém o OG apresenta grupos funcionais oxigenados. Apesar de já ser conhecido há 150 anos, o OG recebeu mais atenção somente em 2004 após a descoberta do grafeno, tendo em vista que a sua redução é uma alternativa fácil e barata para a produção de grafeno. Inicialmente, o ressurgimento do interesse pelo OG foi devido apenas por ele ser visto como uma rota para a obtenção do grafeno. Porém, logo descobriu-se que o OG possui ele próprio propriedades interessantes e em alguns aspectos vantagens em relação ao próprio grafeno. Sua principal vantagem em relação ao grafeno é a sua solubilidade e processabilidade em água e muitos solventes orgânicos. A possibilidade de produção em massa também o torna muito atrativo para aplicações práticas, como, por exemplo, reforço em nanocompósitos (GUDARZI *et al*, 2017, DREYER *et al*, 2010).

Polipropileno (PP) é um polímero semicristalino, termoplástico, formado por cadeias helicoidais de hidrocarbonetos saturados. É mais rígido que a maioria das poliolefinas, tem baixo custo de produção, é não polar, é facilmente reciclado e

apresenta baixa constante dielétrica. Além disso, pode ser produzido na forma de filmes e películas, chapas, fios, *pellets* e espuma; e tem um amplo campo de aplicações (MAIER; CALAFUT, 1998).

Um dos fatores que mais influenciam o melhor aproveitamento das melhorias que uma carga pode proporcionar a um compósito é o grau de dispersão das cargas na matriz. Isso se deve ao fato de que quanto melhor for essa distribuição maior será a área interfacial entre os componentes da carga e os da matriz. Porém, nem sempre matriz e cargas têm naturezas quimicamente compatíveis, como diferenças de polaridades ou hidrofobicidade, e formam compósitos com propriedades não ideais (OLIVEIRA; BEATRICE, 2018).

Para contornar esse problema e fazer com que a interação interfacial entre matriz e carga seja melhorada, pode-se fazer o uso de agentes de acoplamento, que são uma classe de aditivos que promovem alto grau de interação entre as fases (GARBIN, 2013).

O presente trabalho tem como proposta a avaliação da ação dos ácidos hexanóico, octanóico e decanóico como agentes de acoplamento no nancompósito de polipropileno e óxido de grafeno, com o objetivo de tornar possível a produção de compósitos de polipropileno/óxido de grafeno com propriedades mecânicas e estabilidade térmica melhoradas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a ação compatibilizante dos ácidos hexanóico, octanóico e decanóico em compósitos de polipropileno reforçados com óxido de grafeno.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Verificar a dispersão e compatibilização do óxido de grafeno tratado na matriz de polipropileno utilizando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

b) Avaliar qual dos ácidos carboxílicos utilizados acarreta em melhor desempenho das propriedades mecânicas dos compósitos através de ensaios de resistência à flexão e resistência ao impacto.

c) Investigar por análise termogravimétrica o efeito dos ácidos carboxílicos na estabilidade térmica do compósito.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 NANOTECNOLOGIA

Nanotecnologia pode ser definida como a criação, manipulação e exploração de matérias em escala nanométrica, correspondendo um nanômetro a um bilionésimo de metro (LONGO, 2004). É uma área do conhecimento que representa a convergência de várias áreas da ciência e tecnologia, como matemática, física, química, biologia, engenharia e computação (NOUAILHAT, 2006). O conceito de “nano” foi introduzido pela primeira vez em 1959 pelo físico americano Richard Feynman durante sua palestra *There's plenty of room at the bottom* (“Há bastante espaço no fundo” em tradução livre) durante a conferência da American Physical Society (NOUAILHAT, 2006). Segundo Feynman a manipulação de átomos para a criação de novas estruturas era perfeitamente possível pelas leis da física e a maior dificuldade apresentada seria enxergar tais estruturas em escala nanométrica (SCHULZ, 2018).

2.1.1 Nanomateriais

Nanomateriais destacam-se por apresentarem elevada área superficial em relação aos outros materiais. Até 50% dos átomos de um nanomaterial encontram-se em sua superfície. Desta forma, em materiais nessa escala a superfície influencia fortemente as propriedades óticas e elétricas. Pelo mesmo motivo, são muito usados em aplicações em que a razão da área por volume são importantes, como os catalisadores (KUNO, 2004).

Outro aspecto interessante proveniente da grande razão área/volume é o surgimento de efeitos quantomecânicos. Nanopartículas podem ter propriedades visuais inesperadas porque elas são pequenas o bastante para confinar seus elétrons e produzir efeitos quânticos. Suspensão de nanopartículas são possíveis, pois as

interações entre as moléculas de solvente e a superfície das partículas são tão fortes que superam as diferenças de densidade, impedindo que as partículas não afundem nem flutuem (VISAHK, 2016).

Um exemplo de nanomaterial são os nanodiamantes, usados no estudo de criptografia quântica (NOUAILHAT, 2006). Porém os nanomateriais mais conhecidos são as nanoespécies de carbono, como o grafeno, os nanotubos de carbono e o fulereno. As propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono, que é dez vezes mais duro que o aço, por exemplo, fazem com que sejam usados para aumentar a resistência de tecidos e compósitos poliméricos, atuando como fase dispersa (NOUAILHAT, 2006). Grafeno é muito utilizado em nanocompósitos poliméricos, sua adição como reforço leva a um aumento da resistência mecânica e melhora nas propriedades térmicas e elétricas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

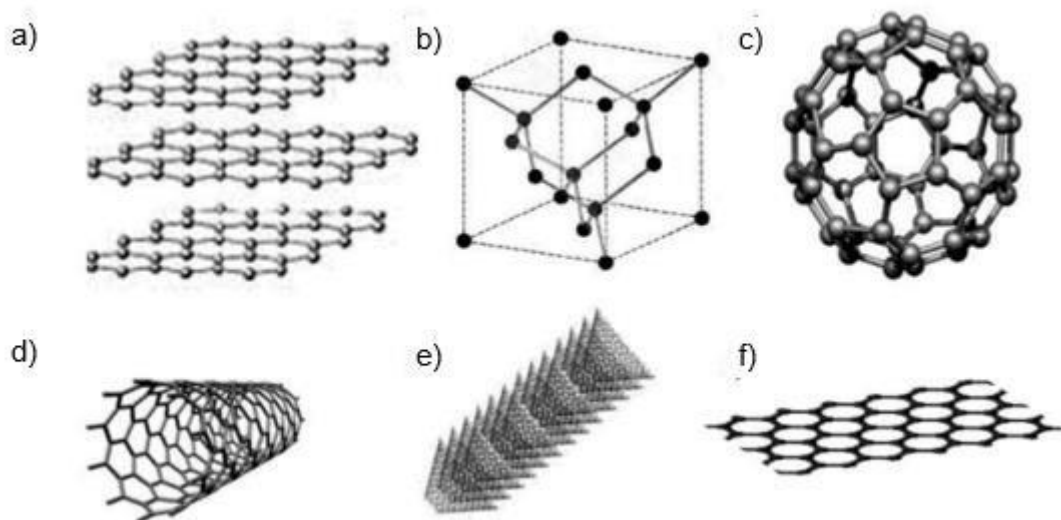
Ainda que seja uma tecnologia relativamente custosa e de difícil manipulação, as propriedades obtidas na escala nano fazem com que a nanotecnologia seja bastante difundida, estando presente em 12 mil empresas de 53 países. Estimativas da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) para insumos para a área são da ordem de 25 bilhões de dólares para 2025 (CNPEM, 2019).

2.2 GRAFENO

Grafeno é um alótropo do elemento químico carbono, assim como o diamante e o grafite, de ocorrência natural; o fulereno, os nanotubos de carbono (NTC) e as nanofibras de carbono (NFC) (LAVÍN LÓPEZ *et al*, 2016). É formado por uma camada bidimensional de um átomo de espessura (0,5–0,6 Å) com hibridização sp^2 ligados entre si formando hexágonos, uma estrutura muitas vezes chamada de favo de mel (ALLEN *et al*, 2010). Pode ainda ser considerado como unidade formadora de outros alótropos. O grafite é formado por camadas de grafeno empilhadas e ligadas entre si por ligações de van der Waals, enquanto o fulereno e os NTC são grafenos dobrados sobre si (KHAN *et al*, 2016; GUDARZI *et al*, 2017) como mostra a Figura 1.

Apesar de materiais gráfiticos serem estudados desde muito tempo e da existência do grafeno ser conhecida desde 1960, somente em 2004 foi obtida pela primeira vez uma monocamada de grafeno. O feito foi conseguido pelos pesquisadores da Universidade de Manchester, Andre Geim e Konstantin Novoselov, através de esfoliação mecânica de grafite usando fita adesiva (LAVÍN LÓPEZ *et al*, 2016). Seus posteriores estudos com o material obtido lhes renderam o prêmio Nobel de física em 2010 (ALLEN *et al*, 2010).

Figura 1 - Estrutura do (a) grafite, do (b) diamante, do (c) fulereno, dos (d) NTC, das (e) NFC e do (f) grafeno.



Fonte: Adaptado de LAVÍN LÓPEZ *et al* (2010).

Desde a sua descoberta o grafeno tem gerado grande interesse da pesquisa e da indústria, com milhares de patentes e centenas de milhares de trabalhos acadêmicos relacionados a ele (KHAN *et al*, 2016). Tanto interesse se deve às excepcionais propriedades. É eletricamente supercondutor, mais condutor que o

cobre; é flexível, impermeável e é praticamente transparente, com 97,7% de transparência para a luz visível (KHAN *et al*, 2016).

As ligações covalentes entre os átomos de carbono fazem com que tenha grande resistência à tração e o fato de todos os seus átomos se encontrarem na superfície faz com que seja acessível pelas duas faces. Logo, há maior área superficial e mais interação com as moléculas que o rodeiam. A combinação de elevada área superficial e grande resistência à tração com o fato dos carbonos poderem ser hibridizados a sp^3 torna o grafeno um material de grande valia como carga de reforço em compósitos. Pesquisas mostraram que a adição de grafeno à resina epóxi tem o mesmo efeito no aumento da resistência do material que uma quantidade dez vezes maior de NTC (KHAN *et al*, 2016).

2.2.1 Métodos de produção de grafeno

Existem alguns métodos conhecidos de produção de grafeno, cada um gerando produtos de variadas dimensões, qualidade e quantidade.

O método da microesfoliação mecânica, usado por Geim e Novoselov, consiste no uso de fita adesiva comum para a retirada de camadas cada vez mais finas de grafite pirolítico altamente orientado e posterior transferência para um substrato adequado, normalmente óxido de silício (ALENCAR; SANTANA, 2017). O processo é repetido até a obtenção da monocamada de grafeno. Este método permite a obtenção de grafeno de alta qualidade, porém em pequenas quantidades, o que faz com que o método seja muito utilizado para o estudo das propriedades fundamentais do grafeno, não sendo usado para aplicações em grande ou média escala (KHAN *et al*, 2016).

No método da sublimação de silício, *wafers* de 6H-SiC são aquecidos a temperaturas em torno de 1200 a 1600 °C sob vácuo. Nessa temperatura o silício sublima e os átomos de carbono que sobram se rearranjam em forma de grafeno. O uso em escala industrial é limitado pelo alto custo dos *wafers* de SiC.

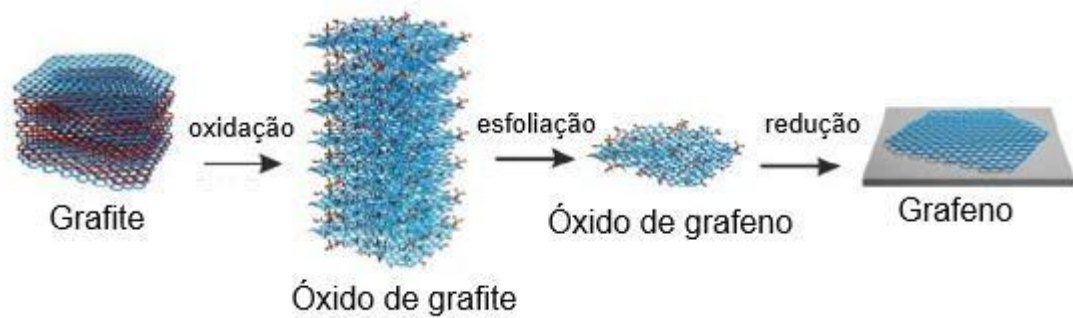
O método de deposição química em fase vapor é capaz de produzir grandes camadas de grafeno de alta qualidade, com custo relativamente baixo e facilmente escalonável, por consequência tendo um alto rendimento. O método consiste em aquecer em um forno um substrato metálico, normalmente cobre ou níquel, com a finalidade de causar o seu recozimento e por consequência o aumento do tamanho dos domínios metálicos. Em seguida, hidrogênio, nitrogênio, e uma fonte de carbono, como metano, são inseridos no forno. O metano, ou outra fonte de carbono usada, sofre decomposição e os átomos de carbono se depositam na superfície metálica por adsorção química. O hidrogênio atua como catalisador nessa reação. Uma desvantagem do método é o fato do grafeno tender a enrrugar-se devido a diferença do seu coeficiente de expansão térmica e o do metal usado como substrato. Tal desvantagem pode ser mitigada com recozimento adequado do metal ou com a utilização de um metal mais adequado (LAVÍN LÓPEZ *et al*, 2016; KHAN *et al*, 2016).

Uma maneira de produzir grandes quantidades de grafeno é usando o método da microesfoliação química de óxido de grafite. O método consiste em oxidar (química ou termicamente) grafite a óxido de grafite. A inserção dos grupos funcionais oxigenados na estrutura carbonosa faz com que a distância interlamelar, ou seja, entre as camadas, aumente. A posterior solubilização do produto em meio aquoso faz com que essa distância fique ainda maior, pois a forte afinidade dos grupos funcionais com a água faz com que ela penetre na estrutura. A distância lamelar do grafite puro é em torno de 0,34 nm, aumentando para 0,6 nm após oxidação e por consequência enfraquecendo as ligações de van der Waals entre as camadas.

Posteriormente, o material é submetido a esfoliação, que pode ser realizada por uma variedade de métodos térmicos ou mecânicos, para que as camadas se desprendam em monocamadas, entre outros tamanhos de camadas. Os métodos mais comum são a sonicação e/ou agitação do grafite oxidado em meio aquoso. Uma monocamada de óxido de grafite é chamada de óxido de grafeno (OG) e sua redução, para remover os grupos funcionais ainda ligados a ele, produz monocamadas de grafeno (KHAN *et al*, 2016). Quase nada do carbono presente no grafite originalmente é perdido durante o processo, que pode atingir rendimentos de até 96% (BOEHM, 2010). Um esquema simplificado da microesfoliação mecânica de grafite é mostrado na Figura 2.

Diferentes parâmetros durante a etapa de oxidação, como temperatura, tempo de reação, agente redutor e fonte de grafite, geram OG's com diferentes quantidades de grupos oxigenados e por consequência diferentes propriedades (MEHL, 2014).

Figura 2 - Microesfoliação de grafite oxidada para obtenção de OG.



Fonte: Adaptado de DIMIEV (2017)

Com tantas características diferenciadas o campo de aplicações do grafeno é vasto e com tendência a aumentar conforme vão se descobrindo maneiras mais práticas de obtê-lo em grandes quantidades e em boa qualidade. As aplicações incluem: sistema de transporte de drogas, sensores, transistores, supercapacitores, sensores de gases, filmes condutores transparentes, semicondutores, membranas de gases (LAVÍN LÓPEZ *et al*, 2016).

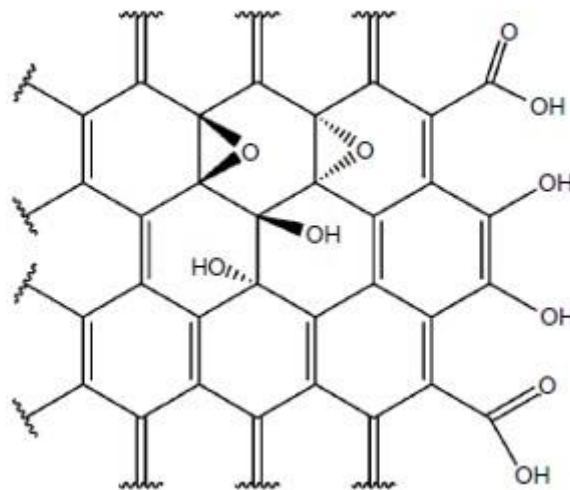
2.3 ÓXIDO DE GRAFENO

Inicialmente chamado de ácido gráfitico, graças as suas propriedades ácidas (BOEHM, 2010), o óxido de grafeno (OG) é um composto muito similar ao próprio

grafeno. A estrutura carbonosa dos dois materiais é a mesma, porém o OG apresenta grupos funcionais oxigenados e sua espessura é de 0,8 a 1,2 Å. Foi descrito brevemente pela primeira vez na revista científica parisiense *Annales de chimie et de physique* em 1855 pelo britânico Sir Benjamin Collins Brodie, que chegou ao grafite oxidado enquanto estudava a reatividade de grafite em flocos (DREYER *et al*, 2010). Em 1859 Brodie publicou as propriedades do óxido de grafite e um procedimento de oxidação de grafite com clorato de potássio em ácido nítrico fumegante, que ficou conhecido como método de Brodie.

Apesar de ser conhecido há mais ou menos 150 anos, o OG era considerado uma curiosidade de laboratório, tendo recebido mais atenção somente em 2004 após as descobertas de Geim e Novoselov, tendo em vista que a sua redução é uma alternativa fácil e barata para a produção de grafeno (LERF, 2017). Ainda que suas propriedades sejam bastante conhecidas, sua exata estrutura molecular não é, tendo sido propostos vários modelos até hoje. O mais aceito é o modelo de Lerf-Klinowski, mostrado na Figura 3, proposto em 1998 (DREYER *et al*, 2010).

Figura 3 - Forma simplificada do modelo de Lerf-Klinowski para o OG.



Fonte: DIMIEV (2017)

2.3.1 Métodos mais comuns de oxidação de grafite

Os três métodos de oxidação do grafite mais comuns são o método de Brodie, de Staudenmaier e de Hummers e Offeman, sendo uma versão melhorada deste último o mais popular devido a ter tempos de reação menores, utilizar reagentes menos perigosos e não produzir produtos secundários tóxicos (LERF, 2017). As principais diferenças entre os métodos são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Métodos de síntese do OG

	Método de Brodie	Método de Staudenmaier	Método de Hummers	Método de Hummers Modificado	Método de Hummers Melhorado
Oxidantes	KClO ₃ , HNO ₃	KClO ₃ , NaClO ₃ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ , NaNO ₃	KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ , NaNO ₃	KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄
Toxicidade	Sim	Sim	Não	Não	Não
Vantagens			- Maior oxidação que os Métodos de Brodie e Staudenmaier	-Nível de oxidação melhorado e, por consequência, melhor performance do produto	- Redução de defeitos no plano basal -Menos impacto ambiental pois não gera gases tóxicos
Desvantagens	- Baixa dispersão em meios básicos -Limitação de tamanho e espessura -Estrutura imperfeita	-Método perigoso e demorado -Adição de KClO ₃ geralmente leva mais de uma semana e CO ₂ é gerado, o que cria a necessidade de remoção do gás -Perigo de explosão é constante	- Oxidação considerada incompleta	- Processo de separação e purificação demorados	

Fonte: Adaptado de LAVÍN LÓPEZ *et al* (2015).

Inicialmente, o ressurgimento do interesse pelo OG se deu apenas por ele ser visto como uma rota para a obtenção do grafeno e suas propriedades. Porém, logo descobriu-se que o OG é bastante versátil e em alguns aspectos apresenta vantagens

em relação ao próprio grafeno. Sua principal vantagem em relação ao grafeno é a sua solubilidade e processabilidade em água e muitos solventes orgânicos. Outra propriedade interessante é a possibilidade de alteração de suas propriedades alterando a quantidade de grupos funcionais através da oxidação/redução. A possibilidade de produção em massa também o torna muito atrativo para aplicações práticas. Além disso, é fotoluminescente na região do ultravioleta e do visível. Outra diferença significativa em relação ao grafeno é a condutividade elétrica. Enquanto grafeno puro é supercondutor o OG é isolante devido a presença dos grupos oxigenados e a ruptura da rede de ligações sp^2 ocasionada pela oxidação (GUDARZI *et al*, 2017, DREYER *et al*, 2010).

Suas aplicações incluem: transistor de efeito de campo, sensores de gases, de umidade e biológicos; baterias, supercapacitores, membranas de separação molecular, além dos mais diversos compósitos e nanocompósitos (DIMIEV; EIGLER, 2017).

2.4 MATERIAIS POLIMÉRICOS E SUAS CARACTERÍSTICAS

Polímeros são definidos como substâncias compostas por moléculas formadas por longas cadeias de um ou mais tipos de átomos, ou grupos de átomos, chamados de monômeros, ligados uns aos outros através de ligações covalentes. Podem ser naturais, como DNA, proteínas e polissacarídeos; ou sintéticos, como polipropileno, polietileno e policloreto de vinila (YOUNG; LOVELL, 2011).

Apesar de polímeros serem usados pelo homem pelo menos desde 1820, quando Thomas Hancock fez seus primeiros experimentos com borracha natural, somente no início do século XX o primeiro produto polimérico totalmente sintético passou a ser comercializado. Trata-se da polioxibenzimetilenglicolanidrido, resina polimérica inventada por Leo Baekeland, comumente chamada de baquelite, cuja produção teve início em 1910 (YOUNG; LOVELL, 2011).

Devido à sua grande variedade, versatilidade, baixo custo e bom desempenho, os polímeros estão presentes em quase todos os aspectos do cotidiano

das pessoas. Suas aplicações incluem embalagens de todos os tipos, roupas, eletrodomésticos, eletrônicos, indústria automotiva, indústria civil, indústria aeroespacial, material de uso médico, entre muitos outros. Atualmente, devido a vasta gama de aplicações dos polímeros, o mercado desse produto é bilionário. Estimativas de 2019 apontam um mercado em 2025 no valor de 750 bilhões de dólares para polímeros em geral, sendo 63 bilhões de dólares referente ao mercado de polipropileno (IBTRMP, 2018).

2.4.1 Classificação dos polímeros

Polímeros podem ser classificados em termoplásticos, termorrígidos e elastômeros. Termoplásticos são polímeros que tornam-se fluidos e maleáveis com a aplicação de calor, pois com aquecimento há o enfraquecimento das ligações de van der Waals que ligam as cadeias, permitindo, assim, que deslizem umas em relação as outras (ABMACO, 2009). Isso faz que seja possível moldá-los em qualquer formato desejado, o que os torna a classe de polímeros mais comercializada. Além disso, são, geralmente, isolantes térmico e elétrico e com alta resistência a impactos (SPINACÉ, 2011).

Os termoplásticos, por sua vez, são subclassificados em cristalinos e amorfos. Amorfos são termoplásticos cujas cadeias poliméricas não apresentam nenhuma ordem, já os cristalinos têm cadeias que dobram-se sobre si mesmas, formando lamelas, e lamelas que se arranjam ordenadamente, formando cristais. Porém, mesmo os termoplásticos que cristalizam não têm uma cristalização perfeita, tendo diversas regiões cristalinas intercaladas por regiões amorfas. Portanto, com exceção de casos em que o processo de polimerização seja específico para produzir polímeros altamente cristalinos, termoplásticos não amorfos são na verdade semicristalinos (YOUNG; LOVELL, 2011).

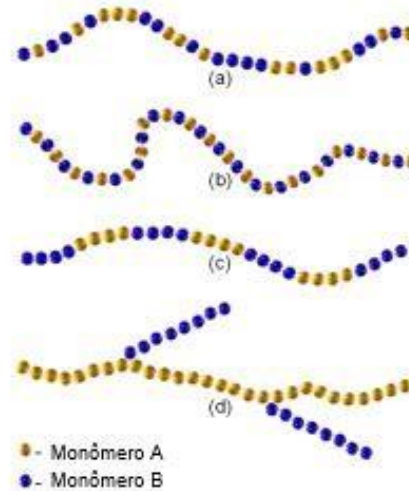
Termorrígidos são materiais duros e pouco maleáveis que sofrem degradação com a aplicação de calor. Tais características se devem a presença de alta densidade

de reticulação, cadeias poliméricas ligadas umas às outras formando uma intrincada rede que limita a mobilidade molecular (YOUNG; LOVELL, 2011). Assim, mesmo com o aumento de temperatura as cadeias poliméricas não deslizam umas sobre as outras e tornam o polímero líquido. Isso não pode ser contornado com um aumento ainda maior da temperatura, pois o material sofre degradação antes de se tornar líquido. Por isso não podem ser facilmente reprocessados.

Elastômeros são polímeros que apresentam baixa densidade de reticulação, ou seja, poucas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, o que lhes dá propriedades elásticas. A reticulação é baixa o suficiente a ponto de permitir certa mobilidade às cadeias, porém alta o suficiente para não permitir fluxo. Assim, quando aplicada força, o material sofre esticamento até um limite e retorna ao formato inicial quando o estresse é aliviado (YOUNG; LOVELL, 2011).

Quando os polímeros são formados por apenas um tipo de monômero eles são chamados de homopolímeros. Polímeros que em sua composição possuem monômeros diferentes são denominados copolímeros. Os copolímeros, por sua vez, são subclassificados conforme a posição relativa dos diferentes monômeros na cadeia polimérica em: alternados, em bloco, graftizados e aleatórios. Copolímeros alternados são aqueles em que os diferentes monômeros alternam-se ao longo da cadeia, não havendo repetição, ou seja, cada monômero liga-se somente a um monômero diferente. Copolímeros em blocos são formados por pequenos blocos de monômeros diferentes. Cada bloco, por sua vez, é constituído pela ligação de monômeros iguais entre si. Copolímeros graftizados são polímeros anteriormente lineares em que foram introduzidas ramificações formadas por blocos de outro monômero. Por fim, copolímeros aleatórios são os que não apresentam nenhuma ordem aparente quanto a posição dos diferentes monômeros na cadeia. A Figura 4 mostra apresenta os quatro tipos de copolímero (YOUNG; LOVELL, 2011).

Figura 4 - Subclassificação dos copolímeros: (a) aleatório, (b) alternado, (c) em bloco, (d) graftizado.



Fonte: Adaptado de AKAY (2015)

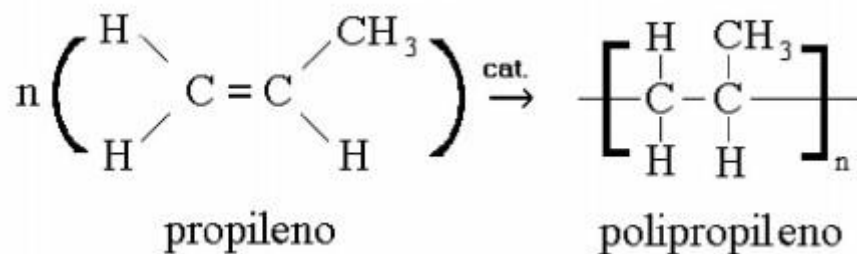
2.5 POLIPROPILENO

Polipropileno (PP) é um polímero semicristalino (cristalinidade entre 60 e 70%), termoplástico, formado por cadeias helicoidais de hidrocarbonetos saturados. É um dos termoplásticos mais leves, com massa específica de $0,9 \text{ g/cm}^3$. Possui uma temperatura de fusão entre 160 e 170 °C, é mais rígido que a maioria das poliolefinas, tem baixo custo de produção, é não polar, é facilmente reciclado, baixa constante dielétrica e resistente a muitos solventes orgânicos, desde que não sejam fortes oxidantes. Entretanto pode ser degradado por solventes clorados e PP não modificado pode se tornar quebradiço a baixas temperaturas. Além disso, pode ser produzido na forma de filmes e películas, chapas, fios, *pellets* e espuma. Tais características garantem que tenha um amplo campo de aplicações, como indústria automotiva, indústria alimentícia, construção civil, indústria moveleira, entre muitas outras (MAIER; CALAFUT, 1998).

É sintetizado a partir da polimerização do propileno, um gás incolor, altamente inflamável, produto do refino do petróleo, na presença de catalisador com

temperatura e pressão controladas, como exemplificado na Figura 5. O primeiro catalisador que tornou a produção do PP comercialmente viável foi o catalisador de Ziegler-Natta, e suas posteriores modificações (HARPER, 2000). Ainda é o catalisador mais usado, pois com ele a produção é relativamente barata e fácil de controlar. Também muito usados na polimerização do PP são os catalisadores metallocenos. São mais caros, porém produzem PP altamente estereoespecíficos com microestruturas altamente definidas (MAIER; CALAFUT, 1998).

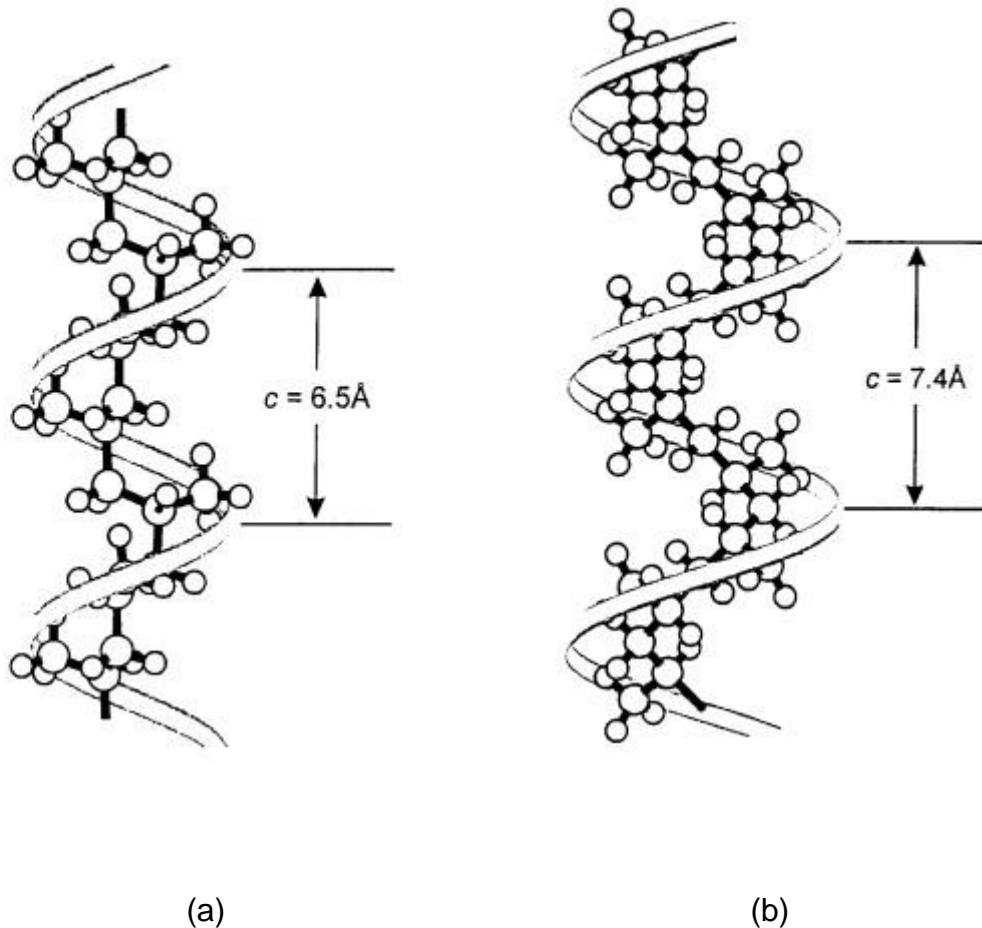
Figura 5 - Reação de polimerização do PP.



Fonte: TROMBETTA (2010)

Durante a polimerização muitas moléculas de propileno são ligadas formando uma longa cadeia helicoidal de carbonos, como mostra a Figura 6, com grupos metila ligados a ela. O catalisador metálico fornece um sítio para tal reação acontecer. Os monômeros vão sendo adicionados a cadeia através de uma reação entre o grupo funcional metálico na ponta na cadeia e a instauração do propileno. O carbono secundário do propileno é inserido entre o catalisador e o último carbono da cadeia (MAIER; CALAFUT, 1998).

Figura 6 - Modelos de cadeia polimérica do PP: (a) isotático, (b) sindiotático.



Fonte: Adaptado de CORRADINI (2004)

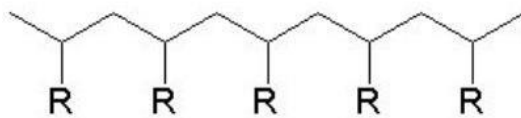
Devido à natureza da polimerização, os PP's apresentam hidrogênios terciários, o hidrogênio do carbono ligado a metila. Isso faz com que ele seja menos resistente à degradação, em especial por oxidação a altas temperaturas, rompendo as cadeias (MAIER; CALAFUT, 1998).

2.5.1 Estrutura do polipropileno

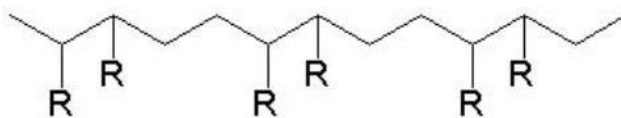
O uso de diferentes catalisadores e parâmetros operacionais durante a polimerização resultam em PP's com características diferentes. Por exemplo,

ocasionalmente a ligação entre propilenos não será cabeça-cauda, podendo ser cauda-cauda, cabeça-cabeça ou misto, o que faz com que o padrão de um grupo metila a cada dois carbonos da cadeia seja perdido, interrompendo a estrutura cristalina e diminuindo a temperatura de amolecimento. Além disso, são formadas cadeias de diferentes tamanhos e pesos, tendo o PP peso molecular médio entre 220.000 e 700.00 g/mol (HARPER, 2000). A Figura 7 ilustra os diferentes tipos de encadeamento dos monômeros.

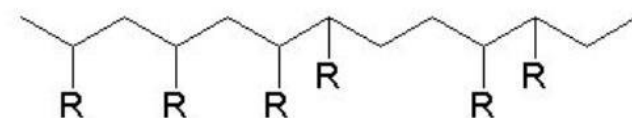
Figura 7 - Possíveis encadeamentos do PP.



encadeamento cabeça-cauda



encadeamento cabeça-cabeça
ou cauda-cauda



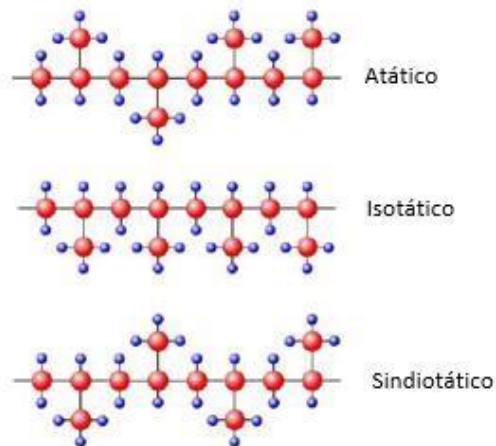
encadeamento misto

Fonte: Adaptado de NUNES; LOPES (2014)

Além disso, o PP pode apresentar três diferentes taticidades. Isotático, sindiotático e atático. Chama-se isotático o PP que apresenta todos os grupos metila do mesmo lado da cadeia carbônica. Sindiotático é o PP que apresenta o grupo metila de lados diferentes da cadeia, intercaladamente. Atático é o que não apresenta

nenhum padrão quanto a localização da metila em relação ao lado da cadeia (MAIER; CALAFUT, 1998). As estruturas de cada um são mostradas na Figura 8.

Figura 8 - Estruturas isoméricas do PP.



Fonte: Adaptado de PITTOL (2016)

Todas essas variáveis interferem nas características do produto, como dureza, rigidez, resistência ao impacto, temperatura de amolecimento, maleabilidade, temperatura de cristalização e cor. Portanto, o PP ideal para cada aplicação vai depender da distribuição de taticidade, distribuição da massa molar e morfologia das lamelas (MAIER; CALAFUT, 1998).

2.6 COMPÓSITOS

De acordo com a norma D3878-16 da *American Society for Testing and Materials*, compósitos são os materiais constituídos de dois ou mais materiais

diferentes, insolúveis entre si, combinados para formar um material de engenharia útil com propriedades que não são encontradas nos seus constituintes separadamente.

São formados por duas fases, a matriz e a fase dispersa, também chamada de reforço. A matriz pode ser polimérica, cerâmica ou metálica, é contínua e se apresenta em maior quantidade que a fase dispersa; fornece estrutura ao compósito e envolve os constituintes da fase dispersa. A fase dispersa normalmente é constituída por cargas, sendo elas partículas ou fibras (VENTURA, 2009; LEVY NETO; PARDINI, 2018).

As propriedades dos compósitos dependem das propriedades tanto da matriz quanto da fase dispersa, de suas quantidades relativas, da geometria e dispersão das cargas e das interações interfaciais entre matriz e reforço (KARAK, 2019). Ainda, apesar das duas fases contribuírem para as propriedades finais do material cada uma delas mantém suas propriedades e se comporta de maneira distinta. Por exemplo, a absorção da energia de impactos é feita pela matriz, enquanto a resistência à tração depende da fase dispersa (GUTIÉRREZ, 2014).

De acordo com o tipo de fase dispersa os compósitos são classificados em três grupos: particulados, fibrosos e estruturais (LEVY NETO; PARDINI, 2018). Quando o reforço possui pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica o material é chamado de nanocompósito. Compósitos que sejam constituídos por dois ou mais reforços diferentes são chamados de híbridos. Obviamente, a variação das quantidades de cada reforço muda as propriedades do material, aumentando assim a sua gama de possíveis aplicações (ARAÚJO *et al.*, 2007).

Por possuírem propriedades como elevada rigidez por unidade de peso, resistência à corrosão, condutividade térmica, fácil moldagem e estabilidade estrutural e boa tenacidade à fratura, os compósitos vêm substituindo os materiais convencionais (VENTURA, 2009). O Quadro 2 ilustra algumas aplicações dos materiais compósitos.

Quadro 2 – Aplicações e vantagens do uso de materiais compósitos.

Indústria	Exemplos	Vantagens
Automotiva e transportes	Carroceria, chassis, componentes de motor, etc.	Elevada firmeza, boa superfície, baixo peso (maior eficiência energética).
Civil	Peças estruturais, tanques, banheiras, móveis.	Elevada resistência mecânica, baixo peso.
Esportes e lazer	Raquetes de tênis, tacos de golfe, estruturas de bicicleta, carros de corrida, etc.	Flexibilidade de design, redução nas vibrações.
Mecânica e química	Tubulações, tanques, vasos de pressão.	Resistência à corrosão.
Aeroespacial	Portas, partes de fuselagem, cauda, flap.	Redução de peso da ordem de 20 a 35%; estabilidade dimensional e térmica.
Elétrica	Circuitos impressos, isolantes, componentes de baterias, etc.	Propriedades específicas.
Energia eólica	Pás de rotores	Baixo peso e excelentes propriedades mecânicas.
Marinha	Mastros, velas, deques, cascos.	Redução de peso representa a possibilidade de maiores velocidades e aceleração.

Fonte: Adaptado de GOSS (2010)

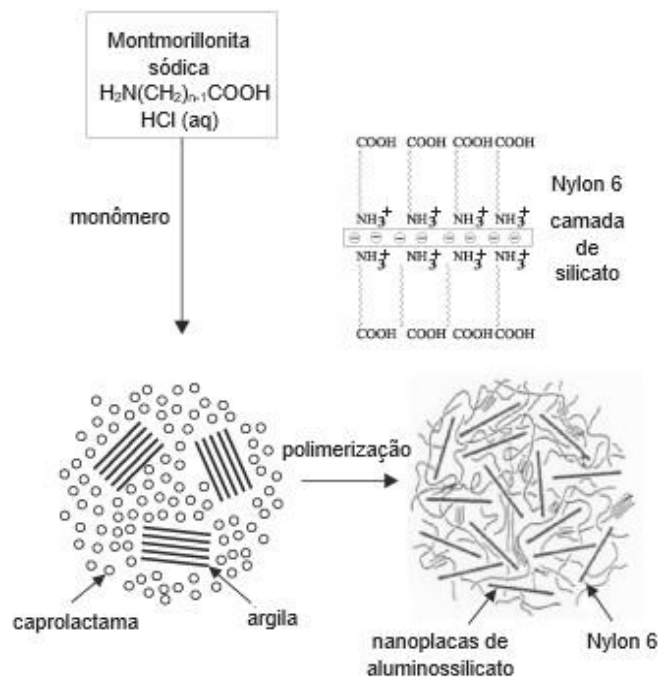
2.7 NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos são definidos como compósitos cuja fase dispersa é constituída de um material que possua pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. A primeira menção na literatura acerca de nanocompósitos poliméricos e cerâmicos é de 1949. É creditada a Bower, que realizou absorção de DNA por montmorillonita (EBRAHIMI, 2012).

Nanocompósitos são objetos de estudo desde 1950, porém somente em na década de 80, após a divulgação de um relatório de pesquisadores da Toyota Motor

Corporation que tais materiais ganharam importância industrial. O relatório apontava grande melhora das propriedades mecânicas do Nylon-6 quando a montmorillonita era usada como reforço (EBRAHIMI, 2012). A Figura 9 ilustra a aplicação da montmorillonita como reforço ao Nylon 6.

Figura 9 - Formação de nanocompósitos de Nylon 6 por polimerização *in situ* (Processo Toyota).

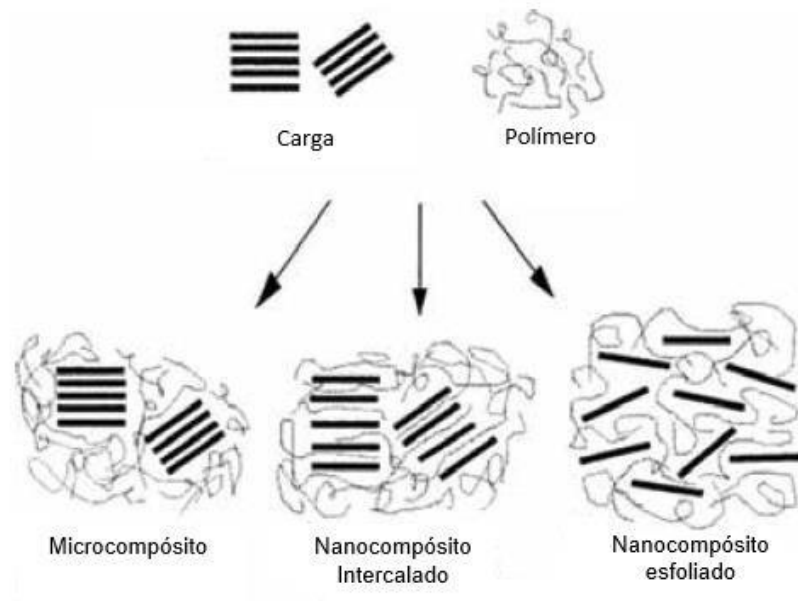


Fonte: Adaptado de FORNES; PAUL (2003).

Assim como em compósitos convencionais, as propriedades dos nanocompósitos são função das quantidades e tipos de matriz e reforço; e do formato, dimensões, dispersão e orientação das partículas. Idealmente as nanopartículas devem ter uma dispersão homogênea na matriz, pois assim obtém-se a maior área interfacial entre as fases. Atingir a dispersão ideal é um passo chave para a obtenção do máximo das melhoras de propriedades proporcionadas pela partícula. Propriedades mecânicas e térmicas, por exemplo, são fortemente influenciadas pela morfologia do material, que depende, entre outras coisas, da dispersão particular (OLIVEIRA; BEATRICE, 2018).

Dependendo do grau de separação das nanopartículas, os nanocompósitos são classificados morfologicamente como: compósitos convencionais (microcompósitos), nanocompósitos intercalados e nanocompósitos esfoliados. Compósitos em que as cadeias poliméricas não conseguem intercalar as partículas, fazendo com que as partículas fiquem aglomeradas em pequenos grupos, comportam-se como um compósito convencional. Nanocompósitos intercalados são aqueles em que uma pequena quantidade de cadeias poliméricas consegue intercalarse com as partículas. Já os nanocompósito esfoliados são aqueles em que as cadeias poliméricas e as nanopartículas são homogeneamente intercaladas, obtendo o máximo das propriedades do reforço devido à grande superfície de contato entre matriz e fase dispersa (OLIVEIRA; BEATRICE, 2018). A Figura 10 mostra os tipos de microestruturas descritos.

Figura 10 - Tipos de microestruturas de compósitos.



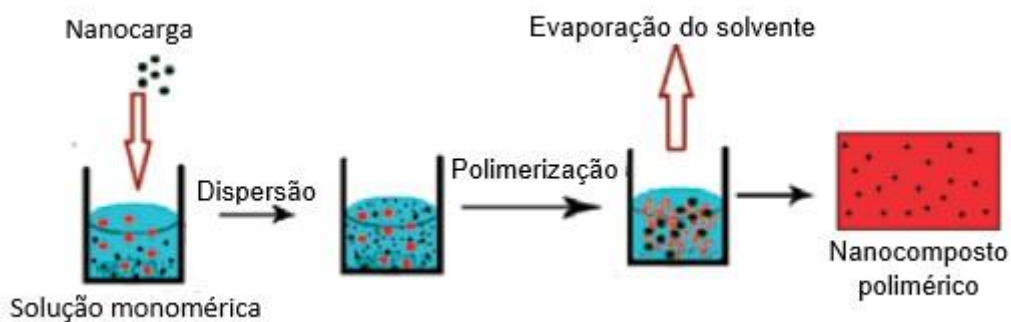
Fonte: Adaptado de ALEXANDRE; DUBOIS (2000)

2.7.1 Métodos de produção de nanocompósitos

A produção de nanocompósitos poliméricos acontece de três maneiras: polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação em polímero fundido. O método ideal vai depender das características do polímero e da nanocarga, além das características que se deseja obter (OLIVEIRA; BEATRICE, 2018)

Na polimerização *in situ*, ilustrada na Figura 11, as nanocargas são dispersadas na solução contendo os monômeros antes que seja iniciada a polimerização, dessa forma, o polímero é formado entremeadado com as nanocargas. É um método que serve como alternativa para a produção de compósitos com polímero termoinstáveis ou insolúveis. As vantagens da polimerização *in situ* incluem morfologia de partícula controlável, boa adesão interfacial das nanocargas, possibilidade de usar maior quantidade de nanocargas sem que haja a formação de aglomerados, obter produtos com melhor performance e poder utilizar tanto termoplásticos quanto termorrígidos (OLIVEIRA; BEATRICE, 2018).

Figura 11 - Ilustração do método de polimerização *in situ*.



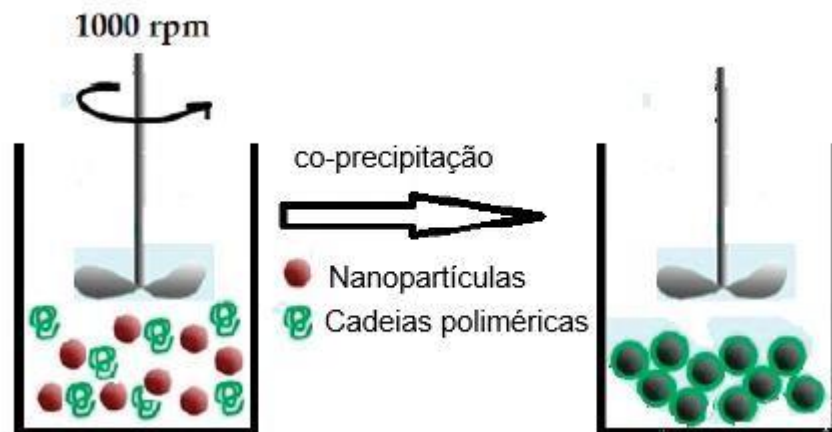
Fonte: Adaptado de OLIVEIRA; BEATRICE (2018)

Na intercalação por solução, ilustrado na Figura 12, polímero e nanocargas são dispersados em solvente adequado. A solução é agitada para que haja uma boa mistura entre as duas fases. Quando o solvente é evaporado as nanocargas mantêm-se dispersas no polímero. As principais vantagens desse método são fácil operação e aplicabilidade para termoplásticos e termorrígidos. A principal desvantagem é a formação de aglomerados, pois pode ser difícil obter a dispersão adequada das cargas

Na intercalação em polímero fundido, as nanocargas são dispersas diretamente no polímero fundido. É compatível com algumas operações industriais,

como moldagem por intrusão e extrusão. As vantagens dessa técnica são dispersão das cargas, aumento da estabilidade térmica e melhora das propriedades mecânicas. Sua principal desvantagem é o uso de altas temperaturas, que pode danificar ou modificar a superfície das cargas (OLIVEIRA; BEATRICE, 2018).

Figura 12 - Ilustração do método de intercalação por solução.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA; BEATRICE (2018)

Nanocompósitos poliméricos e cerâmicos são muito utilizados em uma vasta gama de aplicações, como embalagens, partes automotivas, materiais de construção, biotecnologia, equipamentos médicos e biomédicos. Nanotubos de carbono e grafeno são também aplicados em várias áreas das indústrias eletrônica e optoeletrônicas, incluindo aparelhos como supercapacitores e laser de fibra

2.8 AGENTES DE ACOPLAMENTO

Como já mencionado, um dos fatores que mais influenciam o melhor aproveitamento das melhorias que uma carga pode proporcionar a um compósito é o grau de dispersão das cargas na matriz. Isso se deve ao fato de que quanto melhor

for essa distribuição maior será a área interfacial entre os componentes da carga e os da matriz. Porém, nem sempre matriz e cargas têm naturezas quimicamente compatíveis, como diferenças de polaridades ou hidrofiliicidade, e formam compósitos com propriedades não ideais (OLIVEIRA; BEATRICE, 2018).

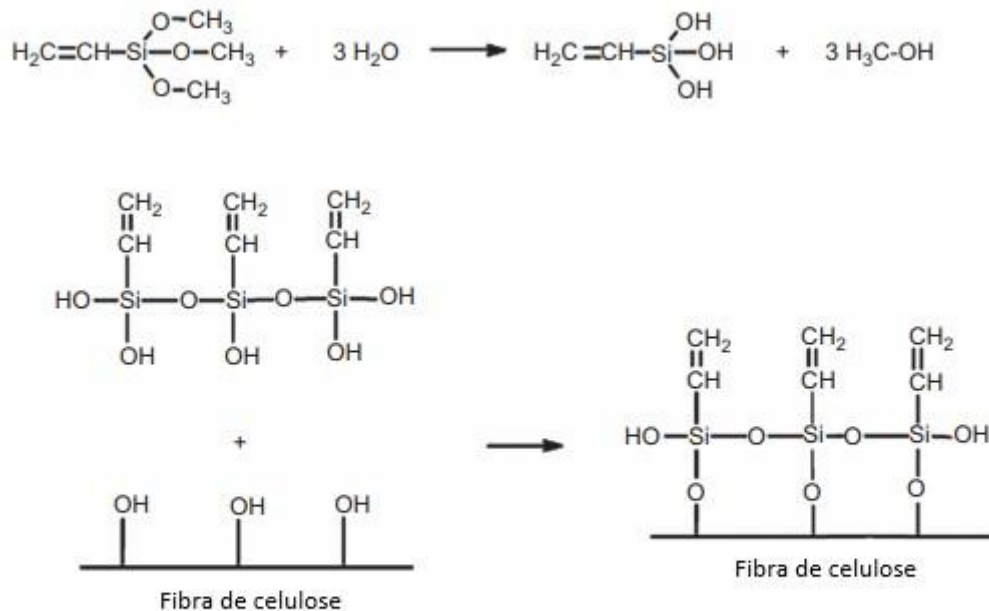
Para contornar esse problema e fazer com que a interação interfacial entre matriz e carga seja melhorada, pode-se fazer o uso de agentes de acoplamento, que são uma classe de aditivos muito usada em compósitos poliméricos. Promovem alto grau de interação entre os polímeros, normalmente apolares, e as cargas, como fibras ou partículas (GARBIN, 2013). São moléculas bifuncionais capazes de reagir com as duas fases, atuando como uma ponte entre os componentes, aumentando consideravelmente sua adesão (COLEMAN, 2011).

Essa forte interação, além de melhorar propriedades mecânicas e térmicas do compósito, ainda aumenta o tempo de vida útil do material. Muitos dos plásticos de alta performance de hoje não existiriam sem o uso de agentes de acoplamento (COLEMAN, 2011). O acoplamento aumenta o estresse interfacial necessário para romper a ligação polímero/carga, o que resulta em maior resistência às forças de tensão e flexão, aumento da rigidez e da dureza. Também faz com que a interface reduza a absorção de água, logo, o compósito, mesmo em condições de umidade alta, mantém suas propriedades e tem melhor estabilidade elétrica.

Dentre as classes de agentes de acoplamento mais usadas atualmente, a mais utilizada é a dos organosilanos. O desenvolvimento desses agentes de acoplamento data do início do desenvolvimento dos agentes de acoplamento em geral. Em meados da década de 40 havia muito interesse industrial nos EUA pelos poliésteres reforçados com fibra de vidro, material com excelente razão rigidez/peso, cotado como possível substituto para metais em diversas aplicações. Entretanto, o desempenho desse material sofria quedas de até 60% quando molhado ou úmido, devido à degradação da interface matriz/reforço pela água. Tal fator incentivou pesquisas de tratamento da fibra de vidro para evitar que isso acontecesse. O primeiro agente de acoplamento a obter certo sucesso nesse aspecto foi um complexo crômico de metil-metacrilato, que reduziu a perda de performance do material quando úmido para 40%. Mas para a Força Aérea dos EUA, que estava interessada na utilização da

resina de poliéster reforçada com fibra de vidro, essa melhora no rendimento não era satisfatória. Por isso, a própria força aérea financiou pesquisas para encontrar um agente de acoplamento que reduzisse a perda de desempenho do material quando molhado para apenas 10%. A família dos acopladores de organosilanos é fruto dessa pesquisa, sendo ainda hoje a mais usada para diversas aplicações (COLEMAN, 2011). A Figura 13 ilustra agentes de silano atuando com agentes de acoplamento em fibras de celulose.

Figura 13 - Mecanismo de agentes de silano em fibras de celulose de compósito.



Fonte: Adaptado de AZMAN; JULKAPLI (2018)

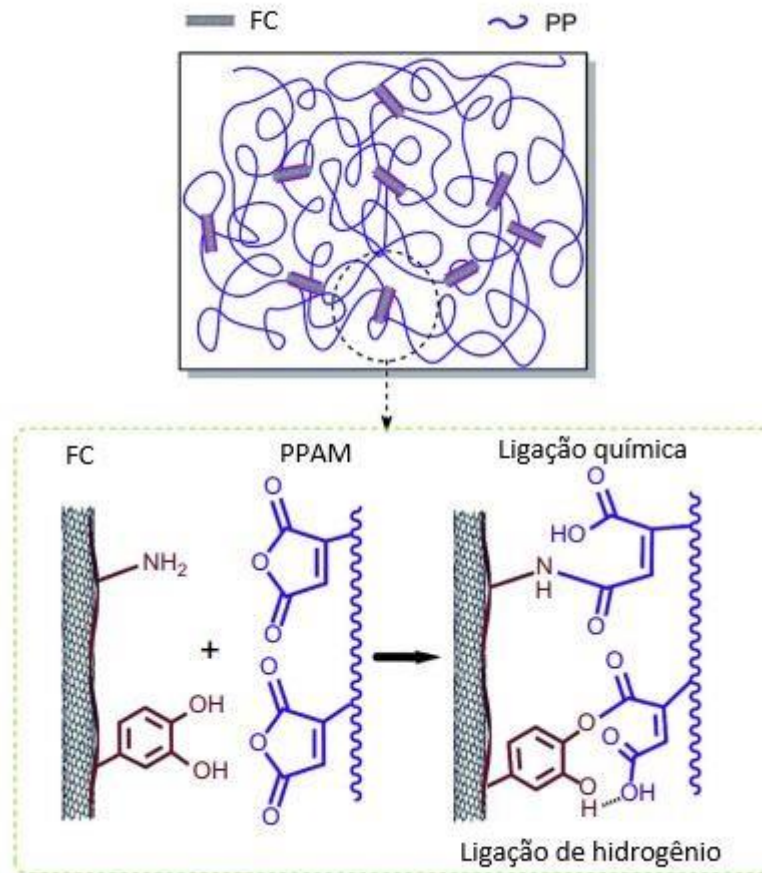
Uma das principais limitações dos organosilanos é o pouco sucesso em cargas com superfícies básicas, notadamente o carbonato de cálcio. Isso levou ao desenvolvimento de acopladores ácidos, como os polímeros grafitizados com ácidos carboxílicos. O impacto comercial desses acopladores vem acelerando graças ao crescente uso de compósitos poliméricos reforçados com madeira e fibras naturais,

onde a principal função do acoplamento é diminuir a absorção de água e a diminuição de propriedades que ela ocasiona. Estudos mostraram que o tratamento de fibras de madeira com ácidos carboxílicos antes de serem incorporadas ao compósito com PP melhorou a adesão interfacial com a matriz e a estabilidade térmica do compósito (POLETTI, 2014). Polímeros grafitizados com anidrido maleico são muito utilizados nesse tipo de aplicação.

Anidrido maleico (AM) é muito usado na grafitização de poliolefinas, como polipropileno e polietileno, que assim passam a ter um grupo funcional polar, melhorando a ligação com cargas polares, como mostra a Figura 14. A reação de grafitização é geralmente induzida por radicais livres. Para tal, usa-se peróxidos, que geram radicais livres na cadeia, às quais são adicionados o anidrido maleico, podendo ser também adicionadas outras moléculas polares, como ácido acrílico e o acetato de vinila (SILVEIRA, 2012; TEDESCO, 2001). O método de grafitização do PP com AM é em estado fundido, usando misturadores ou extrusoras. PP, AM e um iniciador, geralmente um peróxido, são alimentados no equipamento, que opera numa faixa de temperatura entre 20 e 40 °C acima do ponto de fusão do PP. Paralelamente à reação de grafitização, podem ocorrer cisões- β , que são quebras da cadeia polimérica. Devido a essas quebras os tamanhos das cadeias grafitizadas vão ser variados. Os fatores que influenciam essa distribuição de tamanhos são as quantidades de PP, AM e do iniciador, e da temperatura de operação (TEDESCO, 2001; CAO *et al*, 2010; KREY, 2002).

Os agentes de acoplamento podem ser usados fazendo um pré-tratamento das cargas ou adicionados durante a preparação do compósito, *in situ*. As vantagens do pré-tratamento são um bom controle do processo, a não interferência de outros componentes presentes na formulação dos compósitos e a facilidade do tratamento de possíveis gases da reação de grafitização. Nesse método os agente de acoplamento devem ser líquidos na temperatura de tratamento das cargas, ou facilmente dissolvidos em solvente adequado (DEARMITT; ROTHON, 2011).

Figura 14 - Interação das fibras de carbono em compósito de PP tratado com AM.



Fonte: Adaptado de AZMAN; JULKAPLI (2018)

2.9 AGENTES DE ACOPLAMENTO NO COMPÓSITO PP/OG

OG é uma boa alternativa para ser usada como fase de reforço em compósitos com poliméricos, pois mesmo poucas quantidades são suficientes para haver melhora das propriedades térmicas e mecânicas do material. Essa melhora, no entanto, não é o máximo que o OG pode fornecer, pois a maior parte das matrizes poliméricas, incluindo PP, são, diferentemente do PP, apolares, o que faz com que a interação reforço/matriz na interface não seja adequada.

Doufnoune e Haddaoui (2017) mostraram que tal problema pode ser contornado através do uso de agentes de acoplamento e da funcionalização do OG. Foram preparadas amostras de nanocompósitos com a blenda de PP e borracha de etileno-propileno (proporção 85/15) como matriz e OG parcialmente reduzido como reforço em proporção de 0,5; 1; 1,5 e 2% em massa. Além disso, foi preparado OG funcionalizado com dodecilamina e foram utilizados anidrido maleico, maleato de dicitil e metacrilato de glicidil. Foram preparadas todas as combinações de matriz, reforço e agente de acoplamento e comparadas as propriedades mecânicas (resistência à tração e ao impacto), estabilidade térmica e estrutura cristalina. Os resultados mostraram que os compósitos em que foi usado OG graftizado e agentes de acoplamento tiveram melhora significativa na termoestabilidade quando comparados à matriz sozinha, além de apresentarem melhoras mecânicas quando comparados ao compósito de OG não tratado e sem compatibilizantes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O PP homopolímero isotático foi fornecido pela Braskem, indústria química e petroquímica, grade H 103, com índice de fluidez igual a 40 g/10 min (230 °C/2,16 kg).

Para a fase dispersa foi utilizado óxido de grafeno. O óxido de grafeno utilizado foi previamente sintetizado com base em um trabalho anterior (JACOB, 2020) no qual o óxido de grafeno foi obtido pelo método de microesfoliação química, proposto por Hummers e Offeman.

Os agentes de acoplamento utilizados foram o ácido hexanóico (C6), ácido octanóico (C8) e o ácido decanóico (C10), com pureza de 99%, fornecidos pela Sigma Aldrich.

3.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos foram preparados pelo método de mistura por fusão contendo 0,5% em massa de óxido de grafeno e 2% em massa de agente de acoplamento. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura que foi utilizada na discussão deste trabalho, bem como os percentuais em fração mássica de cada componente da mistura.

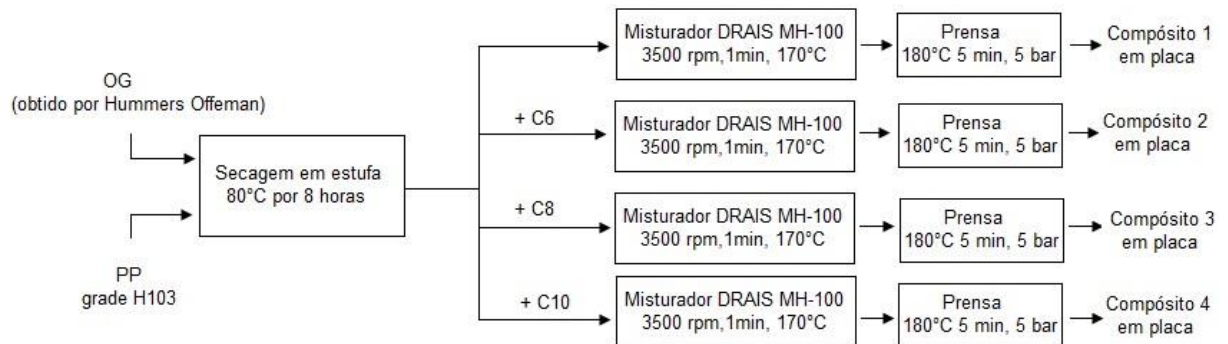
Tabela 1 – Teores de PP, óxido de grafeno (OG) e agentes de acoplamento.

Nomenclatura	PP (% m/m)	GO (% m/m)	Agente de acoplamento (% m/m)
PP	100	0	0
PP/OG	99,5	0,5	0
PP/OG/C6	97,5	0,5	2
PP/OG/C8	97,5	0,5	2
PP/OG/C10	97,5	0,5	2

Fonte: O autor (2021)

A metodologia utilizada na obtenção dos nanocompósitos está representada na Figura 15. Os materiais foram previamente secos em estufa a 80 °C por 8 horas. Após, os materiais foram pesados em balança analítica conforme composição observada na Tabela 1. Depois foram processados em um misturador termocinético tipo DRAIS modelo MH-100 da MH Equipamentos, operando a 3500 rpm a 170 °C por 1 min. Por fim, os nanocompósitos obtidos foram moldados por compressão em uma prensa a temperatura de 180 °C por 5 min a uma pressão de 5 bar, na forma de placas. Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram obtidos por meio do corte das placas.

Figura 15 – Esquema da metodologia utilizada na preparação dos nanocompósitos.



Fonte: O autor (2021)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio da marca Tescan - modelo FEG Mira 3 (República Tcheca), para o PP e para os nanocompósitos obtidos. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro e as análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS.

3.3.2 Ensaio mecânicos

As amostras para os ensaios mecânicos foram previamente acondicionadas no Laboratório de Polímeros LPOL a temperatura de 23 °C e umidade relativa do ar de 50% por 48 h. Os testes foram realizados sob as mesmas condições de temperatura e umidade.

Os ensaios de resistência a flexão foram realizados em máquina universal de ensaios EMIC DL3000, seguindo a norma ASTM D790-03. A velocidade de ensaio utilizada foi de 1,5 mm.min⁻¹. Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados em equipamento CEAST Resil 25 com martelo de 1,0 J, seguindo a norma ASTM D256-04, em corpo de prova com entalhe.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

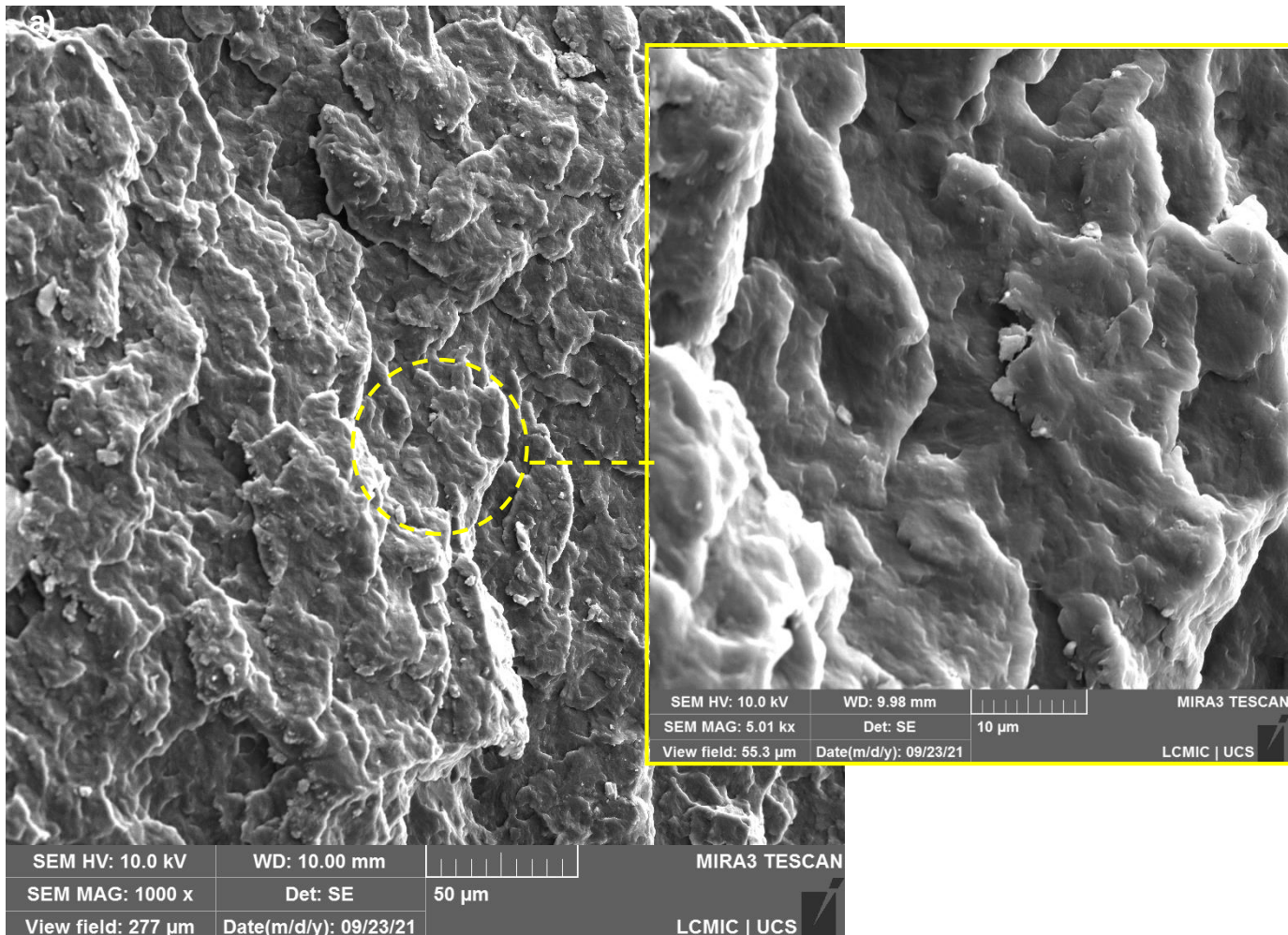
A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de nitrogênio (N₂), com um fluxo de gás de 50 mL.min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 0 a 810 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e utilizando-se 10 mg de amostra. Essa análise foi efetuada em um equipamento Shimadzu (Japão), modelo TGA-50 que se encontra no LPOL da UCS.

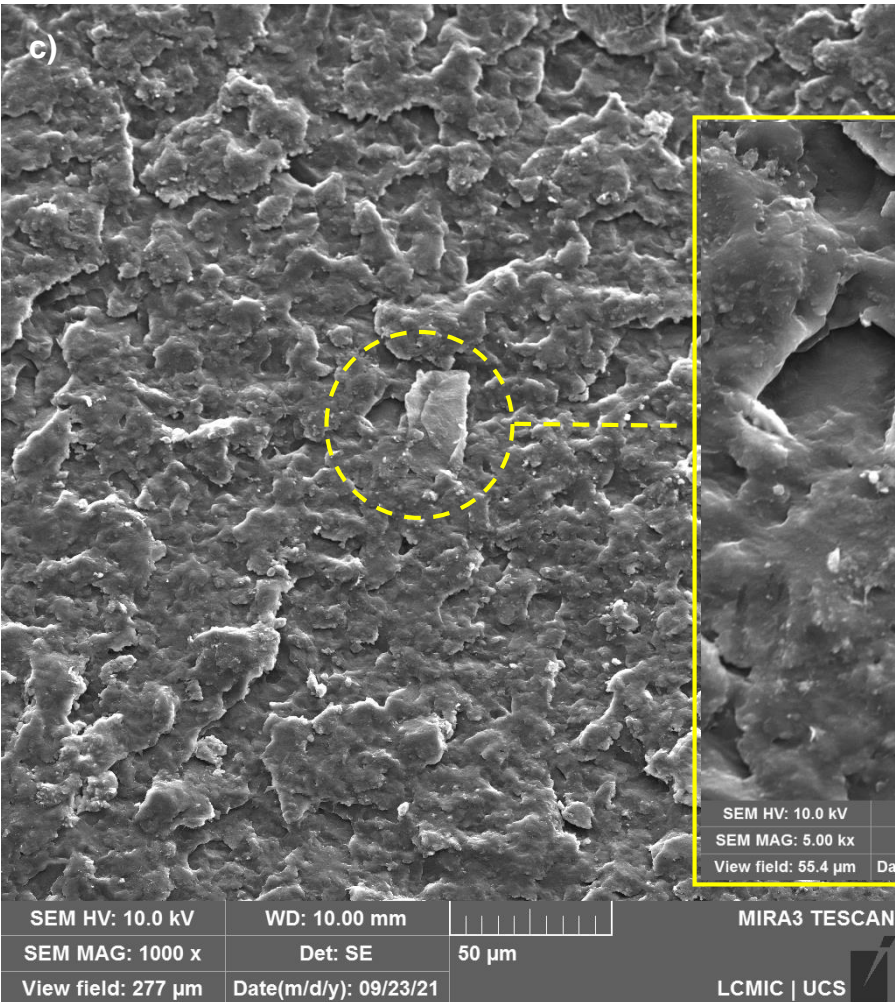
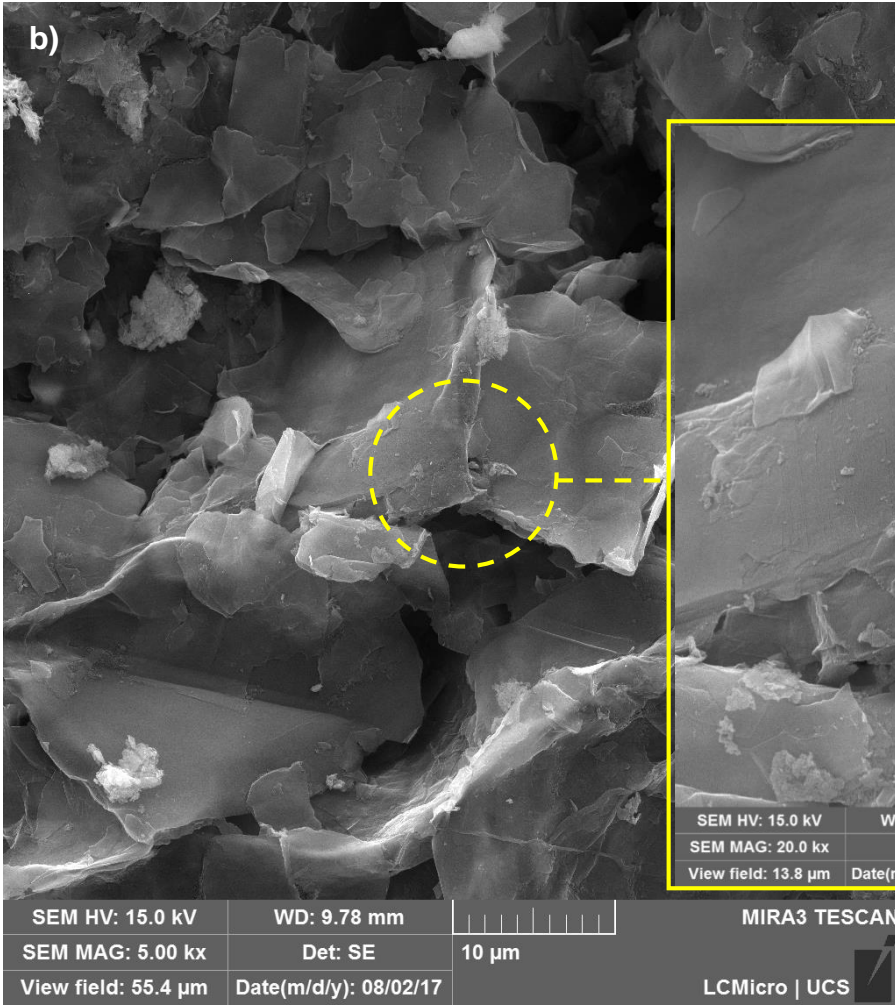
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

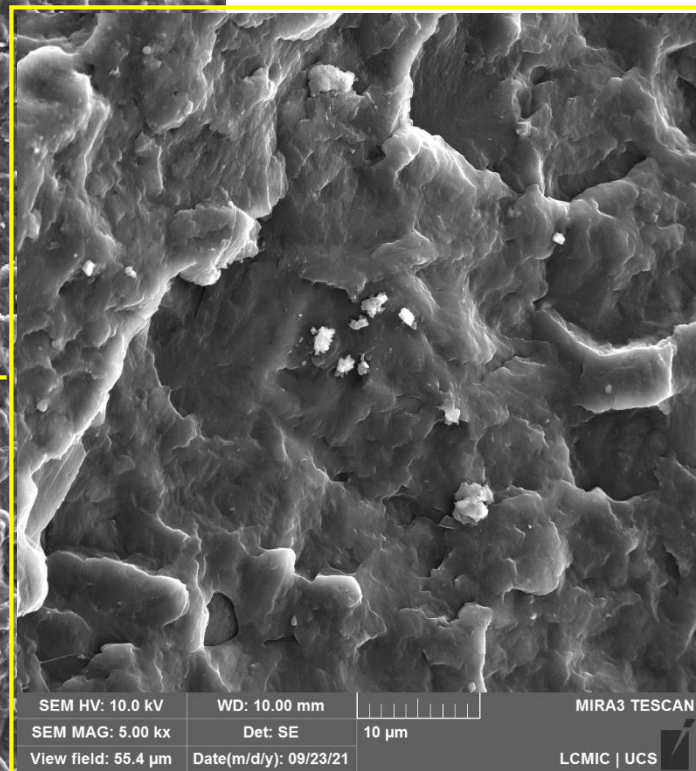
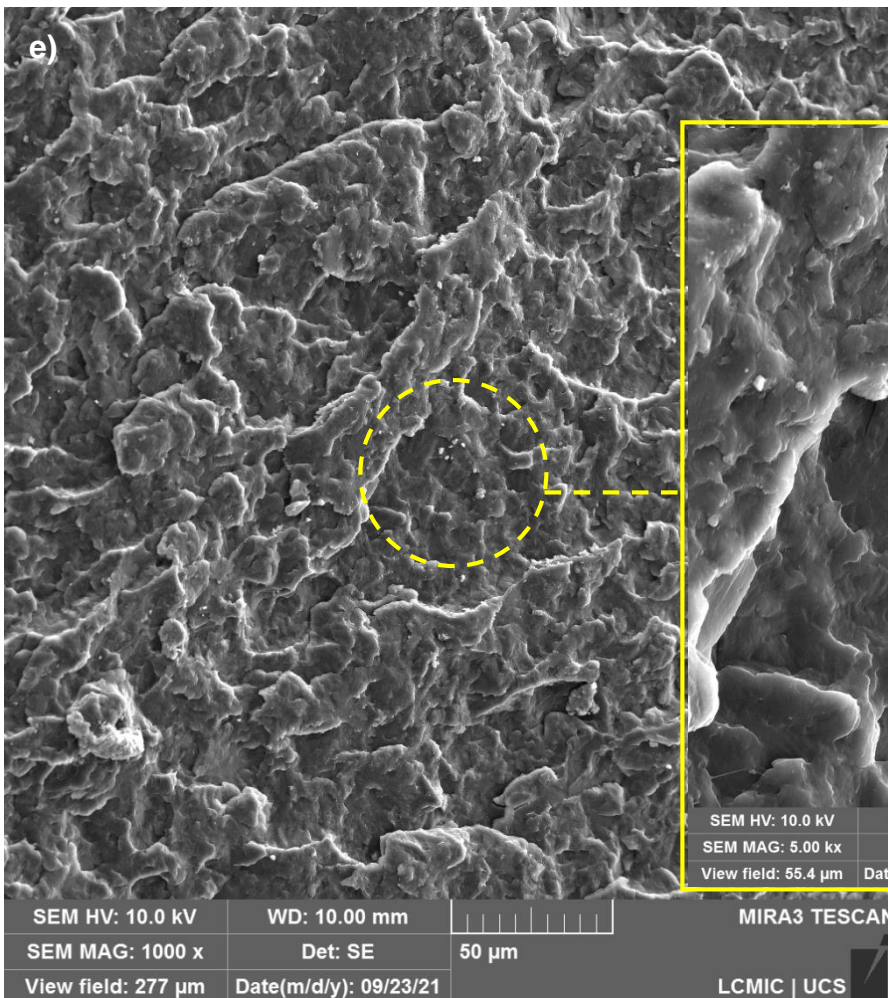
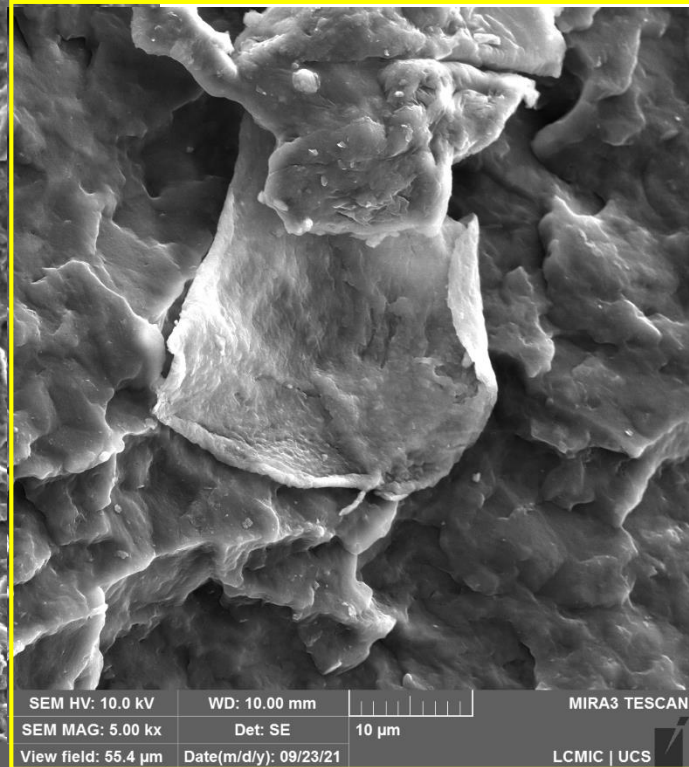
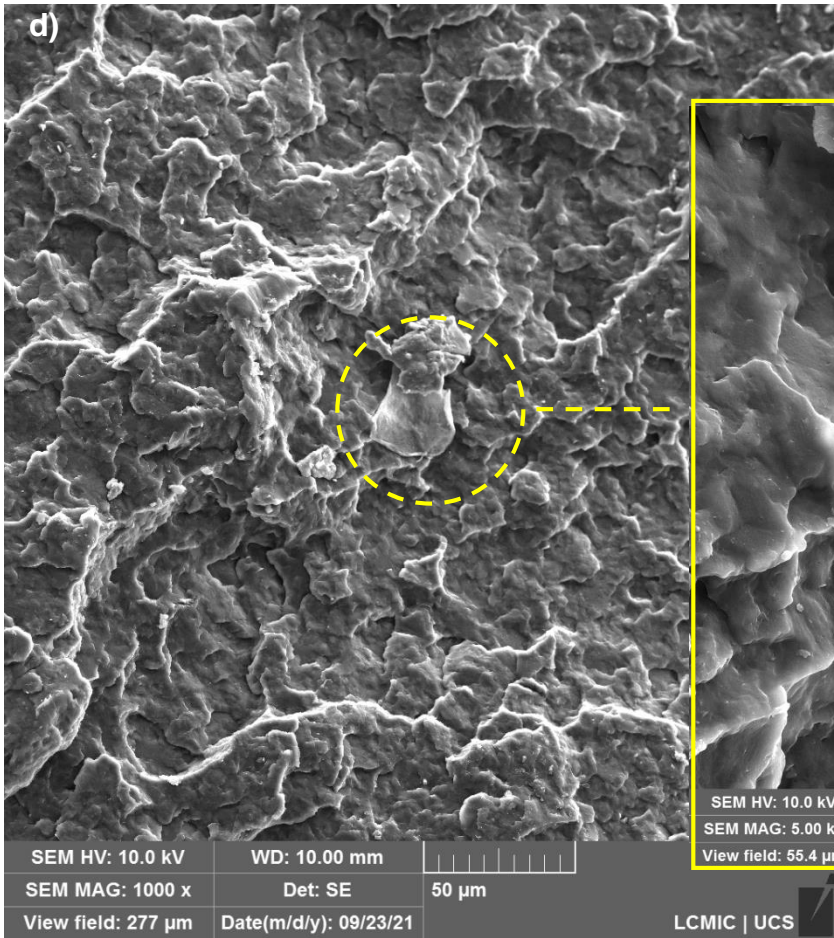
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

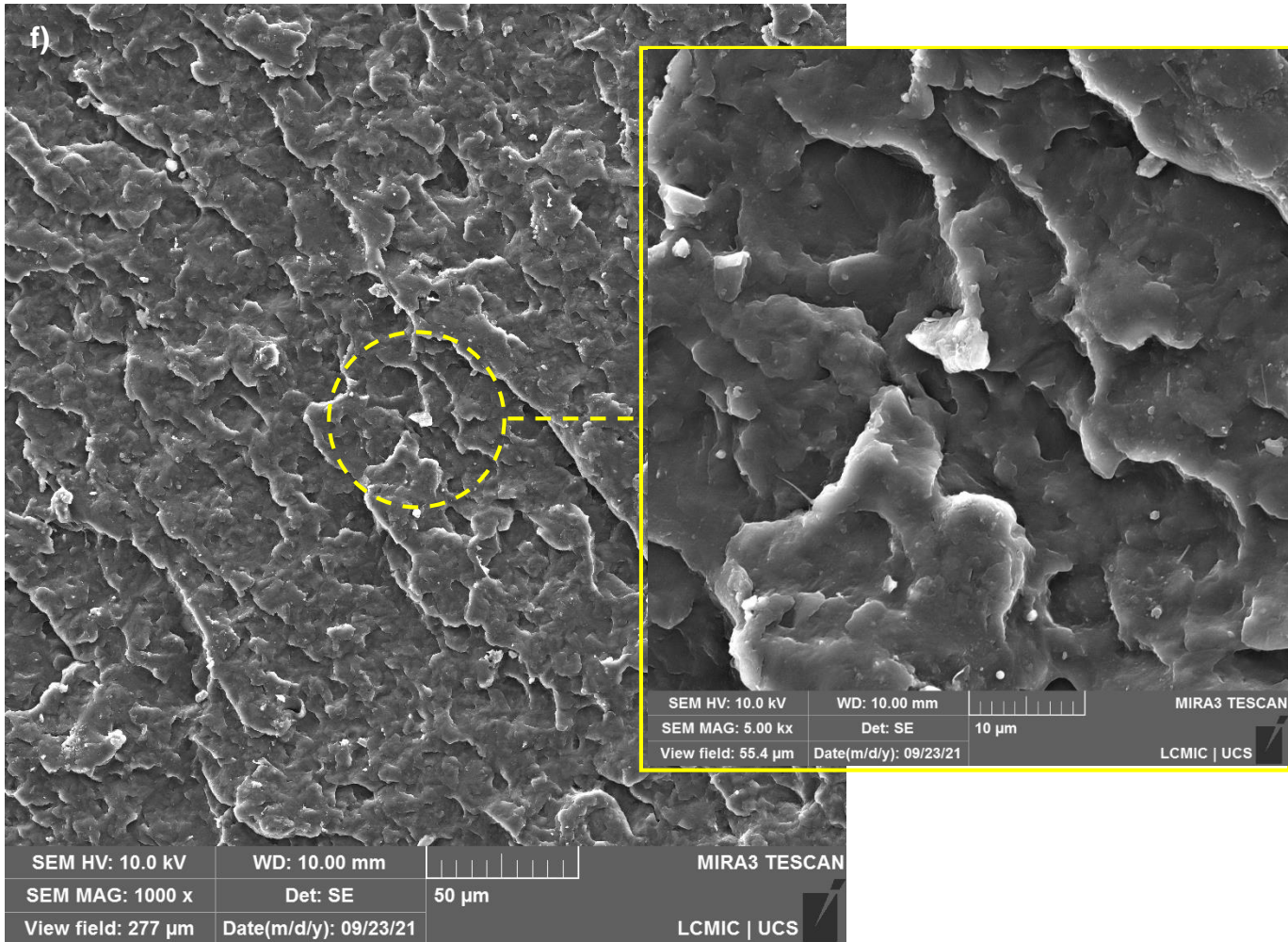
A Figura 16 mostra as seções transversais dos diferentes corpos de prova testados, além de micrografias do óxido de grafeno. As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 16 - Micrografias de MEV dos nanocompósitos: (a) PP, (b) óxido de grafeno, (c) PP/OG, (d) PP/OG/C6, (e) PP/OG/C8, (f) PP/OG/C10 com magnificação de 1.000 vezes e micrografias mostradas em detalhe com magnificação de 5.000 vezes.









Fonte: O autor (2021)

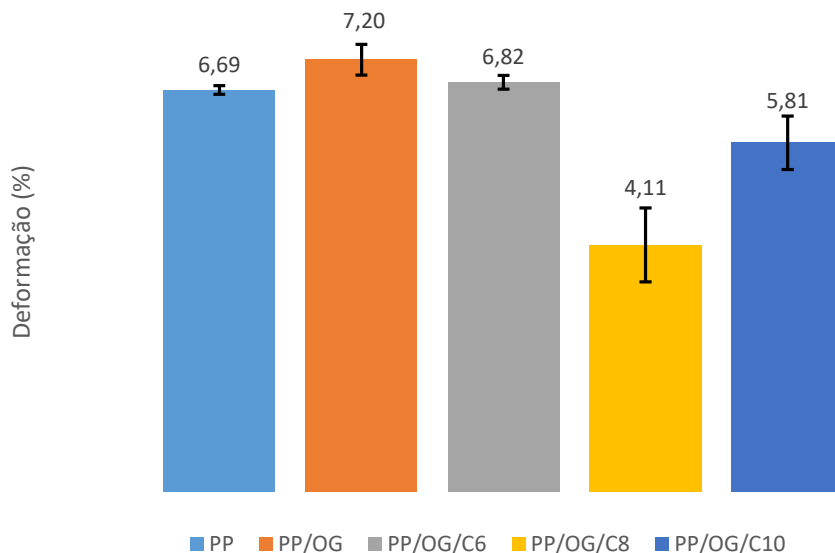
Constata-se, pelas micrografias, que a dispersão do OG no polímero foi satisfatória para todas as amostras, tendo em vista que há ausência de pontos de aglomeração do reforço na matriz polimérica. Quanto à adesão das cargas à matriz, parece haver, também em todas as amostras, uma fraca adesão carga/matriz, pois de acordo com as imagens as partículas de reforço não parecem estar envoltas pela matriz, o que provocaria maior área de contato entre as duas fases, e por consequência, maior adesão.

4.2 ENSAIOS MECÂNICOS

4.2.1 Resistência à deformação

Como mostrado na Figura 17, a adição de OG ao PP aumentou ligeiramente a resistência à deformação. Resultados semelhantes foram obtidos por El Achaby, *et al* (2012) com nanocompósitos de PP e OG reduzido.

Figura 17 – Deformação do PP e dos compósitos



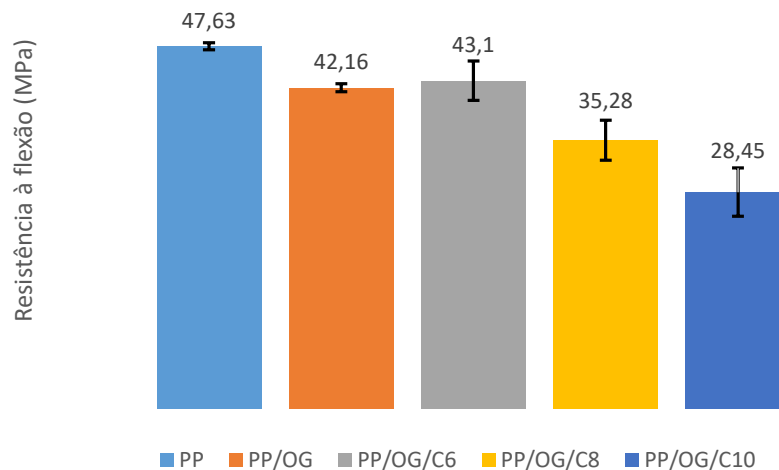
Fonte: O autor (2021)

A adição do ácido hexanóico pouco alterou os resultados em relação ao PP e ao PP/OG. Já a adição dos ácidos octanóico e decanóico fez com que o compósito apresentasse resultados inferiores aqueles obtidos para o PP puro. A adição dos ácidos octanóico e decanóico provocou a fragilização do compósito. Possivelmente, estes compostos não atuaram como agentes de acoplamento e acabaram por promover uma redução na transferência de esforços da matriz para a carga.

4.2.2 Resistência à flexão

A adição de OG ao PP fez com que o compósito PP/OG apresentasse menor resistência à flexão quando comparado ao PP puro, o que pode indicar que não há boa interação carga/matriz. Se não há boa adesão, a adição de OG acaba criando pontos de falha na estrutura. Os valores médios de resistência à flexão de cada amostra são mostrados na Figura 18.

Figura 18 – Resistência à flexão para o PP e para os compósitos



Fonte: O autor (2021)

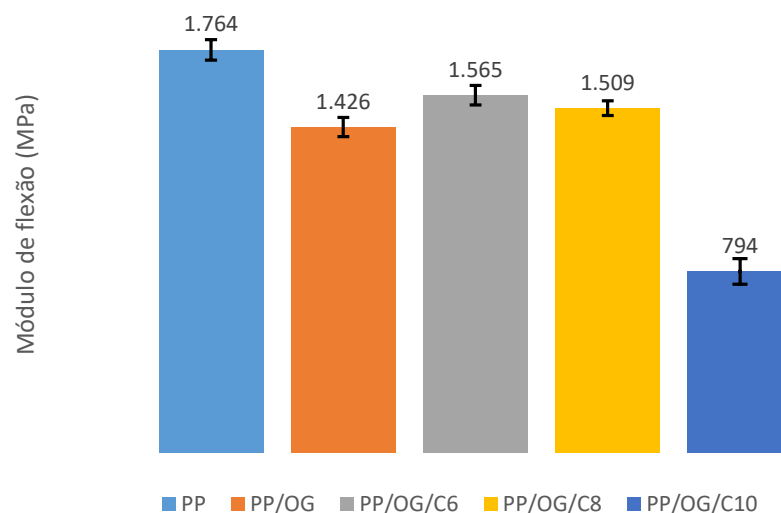
A adição de ácido hexanóico fez com que houvesse um leve aumento da resistência em relação ao PP/OG, apesar de ainda apresentar valores inferiores ao PP. Já a adição dos ácidos octanóico e decanóico provocou a redução da resistência à flexão, sendo o ácido decanóico o que apresentou a menor resistência. Esse comportamento pode estar relacionado com a estrutura química dos compostos avaliados. O ácido hexanóico possui a menor cadeia carbônica frente aos demais compostos testados. Dessa forma, a maior polaridade deste composto frente aos demais avaliados, pode gerar uma maior interação do grupo carboxila com os grupamentos hidroxila do OG. Como resultado, ocorre maior interação entre carga e

matriz, o que pode explicar a maior resistência à flexão observada para essa amostra frente as demais testadas. Com o aumento da cadeia carbônica dos compostos, ou seja com a adição de C8 e C10, observa-se uma redução gradual da resistência a flexão possivelmente devido a menor interação entre OG e a matriz de PP.

4.2.3 Módulo de flexão

De acordo com a Figura 19, a adição de OG ao PP fez com que o compósito apresentasse menor módulo de flexão que o PP puro. Resultados da mesma ordem foram obtidos para o nanocompósito de PP com grafeno esfoliado por Song, *et al* (2011). Tal fato pode ser mais um indicativo, juntamente com a resistência à flexão, de que a interação do OG, polar, com o PP, apolar, não é ideal.

Figura 19 – Módulo de flexão do PP e dos compósitos sem e com adição de agentes de acoplamento



Fonte: O autor (2021)

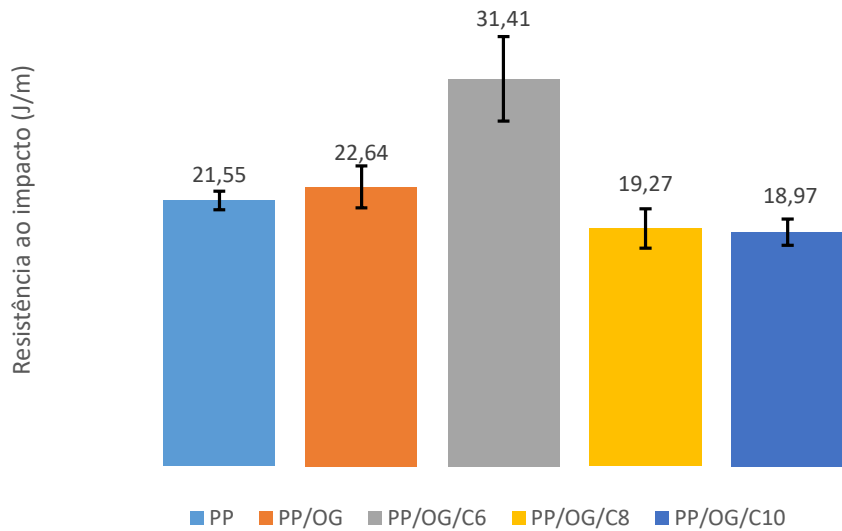
A adição de ácido hexanóico gerou um aumento do módulo quando comparado a amostra PP/OG. As adições dos ácidos octanóico e decanóico

novamente ocasionou uma redução gradual no módulo de flexão, quando comparado a amostra PP/OG/C6, da mesma forma com que foi observado na resistência a flexão. Como comentado anteriormente, tanto o ácido octanóico como o ácido decanóico, em função de sua estrutura química, não atuaram promovendo interações entre o PP e o OG o que resultou em uma redução do módulo de flexão, como mostrado na Figura 19.

4.2.4 Resistência ao impacto

Os valores de resistência ao impacto, apresentados na Figura 20, pouco variaram entre PP e PP/OG. Já a adição do C6 como agente de acoplamento aumentou em aproximadamente 40% a resistência ao impacto quando comparado ao PP e ao PP/OG. Uma possível explicação é de que o C6 melhorou a interação carga/matriz, fazendo com que parte do esforço aplicado ao PP fosse transferido para a carga. Já o acréscimo do C8 e C10 fez com que os valores de resistência ao impacto fossem inferiores aqueles obtidos para o PP. Uma possível explicação para a diminuição das propriedades mecânicas conforme o tamanho da cadeia carbônica do agente de acoplamento aumenta é a diminuição da polaridade da molécula para cadeias mais longas. Os ácidos octanóico e decanóico possuem uma cadeia carbônica apolar mais longa que aquela do ácido hexanóico, fazendo com que a polaridade da molécula seja pequena o suficiente para ter pouca interação com a carga, polar, de OG. Já o ácido hexanóico, por possuir uma cadeia menor, apresenta maior polaridade, permitindo com que interaja melhor com o OG, além de ainda interagir com a matriz apolar. Com uma melhor interação carga/matriz suas propriedades mecânicas também são mais elevadas quando comparadas aos compósitos desenvolvidos com ácido octanóico ou ácido decanóico.

Figura 20 – Resultado do ensaio de resistência ao impacto para o PP e para os compósitos



Fonte: O autor (2021)

4.3 ESTABILIDADE TÉRMICA

A adição de OG ao PP causou um aumento da estabilidade térmica da amostra, evidenciado pelo aumento da temperatura máxima de degradação em comparação à amostra de PP. Resultados semelhantes foram obtidos por El Achaby, *et al* (2012) usando nanofolhas de grafeno reduzido como cargas em matriz de polipropileno e por Yun, *et al* (2011) com usando nanocompósitos de polipropileno com óxido de grafeno alquilado.

O acréscimo dos ácidos como agentes de acoplamento aumentou ainda mais a estabilidade térmica, mostrado na Figura 21 e nos aumentos tanto da temperatura máxima de degradação quanto da temperatura de 3% de perda de massa, apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 – Temperatura de 3% de perda de massa (T 3% PD), temperatura máxima de degradação (T máx. degrad.) e teor de cinzas a 800°C para as amostras de PP, PP/OG, PP/OG/C6, PP/OG/C8 e PP/OG/C10.

	T 3 % PD (°C)	T máx. degrad. (°C)	Teor de cinzas a (800 °C) (%)
PP	367	444	2,2
PP/OG	368	451	2,4
PP/OG/C6	431	459	1,9
PP/OG/C8	386	455	2,3
PP/OG/C10	363	452	1,4

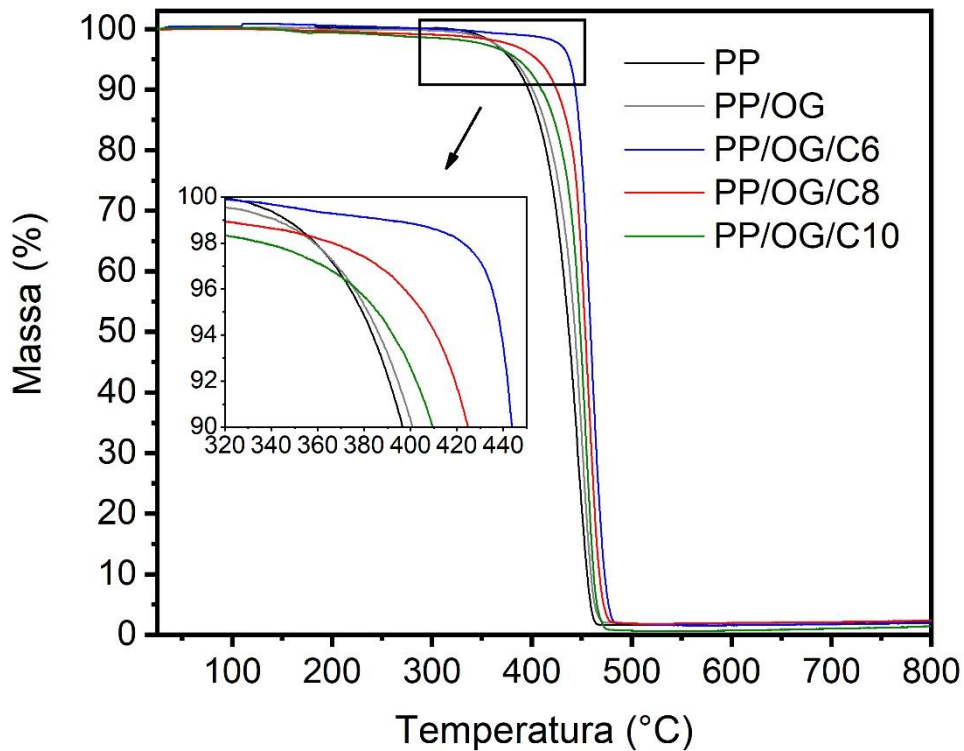
Fonte: O autor (2021)

Esses aumentos foram significativos para a amostra de PP/OG/C6 e diminuiram conforme o tamanho da cadeia do ácido usado como agente de acoplamento cresceu, tendo a amostra de PP/OG/C10 estabilidade térmica semelhante à de PP/OG. Aumentos de temperatura máxima de degradação com o uso de polipropileno funcionalizado como agente de acoplamento também foram obtidos por Sánchez-Valdes, *et al* (2016).

Novamente, a possível explicação para o comportamento observado é a maior polaridade do ácido hexanóico, permitindo com que consiga interagir bem tanto com as nanocargas de OG, polares, quanto com a matriz polimérica, apolar. Dessa forma, a interação carga/matriz é maior, fazendo com que a temperatura necessária para sua degradação seja, também, maior.

Os ácidos octanóico e decanóico, por sua vez, possuem cadeia carbônica apolar maior, fazendo com que a polaridade total das moléculas sejam menores. Assim a interação com o OG fica prejudicada e por consequência a interação carga/matriz também. Logo, as temperaturas necessárias para a degradação também são menores.

Figura 21 – Curva termogravimétrica das amostras de PP, PP/OG, PP/OG/C6, PP/OG/C8 e PP/OG/C10.



Fonte: O autor (2021)

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos tem sido o foco de diversas pesquisas e tem despertado interesse industrial significativo. O uso de estruturas carbonosas como reforço de matrizes poliméricas tem ganhado muita atenção desde a descoberta do grafeno em 2004, pois a incorporação de tais estruturas oferece a oportunidade de melhoras mecânicas e térmicas aos polímeros. Entretanto, má dispersão das cargas e pouca adesão carga/matriz faz com que essa melhora não seja a melhor possível. Uma maneira de contornar esse problema é a utilização de agentes de acoplamento, que têm a função de melhorar a interação das cargas de reforço com a matriz polimérica.

Nenhuma das amostras apresentou as propriedades mecânicas analisadas, com exceção da resistência ao impacto, superiores ao PP. As amostras PP/OG/C8 e PP/OG/C10 apresentaram, comparados ao PP/OG, resultados inferiores em todos os ensaios mecânicos, com exceção para o módulo de flexão, em que o PP/OG/C8 teve um resultado 6% superior. Quanto à análise termogravimétrica, as amostras apresentaram pouca diferença em relação ao PP/OG.

A amostra PP/OG/C6, no entanto, apresentou resultados de resistência à deformação e à flexão semelhantes ao PP/OG; e resultados de módulo de flexão e resistência ao impacto superiores, 10% e 39%, respectivamente. Além disso, apresentou maior estabilidade térmica, apresentando uma temperatura de perda de massa 17% maior que a do PP/OG e temperatura máxima de degradação em torno de 2% maior.

Com base nesses resultados, conclui-se que o ácido hexanóico é o que apresenta maior ação compatibilizante entre as substâncias propostas. Entende-se que uma possível explicação para a diferença apresentada pelos agentes seja a diferença de polaridade de suas moléculas. O ácido hexanóico possui a menor cadeia carbônica frente aos demais compostos testados. Dessa forma, pode gerar uma maior interação do grupo carboxila com os grupamentos hidroxila do OG. Como resultado,

ocorre maior interação entre carga e matriz, fazendo com que as propriedades do reforço conferidas pelo OG sejam melhor aproveitadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

a) Avaliar o desempenho de compósitos com diferentes teores de ácido hexanóico como agente de acoplamento

b) Avaliar o desempenho de compósitos com diferentes teores de óxido de grafeno.

c) Avaliar o desempenho de outros outros compostos de fontes renováveis como agentes de acoplamento, como por exemplo óleos vegetais (soja, mamona, entre outros) modificados com anidrido maleico.

REFERÊNCIAS

ABMACO. **Compósitos 2: tecnologia e processos**. São Paulo: Associação Brasileira de Materiais Compósitos. 2009.

AKAY, M. Introduction to polymer Science and technology. Dinamarca: Bookboon. 2015.

ALENCAR, E.; SANTANA, D. **Processos de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o brasil**. Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz. São Paulo. Disponível em: https://oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf/Edicao_16_ALENCAR_Eduardo.pdf. Acesso em: 12 jun. 2021.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, vol. 28, p. 1-63, 2000.

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. **Honeycomb carbon: a review on graphene**. Chemical Reviews, EUA, vol. 110, p. 132-145, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D3878-16: Standard terminology for composite materials**. Estados Unidos, 2016.

ARAÚJO, L. G.; COSTA, A. F.; DIAS, M. B.; FELIPE, R. C. T. S. **Comparação entre as propriedades mecânicas de um compósito híbrido formado por um tecido reciclado de PET/Fibra de vidro e/ poliéster com um compósito constituído por poliéster/ fibras de vidro-E**. In: Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, 2007, João Pessoa.

AZMAN, M. N. M. T.; JULKAPLI, N. M. Dimensional stability of natural fiber-based and hybrid composites. In: JAWAID, M.; THARIQ, M.; SABA, N. **Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites**. Reino Unido: Woodhead Publishing, 2018. p. 61-79.

BOEHM, H. P.; Graphene: how a laboratory curiosity suddenly became extremely interesting. **Angewandte Chemie International Edition**. vol.49, n. 49, p. 9332-9335, 2010.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018

CAO, K *et al.* New insight into the action of supercritical carbon dioxide for grafting of maleic anhydride onto isotactic polypropylene by reactive extrusion. **Chemical Engineering Science**, vol. 65, n. 5, p. 1621-1626, 2010.

COLEMAN, E. A. Plastic additives. *In*: KUTZ, M. **Applied plastics engineering handbook: processing and materials**. Holanda: Elsevier, 2011. p. 419-428.

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais. Benefícios e riscos das nanotecnologias. 2019. Disponível em: http://cnpem.br/wpcontent/uploads/2019/10/SEPARATA-CNPEM-02_Benef%C3%ADcios-e-riscos-dasnanotecnologias.pdf. Acesso em: 22 jun. 2021.

CORRADINI, P. The discovery of isotactic polypropylene and its impact on pure and applied Science. **Polymer Chemistry**, vol. 42, n.3, p. 391-395, 2004

DEARMITT, C.; ROTHON, R. Dispersants and coupling agentes. *In*: KUTZ, M. **Applied plastics engineering handbook: processing and materials**. Holanda: Elsevier, 2011. p. 441-454.

DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. **Graphene oxide: fundamentals and applications**. 1ª ed. EUA: Wiley, 2017.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**. Reino Unido, vol. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.

DOUFNE, R.; HADDAOUI, N. Effects of surface functionalized partially reduced graphene oxide and different compatibilizers on the properties and structure of PP/EPR nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, vol 24, n. 138, 2017.

EBRAHIMI, F. **Nanocomposites: new trends and developments**. Croácia: InTech, 2012

EL ACHABY, M. *et al.* Mechanical, thermal and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing. **Polymer Composites**, vol. 33, n. 5, p 733-744, 2012.

FELIX, A. H. O. **Compósitos de polipropileno com fibra de vidro utilizando viniltriétoxissilano como agente de adesão**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2002.

FELIX, A. H. O.; MAULER, R. S.; NACHTIGALL, S. M. B.; OJEDA, T. Funcionalização do Polipropileno com Viniltriétoxissilano em Solução e no Estado Fundido. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol. 8, n. 4, p. 69-76, 1998.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Formation and properties of nylon 6 nanocomposites. **Polímeros: Ciencia e Tecnologia**, vol. 13, n. 4, p. 212-217, 2003.

GARBIN, V. J. **Aditivos de compatibilidade e agentes de acoplamento**. Campinas: CENNE, 2013.

GUTIÉRREZ, J. C. H.; RUBIO, J. C. C.; FARIA, P. E.; DAVIM, J. P. Usinabilidade de materiais compósitos poliméricos para aplicações automotivas. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, n. 6, p. 711-719, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/3PxRHgn9xRkDkq5XznY8Kym/?lang=pt>. Acesso em: 18 jun 2021.

GOSS, T. M. **Panorama e perspectiva da indústria brasileira de compósitos. Trabalho de conclusão de curso**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

GUDARZI, M. M.; ABOUTALEBI, S. H.; SHARIF F. Graphene oxide based composite materials. *In*: DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. **Graphene oxide: fundamentals and applications**. 1ª ed. EUA: Wiley, 2017. p. 3-35.

HARPER, C. A. **Modern plastics handbook**. EUA: McGraw Hill Education, 2000. Disponível em: https://www.academia.edu/42811393/Modern_Plastics_handbook_Charles_A_Harper_2000_new_york_McGraw_hill_education. Acesso em: 8 mai. 2021.

HUANG, W. *et al.* **Effect of ethylene content on maleic anhydride-grafted polypropylene based block copolymers**. 2017. Disponível em:

<https://www.semanticscholar.org/paper/EFFECT-OF-ETHYLENE-CONTENT-ONMALEIC-POLYPROPYLENE-Huang-Walia/8808a5cd45fecb77a0ba421af18286f809585513>. Acesso em 18 jun. 2021.

IBTRMP. **Perfil 2018**. Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wpcontent/uploads/2019/08/perfil-2018-web.pdf>. Acesso em: 1 jun. 2021.

JACOB, T.J. **Avaliação das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com diferentes estruturas carbonosas**. Trabalho de conclusão de curso. Engenharia Química. UCS. 2020.

KARAK, N. **Nanomaterials and polymer nanocomposites: raw materials to applications**. 1ª ed. Reno Unido: Elsevier, 2019.

KHAN, A; KHAN, A. A. P.; ASIRI, A. M. Graphene and graphene sheets based nanocomposites. In: VISAHK, P. M.; MARTÍNEZ MORLANES, M. J. **Nanomaterials and nanocomposites: zero to three dimensional materials and their composites**. Reino Unido: Wiley, 2016.

KREY, P.F. **Obtenção de polipropileno modificado com metacrilato de glicidila e anidrido maleico e sua aplicação na compatibilização de blendas de polipropileno/poli (tereftalato de etileno)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2002.

KUNO, M. **Introduction to nanoscience and nanotechnology: a workbook**. EUA: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2004.

LAVÍN LÓPEZ, M. P.; PALOMINO, J. L. V.; SÁNCHEZ SILVA, M. L.; IZQUIERDO, A. R. **Optimization of the synthesis procedures of graphene and graphite oxide**. Croácia: InTech, 2016.

LERF, A. Graphite oxide story: from the beginning till the graphene hype. In: DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. **Graphene oxide: fundamentals and applications**. 1ª ed. EUA: Wiley, 2017. p. 3-35.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 2ª ed. São Paulo: Blücher, 2018.

LONGO, E. **Nanotecnologia**. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 56. Anais... Cuiabá, 2004.

MAIER, C.; CALAFUT, T.; **Polypropylene**: the definite user's guide and databook. EUA: Plastic Design Library, 1998.

NOUAILHAT, A. **An introduction to nanoscience and nanotechnology**. Reino Unido: Wiley, 2006.

NUNES, E. C. D.; LOPES, F. R. S. **Polímeros**: Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades. 1ª ed. São Paulo: Editora Érica, 2014.

OLIVEIRA, A. D.; BEATRICE, C. A. G. **Polymer nanocomposites with different types of nanofiller**. Croácia: InTech, 2018.

PITTOL, L. C. **Funcionalização do compósito pp/epdm/talco com polipropileno graftizado com anidrido maleico para promover adesão em substratos polares**. Trabalho de diplomação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.

POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Effect of Natural Oils on the Thermal Stability and Degradation Kinetics of Recycled Polypropylene Wood Flour Composites. **Polymer Composites**, vol. 35, n. 10, p. 1935-1942.

SÁNCHEZ-VALDES, S. *et al.* influence of functionalized polypropylene on polypropylene/graphene oxide nanocomposite properties. **Polymer Composites**, vol.39, n.4, p 1361-1369, 2016.

SCHULZ, P. A. Há mais história lá embaixo - um convite para rever uma palestra. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 40, n. 4, e4210, 2018.

Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/rbef/a/Rf769Jnw7JBYkwGwzbSgNTx/?format=pdf&lang=pt>.

Acesso em: 22 jun. 2021.

SILVEIRA, M. R. da S. **Funcionalização do polietileno linear de baixa densidade para promover adesão**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2012.

SONG, P. *et al.* Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. **Polymer**, vol.52, n. 18, p 4001-4010, 2011.

SPINACÉ, M. A. S.; JANEIRO, L. G.; BERNARDINO, F. C.; GROSSI, T. A.; PAOLI, M. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal x curauá. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 168-174, 2011.

TEDESCO, A. **Polipropileno graftizado com metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e Nylon 6**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2001.

TROMBETTA, E. **Utilização de fibra natural de Pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2010.

VENTURA, A. M. F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, Portugal, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, jul. 2009. Disponível em: http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S087083122009000200003&lng=pt&nrm=iso. Acesso em: 18 jun 2021.

VISAHK, P. M.; MARTÍNEZ MORLANES, M. J. **Nanomaterials and nanocomposites: zero to three dimensional materials and their composites**. Reino Unido: Wiley, 2016.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to polymers**. 3ª ed. EUA: CRC Press. 2011.

YUN, Y. *et al.* Reinforcing effects of adding alkylated graphene oxide to polypropylene. **Carbon**, vol.49, n. 11, p 3553-3559, 2011.

ZARBIN, A. G. J.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestrutura de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis?. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, p. 1533-1539, 2013.