

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

KEITI GILIOI TOSIN

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE UM AGENTE DE ACOPLAMENTO DE FONTE
RENOVÁVEL EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E ÓXIDO DE
GRAFENO**

CAXIAS DO SUL

2022

KEITI GILIOI TOSIN

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE UM AGENTE DE ACOPLAMENTO DE FONTE
RENOVÁVEL EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E ÓXIDO DE
GRAFENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade de Caxias do Sul e obtenção do título de Engenheira Química.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto

CAXIAS DO SUL

2022

KEITI GILIOLI TOSIN

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE UM AGENTE DE ACOPLAMENTO DE FONTE
RENOVÁVEL EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E ÓXIDO DE
GRAFENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade de Caxias do Sul e obtenção do título de Engenheira Química.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto

Aprovado(a) em 15/06/2022

Banca Examinadora

Prof.^a Dr. César Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul – UCS

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

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

RESUMO

Nanocompósitos a base de óxido de grafeno tendem a apresentar melhores propriedades mecânicas e térmicas em relação ao polímero puro. A principal desvantagem é a fraca adesão entre a matriz polimérica e o óxido de grafeno (OG). O presente trabalho analisa a ação do ácido itacônico (AI) com teores de adição de 2 %, 4 % e 8 % em massa como agente de acoplamento em nanocompósitos de polipropileno (PP) reforçados com 0,5 % em massa de óxido de grafeno. Foram preparadas as amostras de PP, PP/OG, PP/OG/2AI, PP/OG/4AI e PP/OG/8AI em um misturador termocinético, seguido de moldagem por compressão. A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, a estabilidade térmica por análise termogravimétrica e as propriedades mecânicas por meio de ensaios de resistência à flexão e de resistência ao impacto. Foi verificada uma boa dispersão e fraca adesão da carga na matriz polimérica. As propriedades de resistência à flexão dos nanocompósitos foram melhores em relação à amostra de polipropileno, tendo um aumento de aproximadamente 23% no valor do módulo de flexão para o nanocompósito PP/OG. No ensaio de resistência ao impacto os nanocompósitos apresentaram maior fragilidade, provavelmente em função da presença de vazios, observados nas micrografias. Também não foi constatado um aumento das propriedades mecânicas avaliadas quando comparado o nanocompósito PP/OG e os nanocompósitos PP/OG/2AI, PP/OG/4AI e PP/OG/8AI devido a uma possível volatilização do ácido itacônico durante o processamento. Ademais, as amostras que possuíam o óxido de grafeno demonstraram maior estabilidade térmica, provavelmente em função da homogeneização da nanocarga.

Palavras-chave: óxido de grafeno, ácido itacônico, agente de acoplamento, nanocompósitos, polipropileno.

ABSTRACT

Graphene oxide-based nanocomposites tend to have better mechanical and thermal properties than pure polymers. The main disadvantage is the poor adhesion between the polymer matrix and the graphene oxide (OG). The present work analyzes the action of itaconic acid (AI) with addition contents of 2 %, 4 % and 8 % by mass as a coupling agent in polypropylene (PP) nanocomposites reinforced with 0.5 % by mass of graphene oxide. Samples of PP, PP/OG, PP/OG/2AI, PP/OG/4AI and PP/OG/8AI were prepared in a thermokinetic mixer, followed by compression molding. Morphology was evaluated by scanning electron microscopy, thermal stability by thermogravimetric analysis and mechanical properties by flexural strength and impact strength tests. Good dispersion and weak adhesion of the filler to the polymer matrix was observed. The flexural strength properties of the nanocomposites were better compared to the polypropylene sample, with an increase of approximately 23% in the flexural modulus value for the PP/OG nanocomposite. In the impact resistance test, the nanocomposites showed more fragility, probably due to the presence of voids, observed in the micrographs. There was also no increase in the mechanical properties evaluated when comparing the PP/OG nanocomposite and the PP/OG/2AI, PP/OG/4AI and PP/OG/8AI nanocomposites due to a possible volatilization of itaconic acid during processing. Furthermore, samples containing graphene oxide showed greater thermal stability, probably due to the homogenization of the nanofiller.

Keywords: graphene oxide, itaconic acid, coupling agent, nanocomposites, polypropylene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transformação de fulerenos, nanotubos de carbono e grafite a partir do grafeno	10
Figura 2 - Estruturas de óxido de grafeno obtidas a partir de processos distintos	11
Figura 3 - Relação entre a transmitância óptica e a espessura dos filmes de óxidos de grafeno	12
Figura 4 - Relação entre a condutividade elétrica e a fração de ligação sp ²	13
Figura 5 - Reação de polimerização do polipropileno	16
Figura 6 - Relação percentual entre os polímeros mais utilizados no Brasil	17
Figura 7 - Tipos de estrutura do polipropileno: a) isotática, b) sindiotática e c) atática, respectivamente	19
Figura 8 - Comparativo entre a barreira de permeação de gases de compósitos e nanocompósitos	21
Figura 9 - Reação de esterificação, interações por ligações primárias e ligação de hidrogênio da celulose no propileno grafitizado com anidrido maleico (PP – MA)	23
Figura 10 - Estrutura do triglicerídeo presente nos óleos vegetais.....	24
Figura 11 - Reação de obtenção do ácido itacônico	25
Figura 12 - Fluxograma do processo de obtenção dos nanocompósitos	30
Figura 13 - Microscopia de MEV-FEG do PP com magnificação de 1000x e micrografia mostrada em entalhe com magnificação de 5000x	32
Figura 14 - Microscopias de MEV-FEG dos nanocompósitos com magnificação de 1000x e micrografia mostrada em entalhe com magnificação de 5000x: (a) PP/OG, (b) PP/OG/2Al, (c) PP/OG/4Al e (d) PP/OG/8Al.....	33
Figura 15 - Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos com magnificação de 20000x: (a) PP/OG, (b) PP/OG/2Al, (c) PP/OG/4Al e (d) PP/OG/8Al	35
Figura 16 - Micrografia do óxido de grafeno com magnificação de 20000x	36
Figura 17 - Deformação sob flexão do polipropileno e dos nanocompósitos	38
Figura 18 - Resistência à flexão do polipropileno e dos nanocompósitos	39
Figura 19 - Módulo de flexão do polipropileno e dos nanocompósitos	40
Figura 20 - Resistência ao impacto do polipropileno e dos nanocompósitos	42
Figura 21 - Curvas termogravimétricas do polipropileno e dos nanocompósitos	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais aplicações do polipropileno.....	17
Tabela 2 - Comparativo entre as propriedades termodinâmicas do polipropileno isotático e sindiotático	18
Tabela 3 - Propriedades do ácido itacônico	26
Tabela 4 - Codificação dos materiais a serem sintetizados	29
Tabela 5 - Temperatura de 3 % de perda de massa (PD), temperatura de pico e teor de cinzas à 800 °C	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
1.1	OBJETIVOS	7
1.1.1	Objetivo geral	7
1.1.2	Objetivos específicos	7
2	REFERENCIAL TEÓRICO	8
2.1	NANOTECNOLOGIA	8
2.2	GRAFENO	9
2.3	ÓXIDO DE GRAFENO	10
2.3.1	Propriedades do óxido de grafeno	11
2.3.2	Métodos de obtenção do óxido de grafeno	13
2.3.2.1	Método de Brodie	14
2.3.2.2	Método de Staudenmaier	14
2.4	POLIPROPILENO	16
2.5	COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS	20
2.6	AGENTES DE ACOPLAMENTO.....	22
2.6.1	Agentes de acoplamento de fontes renováveis	23
2.6.1.1	Ácido Itacônico	25
2.7	NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM ÓXIDO DE GRAFENO	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	MATERIAIS.....	29
3.2	DESENVOLVIMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS	29
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	30
3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo	30
3.3.2	Ensaio mecânicos	30
3.3.3	Análise termogravimétrica	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	32
4.2	Ensaio mecânicos	37

4.2.1	Deformação sob flexão	37
4.2.2	Resistência à flexão	38
4.2.3	Módulo de flexão	40
4.2.4	Resistência ao impacto.....	41
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	43
5	CONCLUSÃO	46
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
	REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia pode ser inserida em várias áreas da ciência, proporcionando inovações, além de solucionar empecilhos já existentes. Os nanocompósitos são exemplos desse progresso, a partir da sintetização de materiais com propriedades diferenciadas, uma vez que a nanotecnologia se baseia na manipulação da matéria em nível atômico. Dessa forma, é possível alterar algumas de suas características inatas para que esteja de acordo com a sua posterior funcionalidade, viabilizando o aumento da condutividade elétrica, resistência mecânica, dureza, flexibilidade, entre outros. Apesar de que algumas nanopartículas sempre estiveram presentes e dispersas na natureza, suas aplicações laboratoriais só foram efetivas a partir da definição do conceito de nanotecnologia (CALAZANS, 2014).

A sintetização do grafeno e sua dispersão em matrizes poliméricas criaram uma nova classe de materiais nanocompósitos. Obtido do óxido de grafite por uma série de processos, o óxido de grafeno pode ser empregado como carga em materiais poliméricos. Essa carga é utilizada para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos, gerando um material muito mais resistente. Além disso, essas características podem ser obtidas a partir de uma pequena quantidade de óxido de grafeno. A principal desvantagem é a fraca adesão entre a matriz polimérica e o óxido de grafeno, uma vez que quanto maior for a adesão interfacial, maiores serão as propriedades mecânicas e térmicas do material final (KIM, 2010).

Para tal, é necessário adicionar um terceiro componente na mistura, como agentes de acoplamento. A atuação dos agentes de acoplamento aumenta a afinidade entre os materiais, porém a maioria desses compostos provém de fontes não renováveis. Em busca de alternativas mais sustentáveis, o emprego de óleos vegetais como agentes de acoplamento vem sendo estudado com mais afinco, já demonstrando eficácia em diversos experimentos. Dessa forma, Poletto (2017) analisou o efeito do ácido itacônico como agente de acoplamento de fonte renovável em compósitos de polipropileno e pó de madeira, constatando que a adesão interfacial do compósito aumentou. Ainda, Yazdani-Pedram *et al.* (2013), utilizaram o ácido itacônico como compatibilizante em compósitos de polipropileno e nanotubos de carbono, também observando a compatibilização e o aumento das propriedades mecânicas dos compósitos desenvolvidos.

Portanto, o ácido itacônico é uma alternativa de agente de acoplamento para compósitos e nanocompósitos, podendo apresentar um comportamento muito similar ao anidrido maleico, o composto de fonte não renovável mais empregado mundialmente como compatibilizante. Da mesma maneira que o anidrido maleico, o ácido itacônico possui carboxilas e hidroxilas que permitem ligações com outros grupos funcionais (ROBERTS; CONSTABLE, 2003). Quando enxertado no polipropileno, o ácido itacônico fornece grupos polares à matriz que é apolar, ocasionando uma interação de fases com polaridades diferentes. A partir disso, o composto pode ser enxertado em seu estado fundido no polipropileno como monômero polar e utilizando peróxido orgânico como iniciador radicalar (SILVA, 2013).

A obtenção de nanocompósitos de polipropileno com óxido de grafeno ainda é considerada um desafio devido a essas particularidades. Portanto, diversas pesquisas referentes ao assunto estão sendo impulsionadas, em sua maioria utilizando agentes de acoplamento de fontes não renováveis. O objetivo do presente trabalho é avaliar a atuação do ácido itacônico como compatibilizante entre uma matriz de polipropileno e óxido de grafeno, além de analisar as propriedades do nanocompósito obtido.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da utilização do ácido itacônico como agente de acoplamento em nanocompósitos de polipropileno e óxido de grafeno.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) avaliar o efeito da incorporação do ácido itacônico (2%, 4% e 8% em massa) nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçados com óxido de grafeno (0,5% em massa) por meio de ensaios de resistência à flexão e de resistência ao impacto;
- b) verificar a dispersão e compatibilização do óxido de grafeno na matriz de polipropileno utilizando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV - FEG);
- c) investigar por análise termogravimétrica (TGA) o efeito do ácido itacônico na estabilidade térmica dos nanocompósitos desenvolvidos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 NANOTECNOLOGIA

As pesquisas referentes à nanotecnologia começaram a se desenvolver desde que Richard Philips Feynman ganhou um prêmio Nobel em 1959 introduzindo o conceito. Considerada uma manipulação de matéria em nanoescala, a nanotecnologia já demonstrou grandes avanços e continua sendo uma possibilidade de aprimoramento na área de materiais, eletrônica, medicina, energia, biotecnologia, tecnologia da informação e segurança nacional (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010). Por vezes a nanotecnologia é confundida com a nanociência, já existente há muitos anos. Moore (2020) afirma que a nanociência é uma convergência da física, química e biologia, caracterizada por manipular a matéria com dimensões entre a escala molecular e a microescala. Por sua vez, a nanotecnologia é considerada uma inovação que propõe métodos da nanociência para criar produtos, ultrapassando barreiras.

Segundo Hussein (2015), a nanotecnologia abrange uma grande diversidade de materiais como os nanocompósitos, nanocristalinos, nanomateriais a base de carbono e nanomateriais a base de metais. Quando se encontram em nanoescala, os materiais tendem a apresentar um comportamento diferente em comparação ao seu estado usual. Esse fato ocorre uma vez que as regras da física e da química não são aplicáveis à elementos que estão abaixo de 100 nm na escala nanométrica. Alguns materiais acabam demonstrando propriedades inesperadas como possuir maior resistência mecânica, durabilidade, estabilidade térmica, condução elétrica, reflexão de luz ou até mesmo propriedades magnéticas.

Uma aplicação que vem sendo bastante aprofundada é o nanocódigo de barra proveniente da eletrodisposição de metais inertes em moldes que definem o diâmetro da partícula. A largura e a sequência das nanopartículas podem ser modificadas para produção de diferentes nanocódigos de barras, se tornando uma alternativa de substituição para os identificadores por radiofrequência. De maneira geral, a nanotecnologia promete dispositivos menores, mais baratos, mais leves, mais rápidos, com melhor eficiência e menos gastos com matéria-prima e energia. Em função disso, a nanotecnologia também é inserida em tintas inteligentes, pigmentos, revestimentos, computadores, materiais biocompatíveis, recobrimento de superfícies, catalisadores,

sensores, materiais magnéticos, dispositivos, embalagens, entre outros (MOORE, 2010).

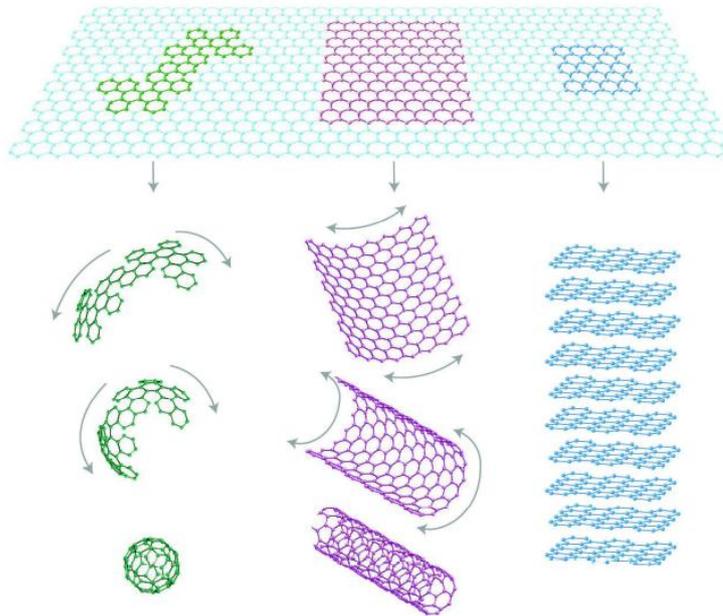
Muitos empecilhos também podem ser resolvidos através da nanotecnologia, como a baixa absorção de energia em sistemas de painéis solares que, por sua vez, acaba comprometendo o processo. Nesse caso, a solução seria utilizar materiais como seleneto de chumbo para gerar mais eletricidade e aumentar a razão entre a área da superfície e o volume das nanopartículas. Ainda, a nanotecnologia pode ser aplicada em combustíveis fósseis, reduzindo os malefícios da queima dos mesmos e tornando uma alternativa mais sustentável. Há estudos que demonstram que a utilização de partículas nanométricas de óxido de cério no biodiesel, por exemplo, reduz significativamente a emissão de hidrocarbonetos que seriam expostos ao meio ambiente (HUSSEIN, 2015).

2.2 GRAFENO

A aplicação de materiais a base de carbono tem crescido continuamente na indústria desde a descoberta do grafite. O grafite era utilizado em diversos processos, mas todas as suas propriedades ainda não eram conhecidas. A partir de 1950 começou-se a priorizar estudos mais complexos desse material, obtendo assim novas formas de carbono e dando um impulso para a área de nanotecnologia. Em 1991, introduziu-se a forma unidimensional do carbono, os nanotubos de carbono (MOREIRA, 2009). De acordo com Eigler e Hirsch (2014), o grafeno começou a repercutir desde que Geim e Novoselov isolaram uma única camada de carbono, produzindo o grafeno pela primeira vez em 2004 e receberam o prêmio Nobel de Física em 2010 em função de seus estudos inovadores.

Sendo um alótropo de carbono bidimensional, o grafeno pode ser considerado tanto um sólido quanto uma macromolécula com massa molar superior a 10^6 e 10^7 g/mol. O grafite possui uma série de camadas que são interligadas por ligações p-p, fazendo com que aumente sua estabilidade termodinâmica (EIGLER; HIRSCH, 2014). Segundo Geim e Novoselov (2007), várias camadas de grafeno sobrepostas dão origem ao grafite, folhas de grafeno enroladas formariam os nanotubos de carbono e cortes de grafeno embrulhados em formato circular seriam os furelenos, como é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Transformação de fulerenos, nanotubos de carbono e grafite a partir do grafeno



Fonte: Adaptado de Geim e Novoselov (2007).

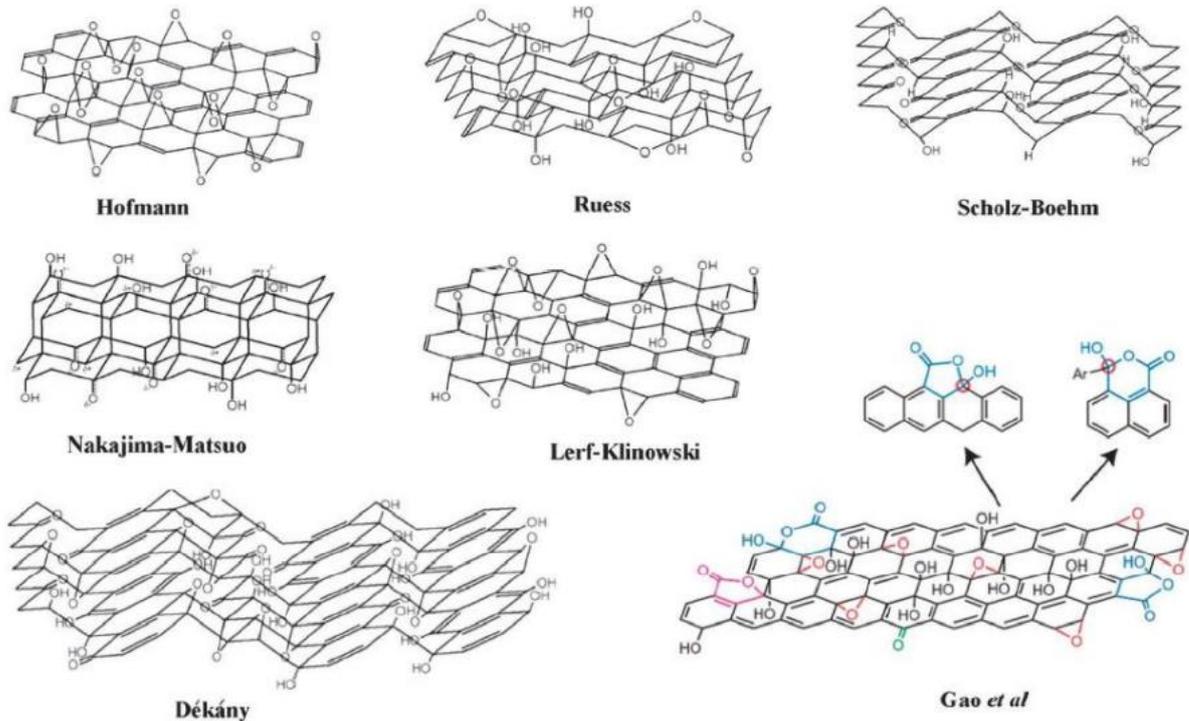
Os materiais que são compostos por grafeno apresentam características únicas que vão desde propriedades térmicas e ópticas até eletrônicas e mecânicas e, portanto, possuem grande potencial de aplicação em nanoeletrônicos, supercapacitores, nanosensores, nanomedicina e filmes condutores. Como relata Cordeiro (2018), as propriedades do grafeno se sobressaem quando comparadas a outros materiais, uma vez que a condutividade térmica é 10 vezes superior ao cobre e a resistência à fratura consegue ultrapassar em até 100 vezes o aço, fazendo com que seja uma alternativa para a substituição de alguns materiais que são comumente utilizados e uma promessa de inovação.

2.3 ÓXIDO DE GRAFENO

Cordeiro (2018) afirma que, assim como o grafeno, o óxido de grafeno é formado por um arranjo bidimensional, mas o óxido de grafeno acaba obtendo grupos funcionais diferentes em função da sua oxidação. Dessa maneira, o óxido de grafeno apresenta grupos carbonila, carboxila, epóxido e hidroxila. Vários estudos apontam que os grupos epóxido e hidroxila são os principais grupos encontrados na estrutura do óxido de grafeno, cuja junção torna o composto mais estável. Porém, as condições

em que a reação foi exposta, o método de obtenção selecionado e o grau de oxidação podem alterar a estrutura do óxido de carbono, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Estruturas de óxido de grafeno obtidas a partir de processos distintos



Fonte: Adaptado de Zhao *et al.* (2015).

No processo de obtenção do óxido de grafite, um ácido se sobrepõe entre as camadas de grafeno, formando um composto que virá a ser oxigenado e dando origem ao óxido de grafite. O óxido de grafite é composto por várias camadas, sendo que a delaminação de cada camada seria o óxido de grafeno (EIGLER; HIRSCH, 2014).

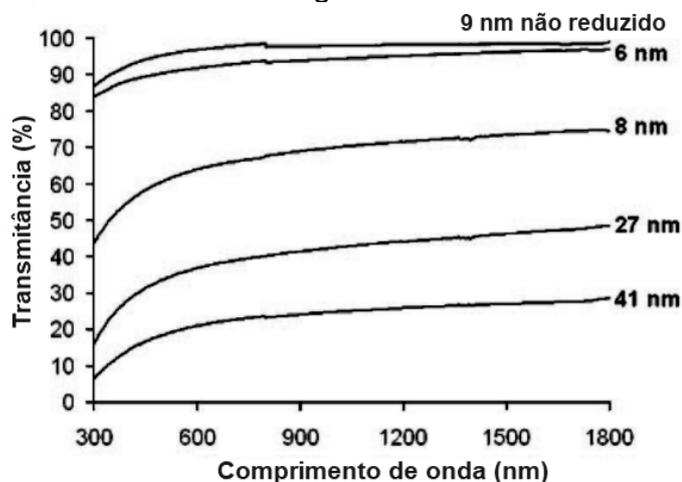
2.3.1 Propriedades do óxido de grafeno

Da mesma maneira que o grafeno, o óxido de grafeno chama atenção para suas propriedades térmicas, ópticas, eletrônicas e mecânicas. De acordo com Zhao, Liu e Li (2015), estudos mostram que o óxido de grafeno é termicamente instável, já que tende a se decompor em temperaturas abaixo de 100 °C e apresenta perda de massa a 200 °C em função da decomposição de compostos contendo oxigênio. Portanto, a remoção dos grupos funcionais aumenta a estabilidade térmica. Já o óxido de grafeno obtido através do método de Hummers é mais instável e começa a se

degradar em 50 °C, liberando gás carbônico. É importante salientar que a estabilidade termodinâmica depende da estrutura geométrica e da estequiométrica do óxido de grafeno.

Possuindo propriedades ópticas, os filmes de óxido de grafeno podem apresentar aproximadamente 96 % em transmitância, sendo que essa porcentagem pode ser ajustada variando a espessura do filme ou a extensão da redução. Os filmes podem apresentar uma característica de semitransparência ou alta transparência dependendo das suas especificações, uma vez que quando a espessura do filme diminui a transmitância óptica aumenta, conforme representado na Figura 3. Porém, a redução do óxido de grafeno diminuirá a transmitância óptica. Enquanto um filme de óxido de grafeno não reduzido com 9 nm apresenta uma transmitância de aproximadamente 98%, um filme de óxido de grafeno reduzido com 6 nm equivale à aproximadamente 90% em transmitância (ZHAO; LIU; LI, 2015).

Figura 3 - Relação entre a transmitância óptica e a espessura dos filmes de óxidos de grafeno

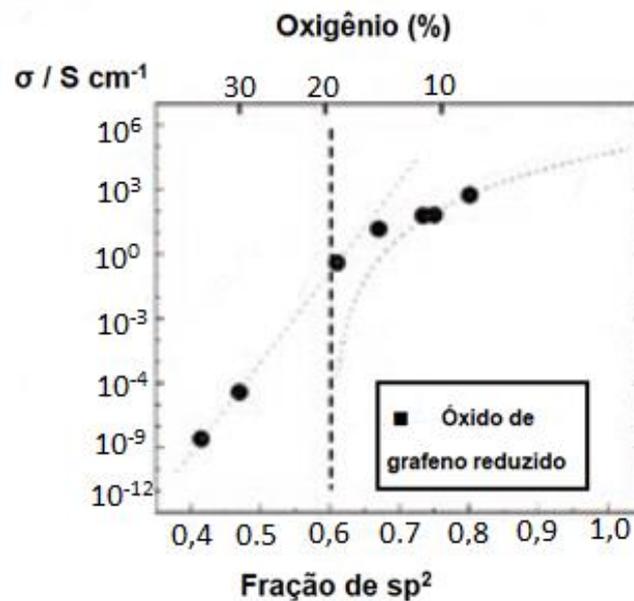


Fonte: Adaptado de Becerril *et al.* (2008).

As propriedades mecânicas e eletrônicas do óxido de grafeno também podem ser ajustadas. Para as propriedades mecânicas, isso pode ocorrer através da alteração de grupos funcionais presentes no óxido de grafeno. Alguns estudos constatam que determinados grupos funcionais do óxido de grafeno podem ser transformados em peróxidos, dando origem ao peróxido de grafeno, cujas propriedades mecânicas podem ser encontradas. As propriedades eletrônicas do óxido de grafeno permitem sua aplicação em compósitos de filmes finos que atuem como supercapacitores. Geralmente, o óxido de grafeno obtido experimentalmente é

isolante, possuindo uma resistência em torno de $10^{10} \Omega$ (ZHAO; LIU; LI, 2015). Porém, através do processo de redução do óxido de grafeno é possível diminuir o valor da resistência, fazendo com que o óxido de grafeno apresente condutividade eletrônica. Quando o óxido de grafeno é reduzido, a concentração de oxigênio também diminui em função dos grupos funcionais que são removidos, mas a fração de carbono sp^2 aumenta, gerando melhores propriedades eletrônicas, como informa a Figura 4. Ademais, a condutividade elétrica do óxido de grafeno também depende do tempo de redução e da temperatura, sendo que quanto maiores elas forem maior será a condutividade do óxido de grafeno (MATTEVI et al., 2009).

Figura 4 - Relação entre a condutividade elétrica e a fração de ligação sp^2



Fonte: Adaptado de de Becerril *et al.* (2008).

2.3.2 Métodos de obtenção do óxido de grafeno

O óxido de grafeno pode ser sintetizado através da oxidação do óxido de grafite em vários níveis, sendo os métodos mais comuns o de Brodie, de Staudenmaier e o de Hummers. Além disso, há uma variação dessas técnicas, onde o óxido de grafeno pode ser obtido por um processo de esfoliação do grafite em monocamadas, tendo como produto lâminas de óxido de grafeno (SALOMÃO, 2015). Para o método de esfoliação há duas alternativas, a esfoliação térmica ou mecânica. Nos processos térmicos a esfoliação somente ocorrerá se a taxa de decomposição dos grupos funcionais se sobressair em relação a taxa de difusão dos gases liberados

e, portanto, nesse método os grupos funcionais que possuem oxigênio acabam se decompondo em gases. Já na técnica de esfoliação mecânica, pode-se obter o produto desejado através da sonificação do óxido de grafite (ZHAO; LIU; LI, 2015).

Geralmente, esses métodos são bastante utilizados, mas podem ser substituídos por outras alternativas como a deposição de vapor químico, o crescimento epitaxial em superfície isolante, a redução do óxido de grafeno e a síntese solvotermal. O método deve ser escolhido com foco nos objetivos a serem alcançados, se o intuito é produzir óxido de grafeno em grande escala a melhor opção é o processo de redução (FRYCZKOWSKI *et al.*, 2013).

2.3.2.1 Método de Brodie

A primeira síntese do óxido de grafite começou em 1859 quando Brodie estava estudando a estrutura do grafite. Brodie deixou o grafite em uma mistura de KClO_3 e HNO_3 a 60°C por três ou quatro dias e percebeu que o produto resultou em uma massa composta por carbono, hidrogênio e oxigênio (ZHAO; LIU; LI, 2015).

Conforme Salomão (2015), nessa etapa utiliza-se uma porção de grafite para três porções de KClO_3 e uma quantidade suficiente de HNO_3 para que se submeta a todo o fluido. Após esse processo, é necessário eliminar uma boa parte dos ácidos e sais presentes na substância por meio da decantação. Então, ocorre a secagem em banho-maria e o método de oxidação é repetido com os mesmos parâmetros de quantidade utilizados até que não ocorram mais modificações, o que leva em torno de quatro ciclos. A substância resultante é seca a vácuo em uma temperatura de 100°C .

2.3.2.2 Método de Staudenmaier

Em 1898, Staudenmaier se baseou no método de Brodie, porém além do KClO_3 e HNO_3 também adicionou H_2SO_4 concentrado para aumentar a acidez da mistura. Essa metodologia pode ser executada em banho de gelo utilizado 10 g de grafite em pó, 400 mL de H_2SO_4 95 % a 97 % e 200 mL de HNO_3 65%. Durante o resfriamento da mistura, são adicionados 200 g de KClO_3 e, em torno de 18 h, a mistura já pode ser colocada em água destilada para que o produto seja lavado até que se obtenha um valor de pH em torno de 6 (SALOMÃO, 2015).

Zhao, Liu e Li. (2015) alegam que o processo de oxidação de Staudenmaier foi semelhante ao encontrado por Brodie, mas gerando um óxido de grafite altamente oxidado. Entretanto, esse método continuava com um tempo de reação muito longo e era considerado perigoso, pois havia riscos de explosões.

2.3.2.3 Hummers e Offman

Já em 1958, Hummers e Offeman partiram destes princípios para chegar em uma outra maneira de oxidação, onde o grafite foi submetido a uma mistura de NaNO_3 , H_2SO_4 concentrado e KMnO_4 . Em banho de gelo é utilizado 100 g de grafite em pó e 50 g de NaNO_3 em 2,3 L de H_2SO_4 . Posteriormente, é adicionado 300 g de KMnO_4 , controlando para que a temperatura não ultrapasse 20 °C. Então, o banho de gelo é retirado, fazendo com que a temperatura suba e se mantenha em torno de 35 °C por cerca de meia hora. Dessa maneira, o volume da mistura vai aumentando gradualmente e ela vai se tornando mais densa, além de liberar uma mínima quantidade de gás. São acrescentados 4,6 L de água, ocasionando uma efervescência que será mantida por 15 min e aumentará a temperatura para 98 °C (SALOMÃO, 2015).

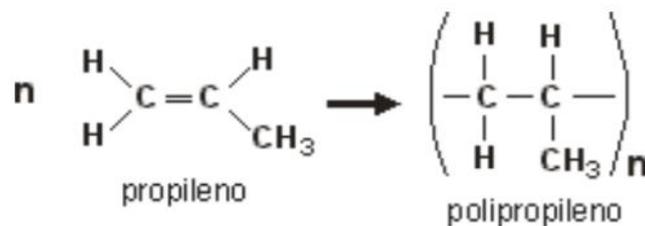
Após essa etapa, Salomão (2015) alega que novamente será acrescentada água na mistura e H_2O_2 de concentração 3 % para que ocorra a redução do KMnO_4 . A substância deve ser filtrada com a suspensão aquecida, diluída com 14 L de água quente por cerca de três vezes e realizado um tratamento com resina aniônica e trocadores de cátions para retirar todas as impurezas e sais que possam ter restado. Por fim, o óxido de grafite em sua forma sólida é obtido através de um processo de centrifugação e desidratação a 40 °C com P_2O_5 à vácuo.

Com isso, o processo completo de oxidação foi mais rápido e gerou um produto com maior grau de oxidação quando comparado com a técnica de Staudenmaier. O método de Hummers e Offeman é mais seguro do que os de Brodie e Staudenmaier uma vez que, diferente desses, não há liberação do gás tóxico e explosivo Cl_2 , fazendo com que seja a melhor alternativa e o processo usualmente utilizado (NEGRETI, 2016).

2.4 POLIPROPILENO

De acordo com Nunes e Santos (2015), o polipropileno foi produzido por Natta pela primeira vez em 1955. Natta conseguiu obter uma série de polipropilenos com massas molares elevadas e diferentes propriedades, que mais tarde seriam classificadas como atáticas, isotáticas e sindiotáticas. A partir disso, o polímero passou a ser reconhecido como um material com uma vasta gama de possibilidades de utilização por apresentar versatilidade e baixo custo, além de permitir ser aquecido ou resfriado rapidamente, fazendo com que também tenda a ser mais facilmente reciclável (RIOS, 2015). Através da reação de poliadicação com o monômero propileno é obtido o polipropileno, como mostra a Figura 5.

Figura 5 - Reação de polimerização do polipropileno

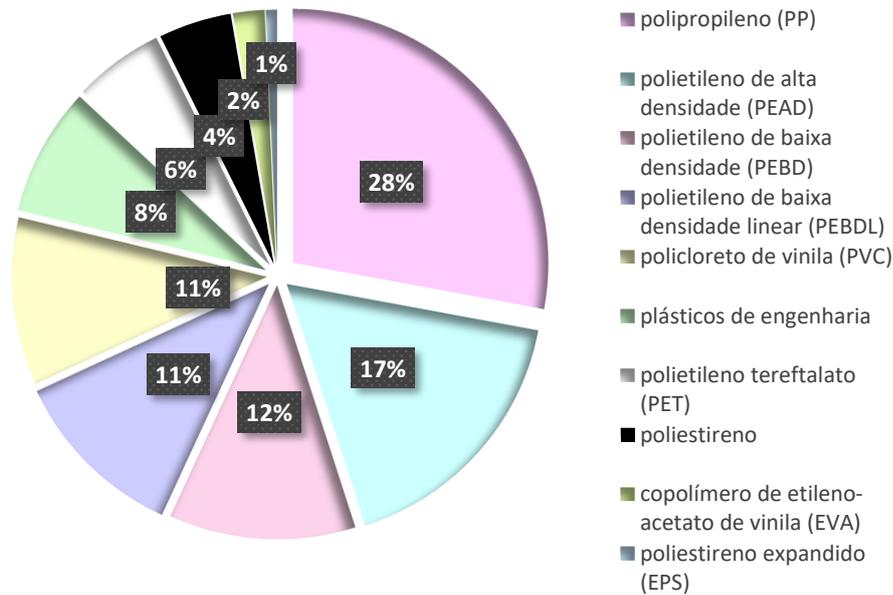


Fonte: adaptado de Santana (2012).

A polimerização do polipropileno pode ser feita de quatro formas diferentes. Na polimerização em suspensão o polipropileno e um catalisador são dissolvidos, formando partículas de polipropileno insolúveis no diluente, que posteriormente poderão ser separadas por centrifugação. Na polimerização em solução o polímero é diluído com determinada pressão e temperatura e, após, o diluente é removido. Na polimerização em fase gasosa as partículas do polímero se encontram suspensas em um gás e a reação ocorre com um catalisador. Por fim, na polimerização em massa o meio em que ocorre a reação é no próprio propeno líquido (CARVALHO, 2000).

Sendo um dos polímeros mais utilizados no Brasil, conforme ilustrado na Figura 6, o polipropileno é empregado em 28 % de todos os processos industriais que envolvem materiais poliméricos. De acordo com Carvalho (2000), esse polímero também é um dos termoplásticos mais vendidos no mundo, sendo agregado a um faturamento superior a dezenas de bilhões de dólares. Ademais, um crescimento de 5 % a 8 % na produção de polipropileno é constatado todos os anos.

Figura 6 - Relação percentual entre os polímeros mais utilizados no Brasil



Fonte: adaptado de Nunes e Santos (2015).

O polipropileno é muito encontrado em processos industriais, tendo diversas aplicações em embalagens, automóveis, eletrodomésticos, capacitores, entre outros, como informado na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais aplicações do polipropileno

	Embalagens	Setor automobilístico	Outros
Extrusados	Filmes poliméricos para a indústria alimentícia	Placas termoformadas para consoles e painéis	Monofilamentos, tubos e placas
Injetados	Potes e copos para a indústria alimentícia e farmacêutica, caixa para embalagens industriais	Componentes para interiores e exteriores, peças técnicas	Eletroeletrônica, eletrodomésticos, seringas
Filmes	Indústria alimentícia, de cigarro, confecções	-	Capacitores elétricos
Fibras	Indústria hortigranjeira	Carpetes e revestimentos internos laterais	-

Fonte: adaptado de Santos (2007).

A demanda pelo polipropileno está diretamente relacionada com as propriedades do material associadas ao seu baixo custo. Por ter uma densidade de $0,9 \text{ g/cm}^3$, o polímero acaba gerando peças e produtos relativamente leves. Esse material apresenta propriedades muito similares ao polietileno, uma vez que ambos

são polímeros de hidrocarbonetos lineares, porém o polipropileno conta com um ponto de amolecimento mais elevado. Além disso, possui resistência química e à solventes, fácil moldagem e coloração, resistência à fratura por flexão ou fadiga, resistência ao impacto em temperaturas acima de 15 °C, e estabilidade térmica (ROSA; SANTOS, 2016).

Na estrutura do polipropileno há grupos de radical metila, cuja posição é definida de acordo com o catalisador utilizado na polimerização o que influencia diretamente nas propriedades do material como informado na Tabela 2.

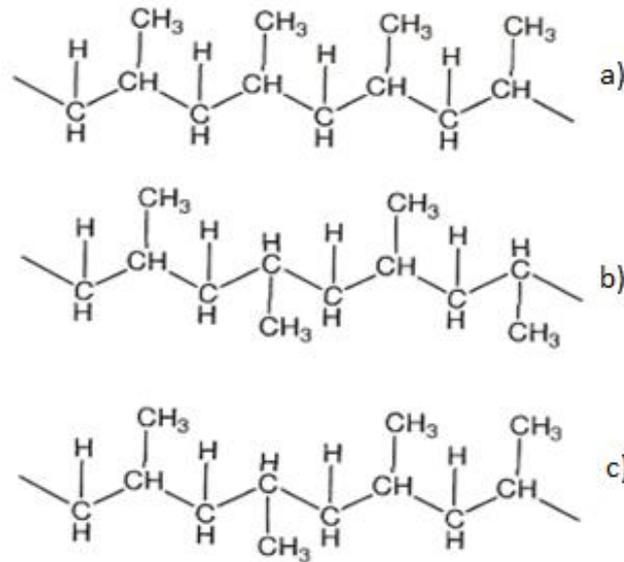
Tabela 2 - Comparativo entre as propriedades termodinâmicas do polipropileno isotático e sindiotático

Propriedades	Polipropileno Sindiotático	Polipropileno Isotático
Densidade (g / cm ³)	0,9	0,9
Módulo elástico (MPa)	61	16,5
Resistência ao impacto (kJ / m ²)	80	16
Opacidade (%)	1,7	85
Cristalinidade (%)	30 – 40	40 – 60
Temperatura de fusão (°C)	168	163

Fonte: adaptado de Nunes e Santos (2015).

Como já foi mencionado, o polipropileno pode ter sua estrutura definida como átatica, isotática e sindiotática. A estrutura átatica pode ser obtida como um subproduto da fabricação do polipropileno isotático, onde os radicais se mantêm em posições variadas. Na forma isotática os radicais ocupam a mesma posição e na sindiotática os radicais se repetem de maneira alternada, como ilustrado na Figura 7. A desvantagem é que os radicais metila também fazem com que a cristalização do polímero não ultrapasse os 65 a 70 %, pois, mesmo quando associado a uma isotaticidade elevada, acaba limitando o movimento das moléculas do polímero (NUNES; SANTOS, 2015).

Figura 7 - Tipos de estrutura do polipropileno: a) isotática, b) sindiotática e c) atática, respectivamente



Fonte: Cardoso (2009).

Há três grupos que subdividem o polipropileno: os homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros heterofásicos. Os homopolímeros são gerados da polimerização única do propeno, se caracterizando pela elevada cristalinidade, rigidez, dureza e resistência térmica. O polipropileno copolímero randômico provém da inserção de eteno na cadeia, adquirindo propriedades ópticas, resistência mecânica, transparência e brilho, além de menor temperatura de plastificação. Já os copolímeros heterofásicos são produzidos em reatores em série, sendo que em um se polimeriza o propeno e no outro uma fase elastomérica de propeno e eteno. Esse grupo apresenta baixa transparência e alta resistência ao impacto (ROSA; SANTOS, 2016).

Para aumentar a produtividade nos equipamentos, melhorar as propriedades superficiais e termodinâmicas, além do manuseio e vida útil do polímero, é possível adicionar aditivos ao polipropileno. Porém, para a execução desse procedimento é essencial verificar a compatibilidade do aditivo com o polímero. Existem situações em que é necessária a migração do aditivo para a superfície do material por um processo de difusão para que sejam atribuídas características superficiais de deslizamento anti-estáticas. Em outras situações podem ocorrer falhas no material devido a processos como difusão, evaporação, fluorescência ou lixiviação (VELASCO-RUIZ *et al.*, 1999).

2.5 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

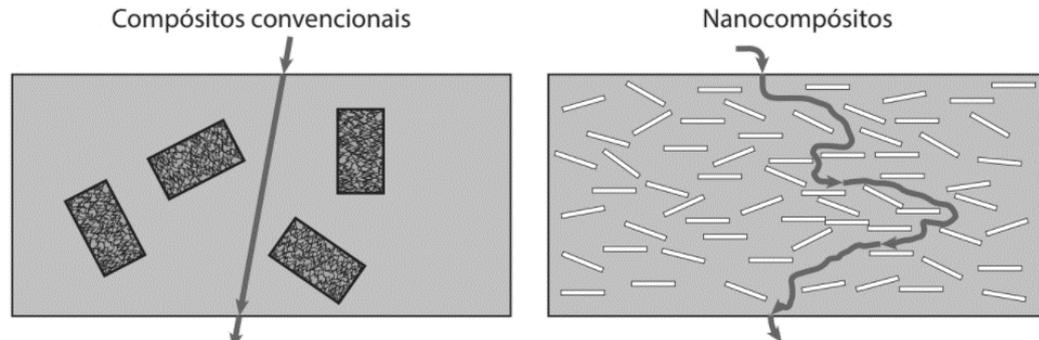
A norma ASTM D3878 (2016), define compósito como sendo “uma substância que consiste em dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material de engenharia útil que possui certas propriedades não possuídas pelos constituintes isolados”. É importante salientar que um material composto não é homogêneo quando analisado em escala microscópica, mas em algumas aplicações pode ser considerado homogêneo quando analisado em uma escala macroscópica.

A resistência mecânica e térmica, a rigidez, o isolamento elétrico e a estabilidade do compósito dependem do reforço impregnado na matriz. Fatores como quantidade, disposição e tipo de reforço podem alterar suas características, sendo que quanto maior a quantidade de reforço maior será a resistência do material final. Dessa forma, é possível produzir compósitos que apresentem propriedades mais elevadas que alguns metais, madeiras, concretos e diversos polímeros. Com a alternativa de caracterização de materiais em escala atômica foi possível criar compósitos que tenham partículas em escala nanométrica, dando origem aos nanocompósitos (WASCHBURGER, 2006).

Além das partículas nanométricas que possuem dimensões abaixo de 100 nm, pode-se inserir cargas em escala nanométrica na matriz polimérica como é o caso das nanofibras. Ainda, as partículas podem ser denominadas como de origem natural, semissintética ou sintética (RAQUEZ *et al.*, 2013).

De acordo com Waschburger (2006), nanocompósitos são definidos como um material de duas fases, onde uma delas se mantém dispersa em um nível nanométrico, como uma matriz polimérica reforçada com um mineral. Para que uma fase possa ser considerada nanométrica, a partícula presente deve ter pelo menos uma de suas dimensões na ordem de nanômetros. Quanto maior for a relação de aspecto (relação entre o comprimento e a largura da partícula) maior será o efeito sobre a resina base e quanto maior a homogeneidade da distribuição na matriz polimérica melhor será a qualidade do nanocompósito final. Toma (2016) comenta que outra vantagem que os nanocompósitos demonstram é a barreira de permeação de gases, já que as nanopartículas proporcionam um caminho mais difícil para o deslocamento de gases, conforme representado na Figura 8.

Figura 8 - Comparativo entre a barreira de permeação de gases de compósitos e nanocompósitos



Fonte: Toma (2016).

Podendo ser aplicado em diversas áreas, os nanocompósitos são aprimorados e estudados cada vez mais, principalmente na área automobilística e de embalagens. Na área automobilística o intuito é que esses materiais consigam proporcionar aprimoramentos na estrutura mecânica e redução de peso. Vários estudos realizados comprovam que compósitos de fibra de vidro ou minerais aumentam as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica, porém quando são empregadas mais cargas, como poliolefinas, a densidade final aumenta comprometendo o processo. Já na área de embalagens, esses materiais contribuem para reduzir a carga estática dos filmes em produtos inflamáveis (QIAN *et al.*, 2001).

A incorporação de cargas em nanocompósitos resulta em muitas vantagens para o compósito, mas as cargas que apresentam dimensões nanométricas (1 – 500 nm) se caracterizam por possuir uma área superficial mais elevada, fazendo com que ocorra uma dispersão bem homogênea e, conseqüentemente, atribuindo melhores propriedades para o produto final. Também há a possibilidade de associação de baixos custos e ótimo desempenho em função da menor quantidade de carga empregada no procedimento. Várias pesquisas relatam que o conjunto do material polimérico com as cargas nanométricas ocasiona alterações nas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas (WASCHBURGER, 2006).

Segundo Waschburger (2006), as cargas devem ser aplicadas de acordo com os interesses pretendidos. Muitas são usadas para influenciar nas propriedades morfológicas, resistência térmica ou na reatividade química. Usualmente, são aplicadas cargas como Al_2O_3 , Fe_2O_3 e ZnO , mas para aprimorar as características ópticas do material são selecionados CdS , ZnS e CdSe . Caso o propósito seja aumentar a resistência mecânica ou as propriedades retardadoras de chamas é

possível adicionar SiO₂ como carga e TiO₂ caso o interesse seja aplicar o material em segmentos de revestimento.

A preparação dos nanocompósitos pode ser efetuada por uma mistura direta de solução do polímero no estado de fusão com as nanopartículas, seguida de um processo de moldagem ou extrusão, utilizando precursores para geração de nanopartículas diretamente no processo de moldagem ou extrusão. Além disso, o nanocompósito pode ser obtido através da polimerização do monômero na presença de nanopartículas (TOMA, 2016).

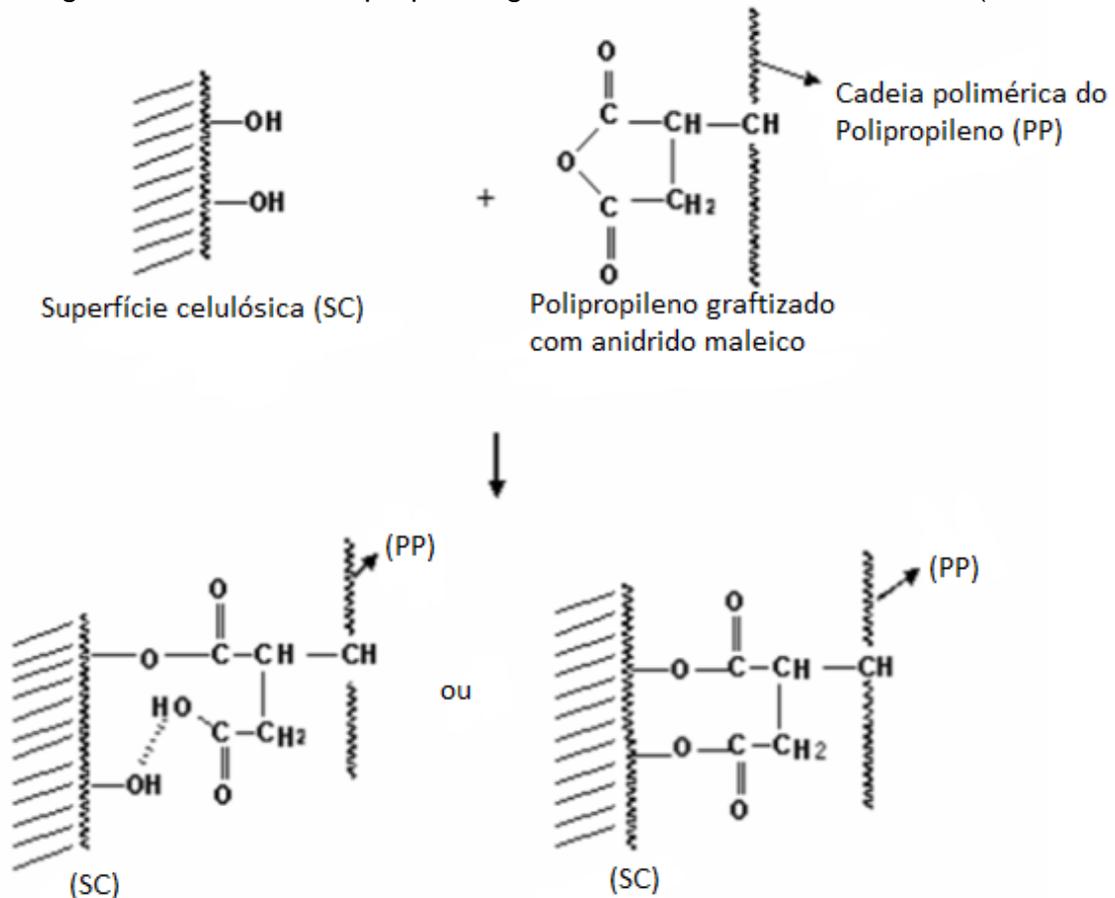
2.6 AGENTES DE ACOPLAMENTO

Para a produção de nanocompósitos poliméricos, um fator decisivo na qualidade do produto final é a adesão entre as fases. É essencial salientar que os nanocompósitos são materiais multifásicos, que além de possuir as propriedades do material polimérico e das nanopartículas, apresentam propriedades intermediárias em função da formação de uma região interfacial. Devido a esse fato, é necessário que haja uma afinidade entre os materiais, de forma a proporcionar correspondência com as propriedades mecânicas dos constituintes. Geralmente, as cargas, conhecidas como fase dispersas, são hidrofílicas e os polímeros, conhecidos como matriz, são hidrofóbicos. Essa característica de diferenciação pode ser melhorada por meio da alteração química de um dos constituintes ou com a inserção de um agente de acoplamento durante a preparação do nanocompósito. Os agentes de acoplamento atuam unindo quimicamente os constituintes ou modificando a energia superficial da fase dispersa, gerando melhorias na adesão e diminuição das tensões interfaciais (RABELLO, 2000).

Dentre os agentes de acoplamento mais comumente utilizados se destaca o anidrido maleico, cuja natureza é polar. O anidrido maleico possui carboxilas e hidroxilas que permitem ligações com outros grupos funcionais. A graftização do polipropileno com anidrido maleico pode ocorrer pela combinação do agente de acoplamento com o polipropileno amorfo de baixa viscosidade em um reator autoclave. Outro método de obtenção se dá pela reação do polipropileno cristalino com o anidrido maleico ao contato de peróxido orgânico em um solvente orgânico inerte (ROBERTS; CONSTABLE, 2003).

Um dos possíveis mecanismos para a modificação de um compósito polimérico grafitizado com anidrido maleico está representado na Figura 9. Nesse método, as interações por ligações de hidrogênio da celulose com o anidrido maleico ocasionam uma diminuição na absorção de umidade e os grupos hidroxila presentes na celulose se ligam aos grupos do anidrido maleico, fazendo com que ele seja menos hidrofílico (LIMA, 2020).

Figura 9 - Reação de esterificação, interações por ligações primárias e ligação de hidrogênio da celulose no propileno grafitizado com anidrido maleico (PP – MA)



Fonte: adaptado de Santana (2012).

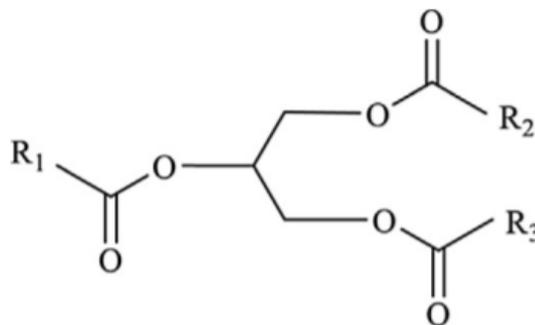
2.6.1 Agentes de acoplamento de fontes renováveis

Como já mencionado, os agentes de acoplamento são essenciais para promover adesão ao nanocompósito. Quanto maior for a adesão interfacial, maiores serão as propriedades mecânicas e térmicas do material final. Porém, os agentes de acoplamento mais utilizados atualmente provêm de fontes não renováveis, como é o caso do anidrido maleico. Como a redução dos combustíveis fósseis está diretamente

ligada às preocupações ambientais, surgem como alternativa os agentes de acoplamento de fontes renováveis, cuja obtenção provém de óleos naturais e compostos em seus estados naturais ou quimicamente modificados (ANDRADE; POLETTTO, 2021).

Essa modificação pode ocorrer através de alterações dos grupos funcionais ou das ligações dos triglicerídeos presentes na estrutura dos óleos vegetais, representado na Figura 10. Dessa maneira, é possível abrir rotas de síntese semelhantes às aplicadas em polímeros petroquímicos. Ademais, os triglicerídeos se encontram em grandes quantidades e são renováveis (Zhang *et al.*, 2017).

Figura 10 - Estrutura do triglicerídeo presente nos óleos vegetais



Fonte: Zhang *et al.* (2017).

Diversos experimentos utilizando agentes de acoplamento de fontes renováveis trazem bons resultados e esses processos estão sendo cada vez mais estudados. Ali *et al.* (2014) sintetizaram nanocompósitos de PU à base de óleo de mamona reforçados com nanotubos de carbono. Nesse procedimento, foi relatado que os nanotubos foram dispersos na matriz e resultaram em um aumento de 128 % no módulo de elasticidade e 5 % em resistência à tração. Já Masbouly *et al.* (2014) analisaram o comportamento de compósitos de PU a base de óleo de mamona e óxido de grafeno. Foi constatado que houve um aumento do alongamento de ruptura em 130 % e 80 % na tenacidade dos compósitos resultantes. Também, Sung *et al.* (2012) prepararam um óxido de grafeno reduzido anfifílico funcionalizado com uma matéria prima renovável de oleato de metila epoxidado e ácido polilático (PLA) como matriz polimérica. Os resultados demonstraram dispersão do óxido de grafeno na matriz, melhorando as propriedades mecânicas dos compósitos.

Ademais, Poletto *et al.* (2014) utilizaram óleos naturais para atuarem como agentes de acoplamento e melhorarem a adesão de compósitos de pó de madeira e

polipropileno reciclado. Nesse procedimento, também foram misturados ácido octanóico, decanóico e dodecanóico juntamente com o pó de madeira. Os resultados mostraram que o ácido octanóico apresentou maior estabilidade térmica e adesão quando comparado aos demais óleos naturais testados. Analisando o experimento, os autores concluíram que a melhora causada pelo ácido octanóico é similar aquelas causadas pelo uso de um polímero modificado com anidrido maleico.

2.6.1.1 Ácido Itacônico

O ácido itacônico (AI), também conhecido como ácido metileno succínico, foi sintetizado pela primeira vez em 1837 pela decomposição do ácido cítrico, seguida da sua transformação em anidrido itacônico e posterior hidrólise do anidrido, como exemplificado na Figura 11. Ainda, as rotas químicas para a produção do ácido itacônico podem ocorrer por meio da produção biotecnológica a partir de fungos. Sendo um ácido orgânico dicarboxílico saturado, o composto possui grupos carboxílicos, que vêm sendo utilizados para a sintetização de novas moléculas. Além disso, o ácido itacônico possui grupos químicos semelhantes ao anidrido maleico (FRAGA *et al.*, 2020)



Fonte: Fraga *et al.* (2020).

Devido à sua funcionalidade e propriedades, representadas na Tabela 3, há uma grande variedade de aplicações comerciais para o ácido itacônico. Como provém de uma fonte renovável, o interesse por esse composto cresce ainda mais, fazendo com que seja uma alternativa para os produtos não biodegradáveis existentes no mercado. O ácido itacônico é cristalino e possui uma coloração branca, sendo precursor químico de uma grande quantidade de substâncias de uso industrial. De acordo com Venetis (2009), a sua demanda está diretamente relacionada à produção de fibras, diamantes artificiais, lentes, resinas, borrachas e polímeros biodegradáveis,

elastômeros, papel, revestimentos, aditivos, detergentes, agentes desfloculantes, agentes de remoção de tinta e dispersantes.

Tabela 3 - Propriedades do ácido itacônico

Propriedades	Valores associados
Massa molar	130,1 g / mol
Ponto de fusão	165 – 168 °C
Ponto de ebulição	268 °C
Densidade	1,632 g / L (20 °C)
Solubilidade em H ₂ O	83,1 g / L

Fonte: adaptado de Fraga *et al.* (2020).

A aplicação do ácido itacônico como agente de funcionalização e agente compatibilizante em polímeros vem sendo estudada e analisada cada vez mais. Quando enxertado no polipropileno, o ácido itacônico proporciona grupos polares a uma matriz apolar, ocasionando uma interação de fases com polaridades diferentes e incompatíveis. Dessa forma, o ácido pode ser enxertado em seu estado fundido no polipropileno como monômero polar e utilizando peróxido orgânico como iniciador radicalar (SILVA, 2013).

Para avaliar as propriedades de compatibilização do ácido com polímeros, Silva (2013) relata o experimento de Yasdani que enxertou polipropileno (PP) e polietileno de baixa densidade (PELBD) com ácido itacônico, gerando uma blenda. A reação do enxerto foi confirmada por FTIR. Como resultado, os polímeros enxertados melhoraram a tenacidade e o alongamento na ruptura do polímero, sendo essa uma tendência dos polímeros que são enxertados com ácido itacônico. A morfologia das misturas de polipropileno enxertado demonstrou uma distribuição uniforme, comprovando que o enxerto proporcionou uma melhor aderência entre as fases.

Além disso, Toro *et al.* (2006) estudaram como as cargas minerais se comportam em uma matriz de polipropileno comparando quando modificada por ácido itacônico (IA) e ácido maleico (MA). Nessa pesquisa não foi especificada a quantidade ideal de agentes de acoplamento para a obtenção de melhores propriedades, mas os resultados (utilizando 1,3 % em massa) indicaram que esses agentes aumentaram a resistência à tração e a resistência à deformação do material final.

2.7 NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM ÓXIDO DE GRAFENO

Quando inserido em uma matriz polimérica, o óxido de grafeno tende a melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas do material. O grande empecilho referente ao assunto é a qualidade da adesão do óxido de grafeno na matriz polimérica, principalmente quando o polímero não apresenta grupos polares como é o caso do polipropileno. As pesquisas sobre nanocompósitos de PP reforçados com grafeno são consideradas atuais e inovadoras em função dos desafios encontrados no processo.

Huang *et al.* (2010), sintetizaram polímeros *in situ* com modificação de superfície e o auxílio de um catalisador suportado por óxido de grafeno $TiCl_4 / (BuMgCl / GO)$ (0,96, 0,42, 1,52, 4,90 % em massa de óxido de grafeno) para interferir nas suas limitações cinéticas e termodinâmicas. Como o óxido de grafeno se caracteriza por possuir grupos funcionais, a intercalação de moléculas é possível, facilitando a adesão do óxido de grafeno no polipropileno. Como resultado, os nanocompósitos demonstraram condutividade elétrica, principalmente quando utilizado 4,90 % em massa de óxido de grafeno, onde a condutividade elétrica aumenta consideravelmente.

Dang *et al.* (2019) se propuseram a melhorar a resistência do cisalhamento interlaminar de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de rami (RF) tratadas com óxido de grafeno de diferentes tamanhos de partículas (0,01, 0,025 e 0,05 % em massa). Os compósitos de FR / PP foram preparados primeiramente secando a FR e posteriormente utilizando um processo de moldagem por compressão. Foi constatado um aumento de até 40 % na resistência ao cisalhamento interlaminar do polipropileno quando utilizadas partículas de óxido de grafeno de 5 μm e 0,01 % em massa.

Sánchez-Valdes *et al.* (2018) desenvolveram nanocompósitos de PP reforçados com óxido de grafeno por meio de polipropileno (enxertado com anidrido maleico de 1 % em massa) grafitado com amina-álcool (PPgDMAE) como compatibilizante (15, 25 % em massa). Os nanocompósitos foram preparados por dois métodos: por mistura de fusão direta em um misturador com o agente compatibilizante (0,5, 1,0 e 1,5 % em massa de óxido de grafeno) e por uma mistura prévia manual do compatibilizante com o óxido de grafeno em xileno e posterior incorporação do solvente evaporado no polipropileno a partir da fusão (0,5, 1,0 e 1,5 % em massa de

óxido de grafeno). Uma melhoria foi perceptível na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas e elétricas dos nanocompósitos que foram preparados pelo segundo método. Dessa forma, o uso do agente compatibilizante foi essencial para a fabricação de nanocompósitos PP / GO, promovendo maiores efeitos quando se utilizou 25 % em massa de compatibilizante.

Chen *et al.* (2019) produziram um óxido de grafeno funcionalizado enxertado por polifosfato de amônio (GO - APP) pelo método de acilação e cloração com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e o retardamento de chamas de nanocompósitos de polipropileno com pentaeritriol (PER). As nanofolhas de GO - APP foram reduzidas termicamente durante o processo de mistura e foram então obtidos os nanocompósitos usando 30 % em massa de óxido de grafeno. Para uma melhor compatibilização, foi selecionado o agente de acoplamento anidrido maleico (MAPP), com cerca de 0,8 % em massa incorporado ao PP. Os nanocompósitos PP / rGO - APP / PER resultaram em materiais com melhores propriedades mecânicas, térmicas e de retardamento de chama, quando comparadas ao PP.

Andrade *et al.* (2019) estudaram o efeito do óxido de grafeno no comportamento de fotodegradação de nanocompósitos de polipropileno. Os nanocompósitos foram preparados por extrusão em dupla rosca. Os métodos de alimentação de fase líquida (LPF) e deposição sólido-sólido (SSD) foram empregados para inserir o mGO (GO em multicamadas) pré-esfoliado na matriz polimérica (0,1, 0,5, 1,0 % em massa). Em SSD, o polipropileno e o mGO foram misturados e secos, resultando em um pó de polipropileno com partículas de mGO esfoliadas. Para o LPF, foi utilizada uma bomba com dispersão de mGO e água, seguido da extrusora para inserir partículas de mGO no polímero fundido. Os procedimentos demonstraram que camadas empilhadas são obtidas, especialmente pelo método SSD, uma vez que diminui a viscosidade dos nanocompósitos. Para a avaliação do comportamento de fotodegradação, foi analisado que o mGO aumentou três vezes a resistência à fotodegradação do nanocompósito quando comparado ao polipropileno puro.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais que foram necessários para o desenvolvimento dos nanocompósitos são o polipropileno, o óxido de grafeno e o ácido itacônico. O polipropileno (PP) que foi selecionado é um homopolímero fornecido pela Braskem, grade H 103, com índice de fluidez igual a 40 g / 10 min (230 °C / 2,16 kg). Já o óxido de grafeno (OG) foi sintetizado por Oliveira *et al.* (2018) a partir de um grafite comercial com base no método de Hummers e Offman. Ademais, o ácido itacônico (AI) foi fornecido pela Sigma Aldrich.

3.2 DESENVOLVIMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS

Primeiramente, os materiais utilizados foram secos em uma estufa a 80°C por cerca de 8 h. Os teores de incorporação dos compostos foram de 0,5 % em massa para o óxido de grafeno e uma variação de 2 %, 4 % e 8 % em massa para o ácido itacônico. A relação entre a quantificação de cada composto e a codificação dos nanocompósitos consta na Tabela 4.

Tabela 4 - Codificação dos materiais a serem sintetizados

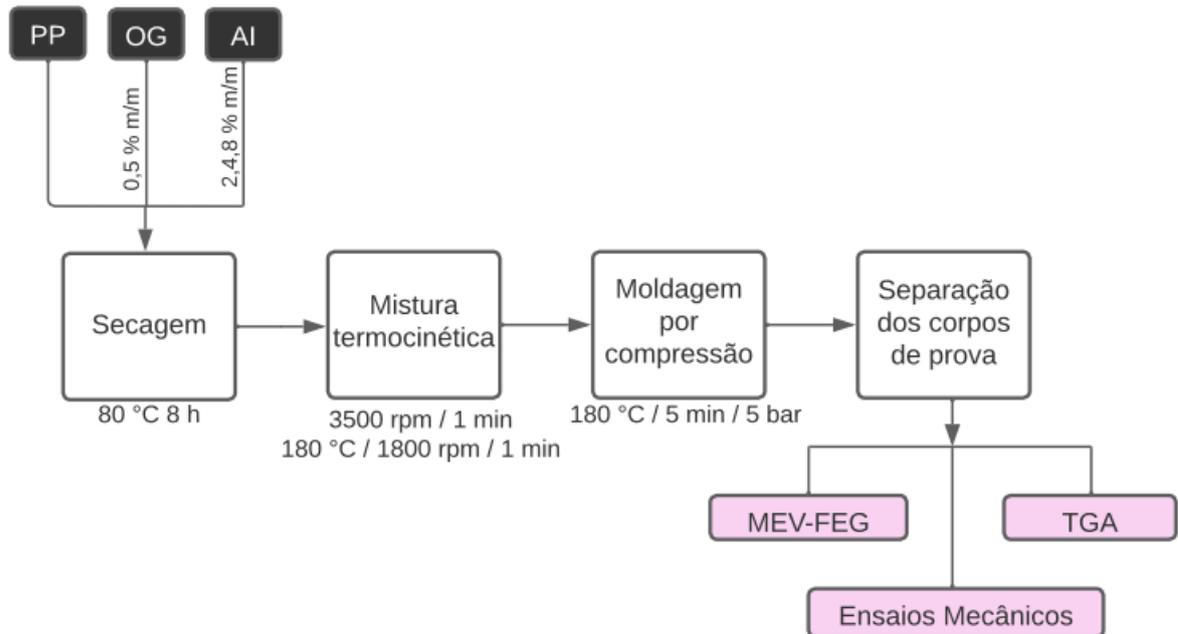
Codificação	Polipropileno (% m / m)	Óxido de grafeno (% m / m)	Ácido itacônico (% m / m)
PP	100	0	0
PP/0,5OG	99,5	0,5	0
PP/0,5OG/2AI	97,5	0,5	2
PP/0,5OG/4AI	95,5	0,5	4
PP/0,5OG/8AI	91,5	0,5	8

Fonte: O autor, 2022.

Após, os materiais foram processados em um misturador termocinético do tipo DRAIS da MH Equipamentos. As condições de operação utilizadas foram 3500 rpm por 1 min, atingindo a temperatura de 180°C e 1500 rpm por mais 1 minuto. Por fim, os nanocompósitos obtidos foram moldados em forma de placas por um processo de moldagem por compressão. Para essa etapa, foi selecionada uma pressão de fechamento de 5 bar e uma temperatura de 180 °C por 5 min. Então, foram obtidos os

corpos de prova por meio do corte das placas, que posteriormente foram aplicados nos ensaios mecânicos. A metodologia da obtenção dos nanocompósitos está representada na Figura 12.

Figura 12 - Fluxograma do processo de obtenção dos nanocompósitos



Fonte: O autor, 2022.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo

Foram realizadas análises qualitativas de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV - FEG), utilizando um microscópio da marca Tescan - modelo FEG Mira 3 (República Tcheca), para o polipropileno e para os nanocompósitos obtidos. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia da UCS.

3.3.2 Ensaios mecânicos

As amostras para os ensaios mecânicos foram previamente acondicionadas no Laboratório de Polímeros (LPOL) em uma 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 à flexão foram realizados de acordo com a ASTM D790-03 em uma máquina universal de ensaios EMIC DL3000 com cinco corpos de prova. A velocidade de ensaio utilizada foi de 1,5 mm / min. Os ensaios de resistência ao impacto Izod, sem entalhe, foram realizados em um equipamento CEAST Resil 25 com martelo de 1 J, conforme a ASTM D256 - 04, utilizando dez corpos de prova.

3.3.3 Análise termogravimétrica

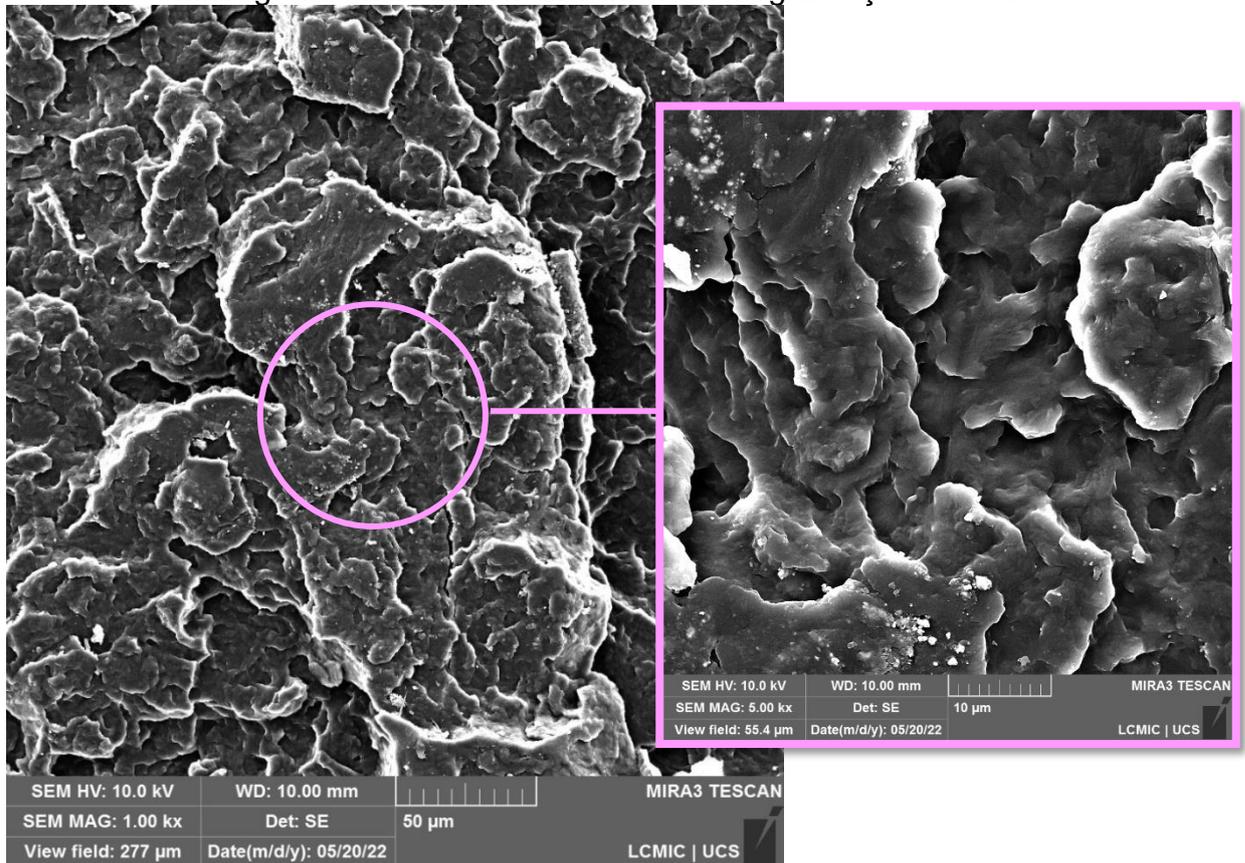
A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em atmosfera de nitrogênio (N₂), com um fluxo de gás de 50 mL / min, na faixa de temperatura de 23 °C a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C / min. Essa análise foi efetuada em um equipamento Shimadzu (Japão), modelo TGA - 50 que se encontra no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 13 apresenta a microscopia do PP com magnificação de 1000x e micrografia mostrada em entalhe com magnificação de 5000x. É possível observar uma morfologia irregular na superfície de fratura do polímero sem a presença de vazios.

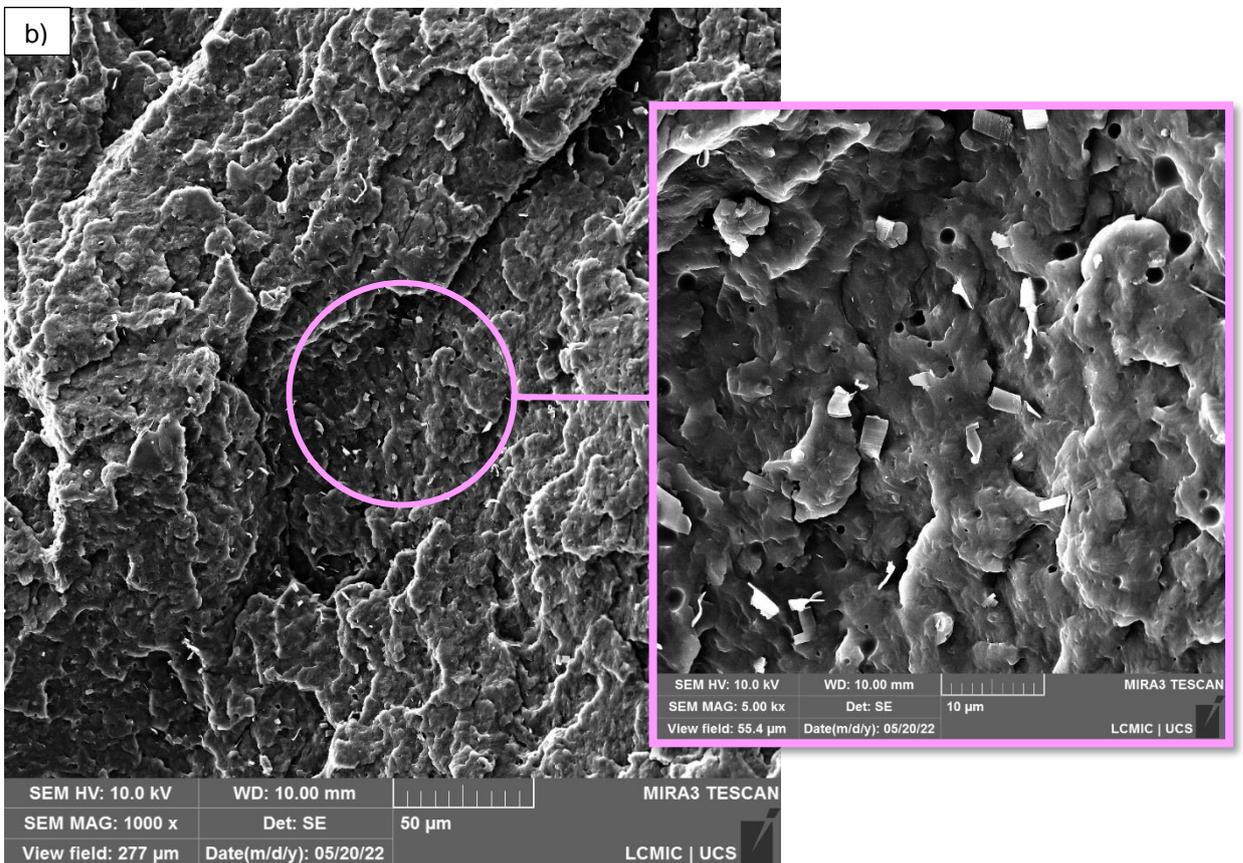
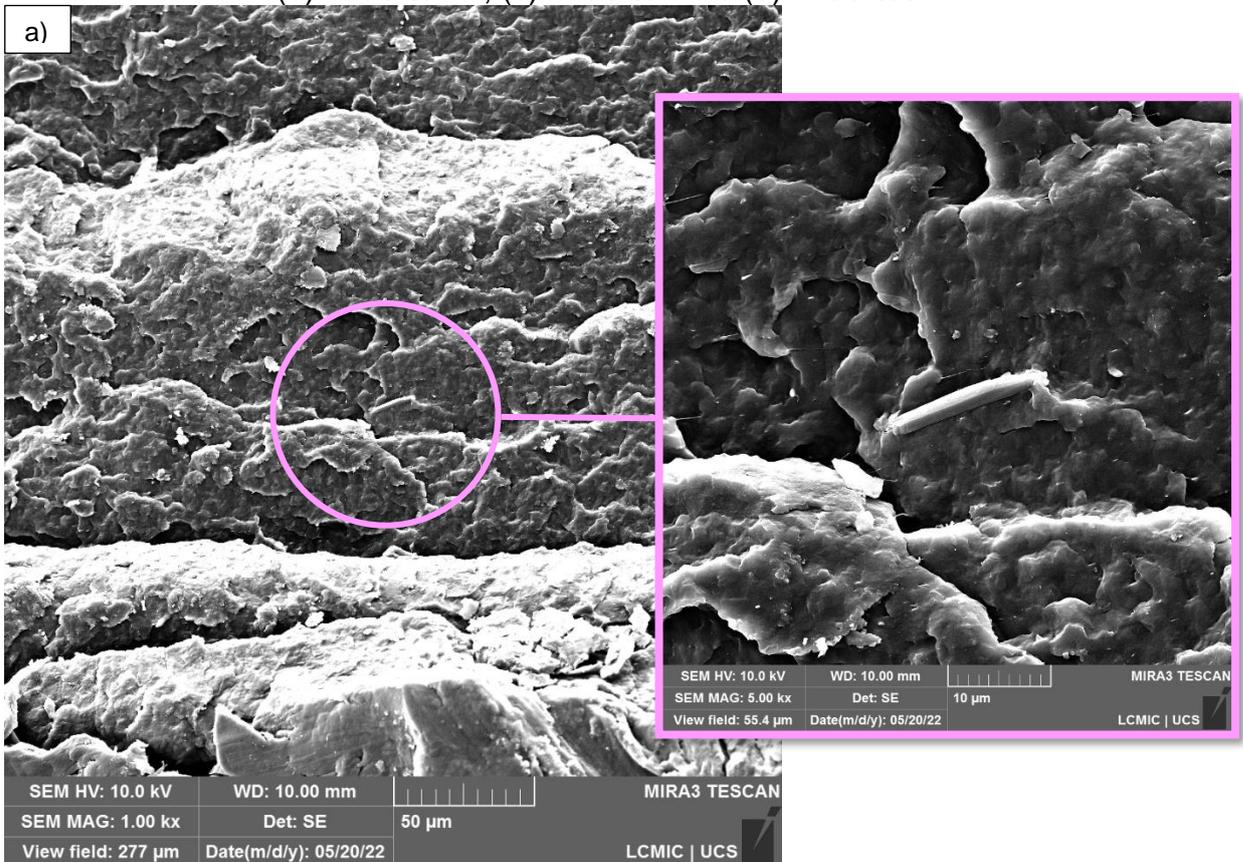
Figura 13 - Microscopia de MEV-FEG do PP com magnificação de 1000x e micrografia mostrada em entalhe com magnificação de 5000x

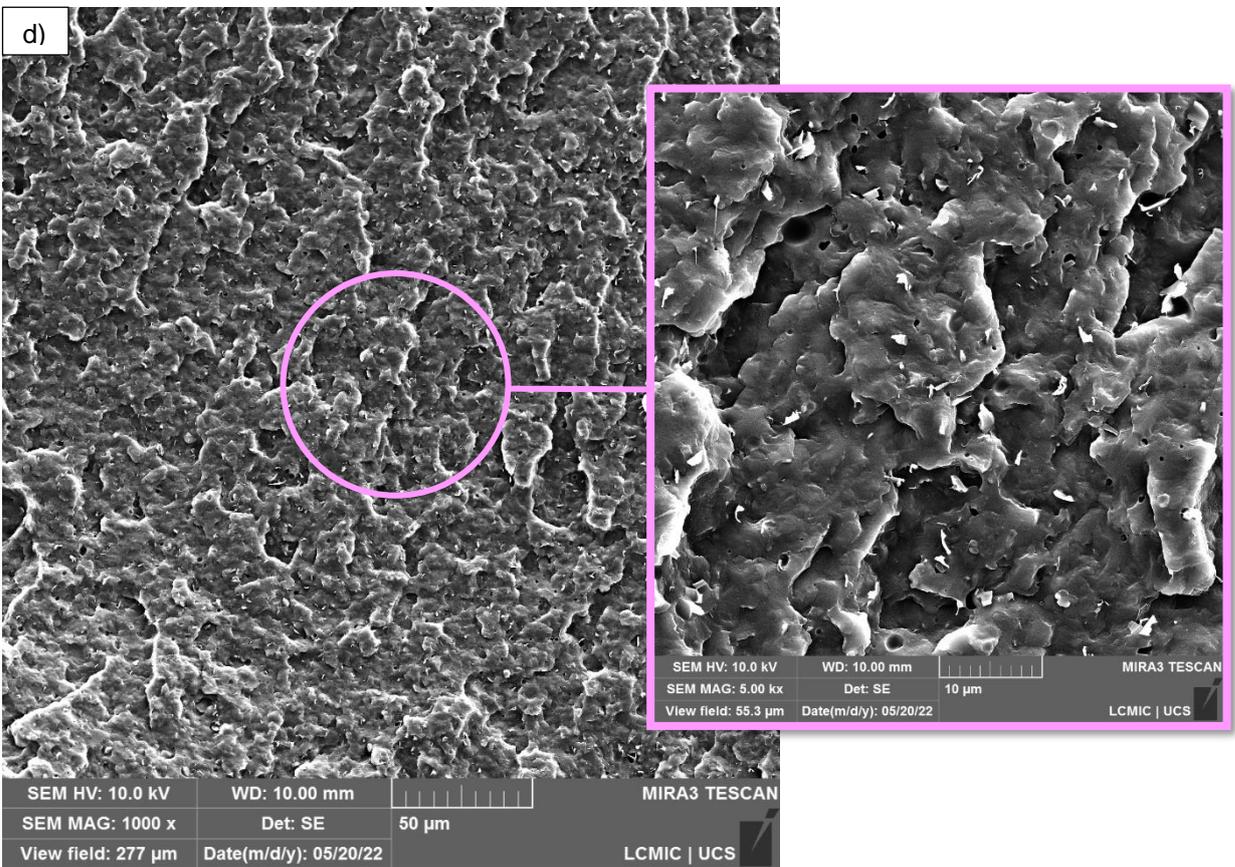
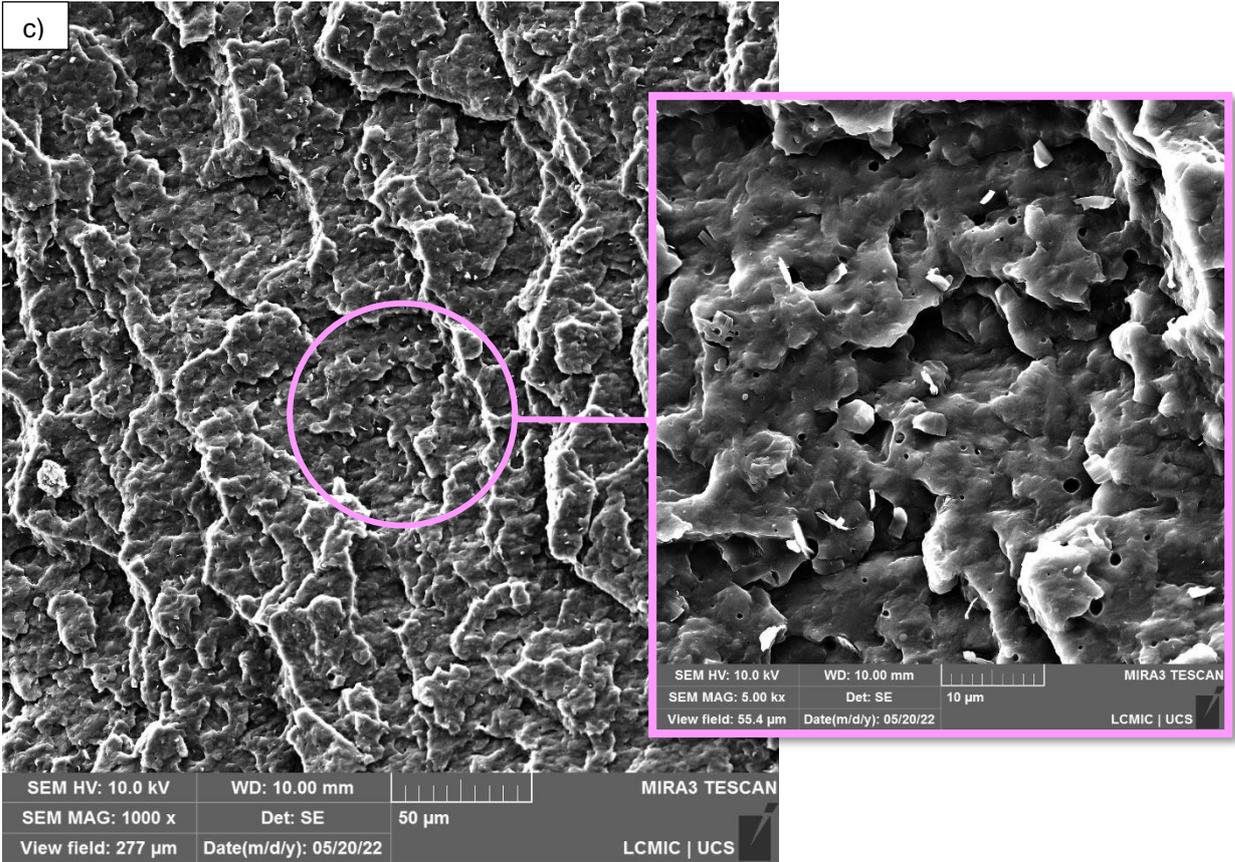


Fonte: O autor, 2022.

A Figura 14 apresenta as microscopias de MEV-FEG dos nanocompósitos PP/OG, PP/OG/2AI, PP/OG/4AI e PP/OG/8AI com magnificação de 1000x e micrografia mostrada em entalhe com magnificação de 5000x.

Figura 14 - Microscopias de MEV-FEG dos nanocompósitos com magnificação de 1000x e micrografia mostrada em entalhe com magnificação de 5000x: (a) PP/OG, (b) PP/OG/2Al, (c) PP/OG/4Al e (d) PP/OG/8Al

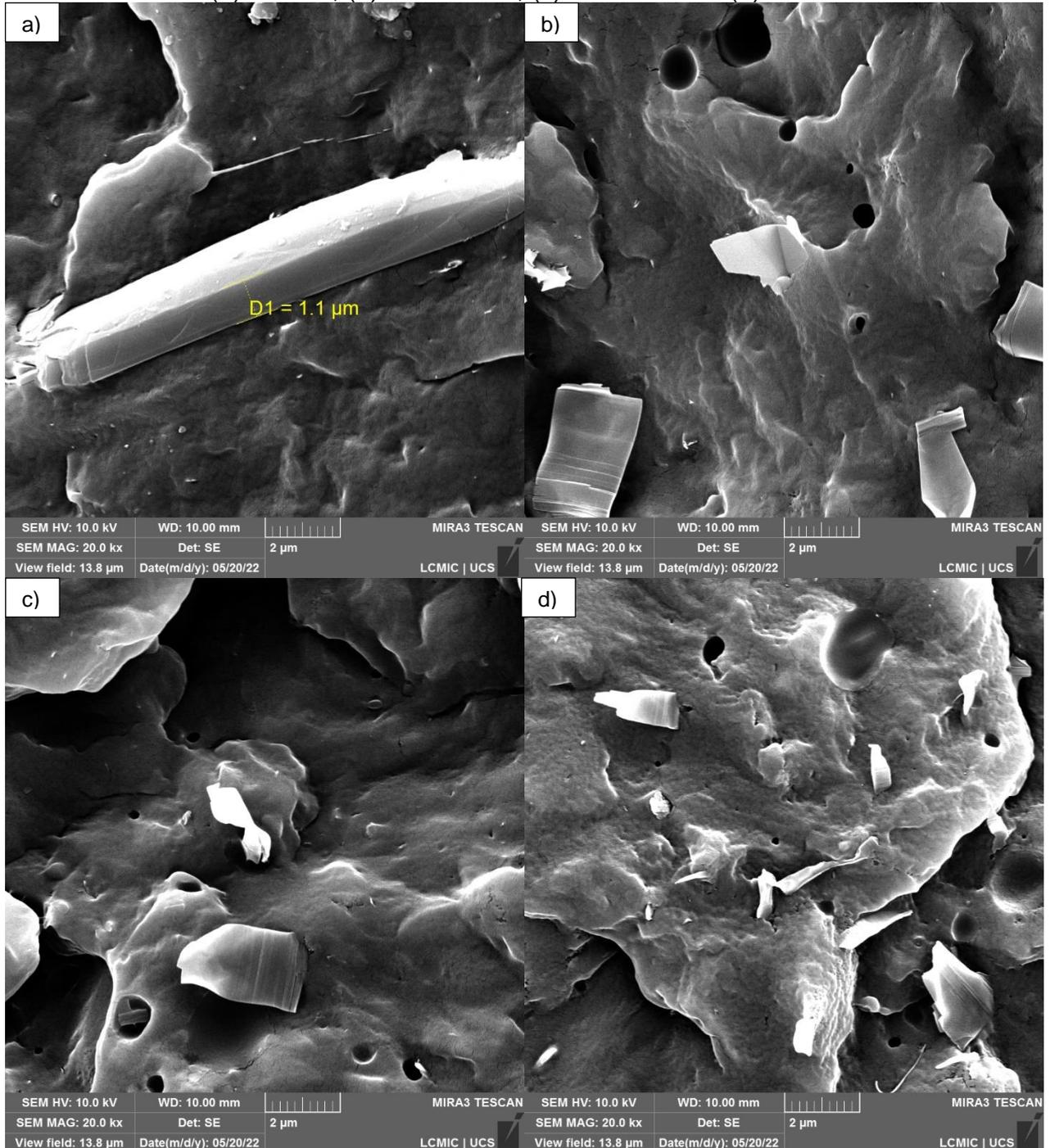




Fonte: O autor, 2022.

A Figura 15 exibe as micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos com magnificação de 20000x.

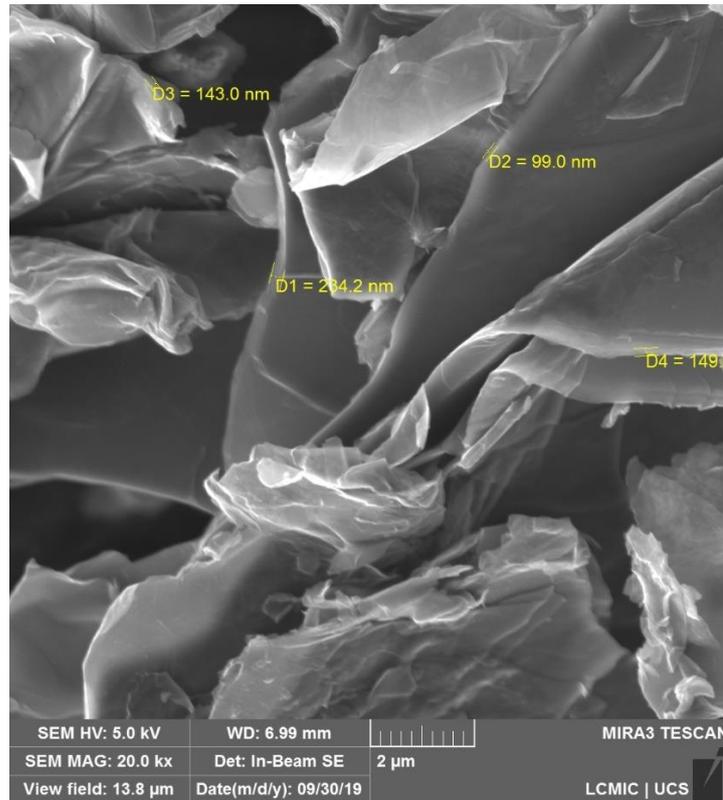
Figura 15 - Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos com magnificação de 20000x: (a) PP/OG, (b) PP/OG/2Al, (c) PP/OG/4Al e (d) PP/OG/8Al



Fonte: O autor, 2022.

A Figura 16 ilustra a micrografia de MEV-FEG para o óxido de grafeno com magnificação de 20000x.

Figura 16 - Micrografia de MEV-FEG do óxido de grafeno com magnificação de 20000x



Fonte: O autor, 2022.

É observado na Figura 14 que o processo de mistura realizado pelo misturador termocinético foi capaz de dispersar a homogeneidade da nanocarga na matriz. Por outro lado, não se constatou o recobrimento do óxido de grafeno pela matriz, como se pode constatar no detalhe da Figura 14 (a), possivelmente devido a incompatibilidade da carga com a matriz. Quando inserido os diferentes teores de agente de acoplamento são observadas bolhas na matriz polimérica, mostradas na Figura 14 (b), (c) e (d) e melhor visualizadas na Figura 15 (b), (c) e (d), indicando uma possível volatilização do ácido itacônico. Essas bolhas tendem a interferir nos posteriores ensaios mecânicos, sugerindo que o agente de acoplamento dificultou o aumento de algumas propriedades. Segundo Silva (2013), o ácido itacônico se converte em anidrido, que possui um ponto de ebulição entre 150 e 160 °C, liberando água na temperatura de 170 °C. Dessa forma, o anidrido itacônico gerado no sistema e incorporado ou não no polímero pode absorver água e regenerar o ácido devido à sua grande instabilidade e reatividade.

A adição do agente de acoplamento resultou em fraca adesão da carga com a matriz, como pode-se verificar nas micrografias mostradas na Figura 15 (b), (c) e

(d). A nanocarga não está recoberta pelo polímero, mas possui alguns pontos de ancoragem na matriz, sugerindo fraca adesão. Além disso, é possível comprovar pelas dimensões do óxido de grafeno apresentadas na Figura 16 que os nanocompósitos apresentaram uma fase nanométrica. Duguay *et al.* (2014) sintetizaram nanocompósitos de polipropileno modificado e nanoplaquetas de grafite esfoliado e constataram que os nanocompósitos com anidrido maleico exibiram uma melhor dispersão e adesão na interface partícula/matriz quando comparado com as outras amostras. Lin *et al.* (2018) constatam uma baixa adesão do óxido de grafeno com uma matriz de PEAD e justificaram esse fato ao caráter hidrofílico do óxido de grafeno, que resultaria na incompatibilidade com o polímero que é altamente hidrofóbico.

Como o óxido de grafeno é proveniente do grafeno e possui o grafite como base, é esperado que ocorra uma aglomeração desses nanomateriais no polímero, em função das forças de Van de Waals (BUENO, 2020). Entretanto, ao analisar as microscopias mostradas na Figura 14, não é destacada a presença de aglomerações da carga, indicando a boa dispersão do óxido de grafeno na matriz polimérica. Sánchez-Valdes *et al.* (2018) ressaltam que a dispersão homogênea das partículas de óxido de grafeno é um fator importante para aumentar a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Ademais, segundo Kiziltas *et al.* (2021), alcançar uma boa dispersão homogênea pode ajudar a explorar todo o potencial dos compósitos à base de grafeno.

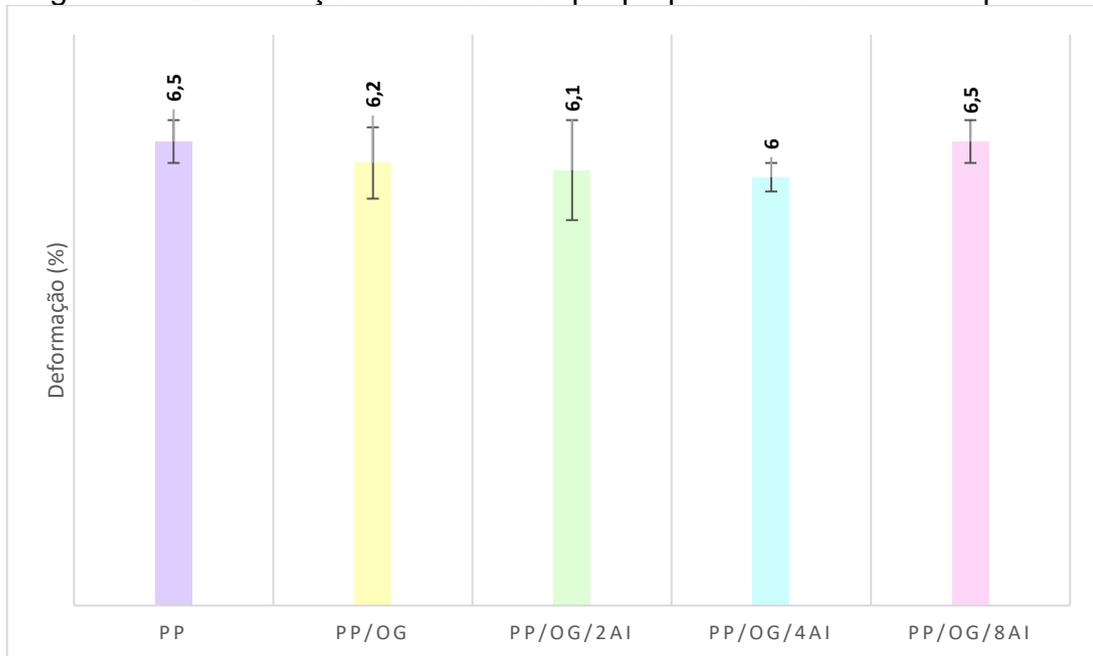
4.2 ENSAIOS MECÂNICOS

4.2.1 Deformação sob flexão

A Figura 17 apresenta os resultados de deformação sob flexão, obtidos para o PP e para os nanocompósitos PP/OG, PP/OG/2AI, PP/OG/4AI e PP/OG/8AI. Para a amostra PP/OG é possível observar que a adição do óxido de grafeno reduziu a deformação em comparação ao polipropileno. Esse comportamento pode estar associado com a redução da mobilidade das cadeias do polímero em virtude das restrições impostas pela nanocarga. Farfan-Cabrera *et al.* (2021) analisaram a deformação até a falha de nanocompósitos PP/rOG e obtiveram uma redução nesse

fator conforme o aumento de rOG em função da sua boa dispersão e adesão na matriz polimérica que, como consequência, alterou as propriedades do material.

Figura 17 - Deformação sob flexão do polipropileno e dos nanocompósitos



Fonte: O autor, 2022.

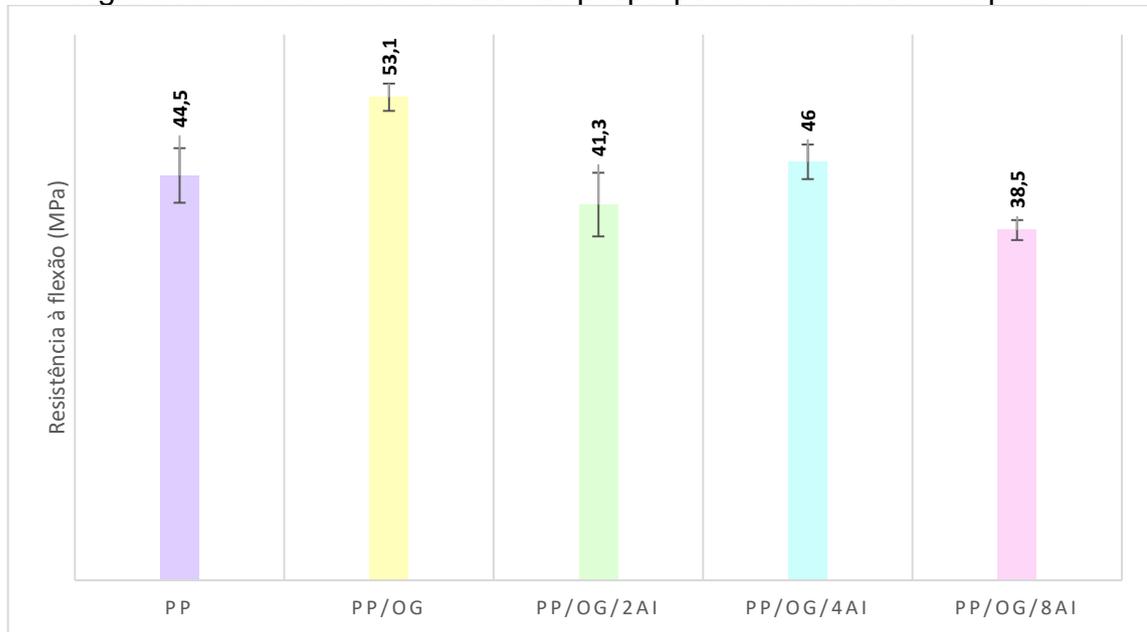
Para as amostras PP/OG/2AI e PP/OG/4AI pode ter ocorrido uma redução no valor da deformação em comparação com o PP, o que indicaria um aumento da rigidez desses nanocompósitos quando adicionado o ácido itacônico. Ali *et al.* (2014) avaliaram o efeito da adição de nanotubos de carbono com paredes múltiplas em poliuretano quando utilizado óleo de rícino renovável. Quando aplicados nos ensaios mecânicos, os nanocompósitos com óleo de rícino demonstraram uma diminuição na deformação em função da boa dispersão da carga na matriz.

4.2.2 Resistência à flexão

A Figura 18 apresenta os resultados de resistência à flexão do PP e dos nanocompósitos PP/OG, PP/OG/2AI, PP/OG/4AI e PP/OG/8AI. Quando adicionado o óxido de grafeno ao polipropileno, houve um acréscimo no valor de resistência à flexão em comparação com o polímero puro. O aumento dessa propriedade mecânica era esperado, uma vez que quando o óxido de grafeno fica bem disperso na matriz polimérica, como mostrado na Figura 14 (a), os esforços aplicados a essa são

transferidos para a carga de reforço ocasionando aumento de resistência mecânica do compósito (SÁNCHEZ-VALDES *et al.*, 2018).

Figura 18 - Resistência à flexão do polipropileno e dos nanocompósitos



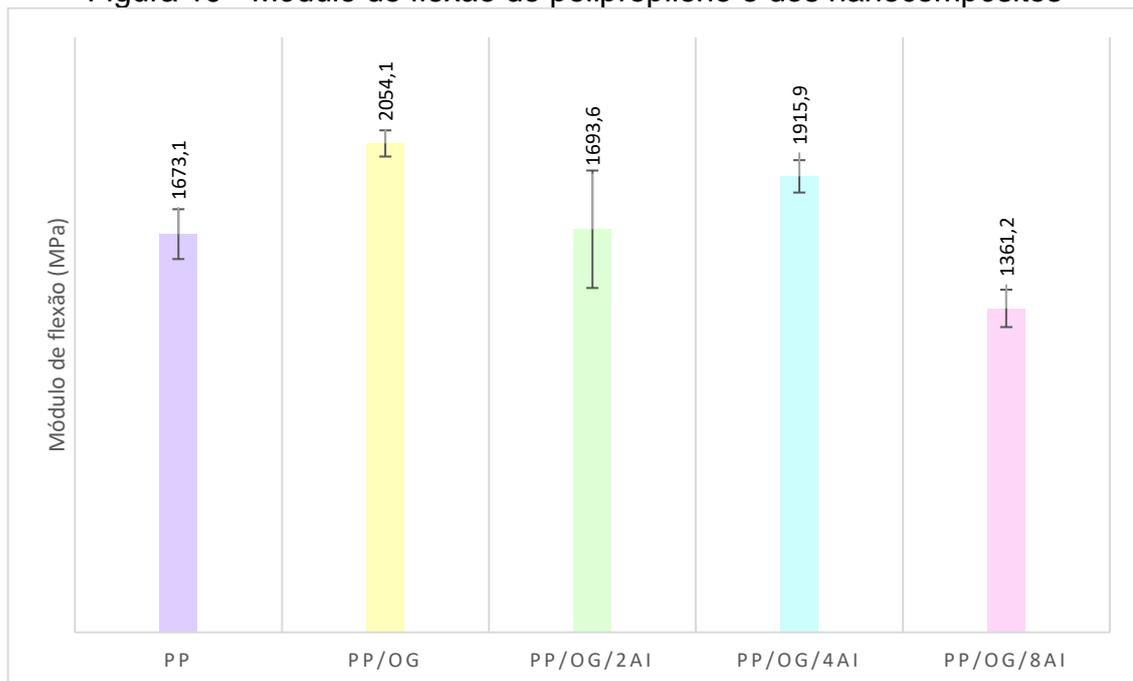
Fonte: O autor, 2022.

Quando adicionado os diferentes teores de agente de acoplamento aos nanocompósitos PP/OG é possível notar que esses materiais apresentaram um valor de resistência à flexão próximo ao do polipropileno isolado. Entretanto, os valores obtidos para os nanocompósitos PP/OG/2AI e PP/OG/8AI foram inferiores, indicando que o agente de acoplamento não atuou como um compatibilizante nessas proporções. Já a amostra PP/OG/4AI demonstrou um aumento na resistência à flexão quando comparada com o PP, sugerindo que 4 % em massa seria o melhor teor de ácido itacônico dentre as misturas com agente de acoplamento realizadas. Duguay *et al.* (2014) avaliaram a utilização de anidrido maleico em nanocompósitos de polipropileno e nanoplaquetas de grafite esfoliado modificado. Quando submetidas a ensaios mecânicos, as amostras que possuíam agentes de acoplamento aumentaram sua resistência à flexão, diferente dos nanocompósitos sem compatibilizantes, possivelmente em função do efeito de dispersão e compatibilização do compósito.

4.2.3 Módulo de flexão

A Figura 19 apresenta os valores obtidos para o módulo de flexão do PP e dos nanocompósitos PP/OG, PP/OG/2AI, PP/OG/4AI e PP/OG/8AI. É possível notar um aumento de aproximadamente 23 % no valor do módulo de flexão para o nanocompósito PP/OG em comparação ao PP, indicando uma maior rigidez do material, como observado anteriormente, tanto para a deformação quanto para a resistência a flexão. O aumento do módulo de flexão para o PP/OG pode estar relacionado à diminuição da mobilidade da cadeia polimérica após a adição da carga. Resultados similares podem ser encontrados na literatura, como os de Batista *et al.* (2019) que verificaram o comportamento mecânico de nanocompósitos de PEAD reforçados com nanoplaquetas de grafeno.

Figura 19 - Módulo de flexão do polipropileno e dos nanocompósitos



Fonte: O autor, 2022.

Os valores de módulo de flexão das amostras em que o agente de acoplamento foi adicionado diminuíram em comparação com os resultados dos nanocompósitos sem o ácido itacônico. Esse comportamento sugere que o agente de acoplamento pode não contribuir de forma efetiva para uma melhor adesão na interface, além do fato de poder ter volatilizado durante o processamento. Porém, dentre as amostras com o agente de acoplamento, o nanocompósito PP/OG/4AI foi o que demonstrou o

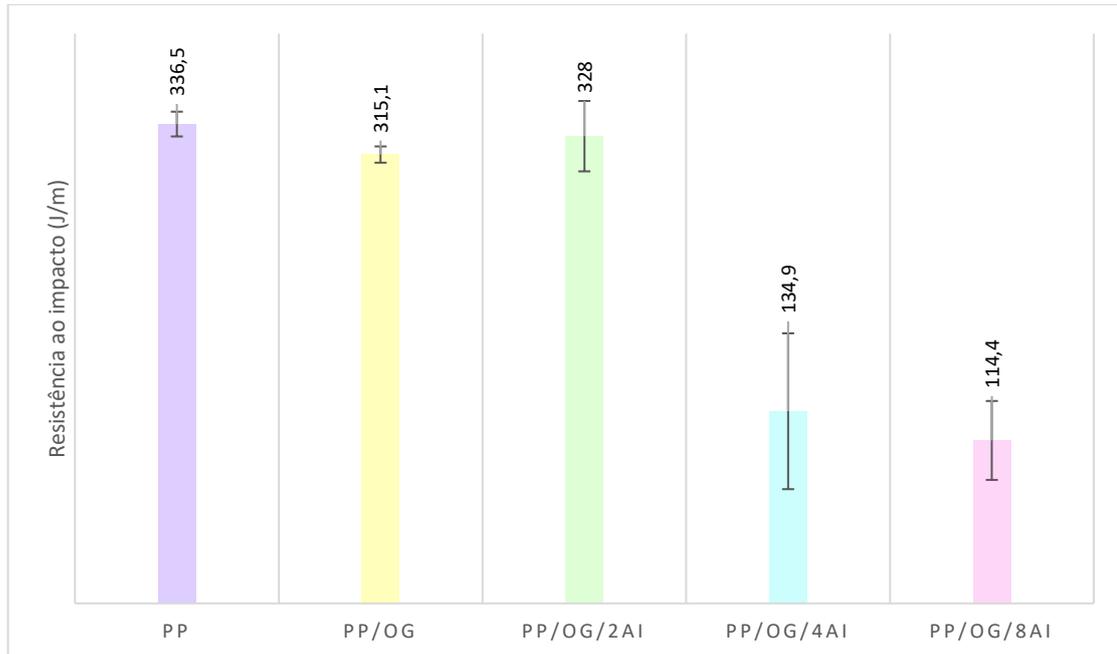
maior módulo de flexão, indicando ser novamente o melhor teor de ácido itacônico para as misturas.

Lima (2020) analisou o efeito da utilização de ácidos orgânicos como agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bambu e obteve um maior valor de módulo de flexão para as amostras com os agentes de acoplamento. Nesse caso, o ácido cítrico empregado como agente de acoplamento pode ter favorecido uma maior adesão em função das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila das fibras de bambu e os grupos carbonila e hidroxila do ácido orgânico. Além disso, Toro et al. (2006) estudaram como cargas minerais se comportam em uma matriz de polipropileno utilizando anidrido maleico e ácido itacônico como agentes de acoplamento. Dessa maneira, os valores do módulo de Young aumentaram conforme a proporção do agente de acoplamento adicionado, também indicando sua funcionalidade por meio da formação de possíveis ligações de hidrogênio.

4.2.4 Resistência ao impacto

A Figura 20 apresenta os resultados dos ensaios de impacto, obtidos para o PP e para os nanocompósitos PP/OG, PP/OG/2AI, PP/OG/4AI e PP/OG/8AI. O valor da resistência ao impacto do polipropileno reduziu quando adicionada a nanocarga, uma vez que a amostra de PP/OG é mais rígida do que a amostra de PP, conforme pode-se verificar nos resultados mostrados na Figura 19. Kiziltas *et al.* (2021) caracterizaram nanoplaquetas de grafeno reforçadas com elastômeros termoplásticos sustentáveis. Segundo o autor, as nanoplaquetas de grafeno são consideradas cargas frágeis e, portanto, sua incorporação na matriz tende a diminuir a resistência ao impacto do material.

Figura 20 - Resistência ao impacto do polipropileno e dos nanocompósitos



Fonte: O autor, 2022.

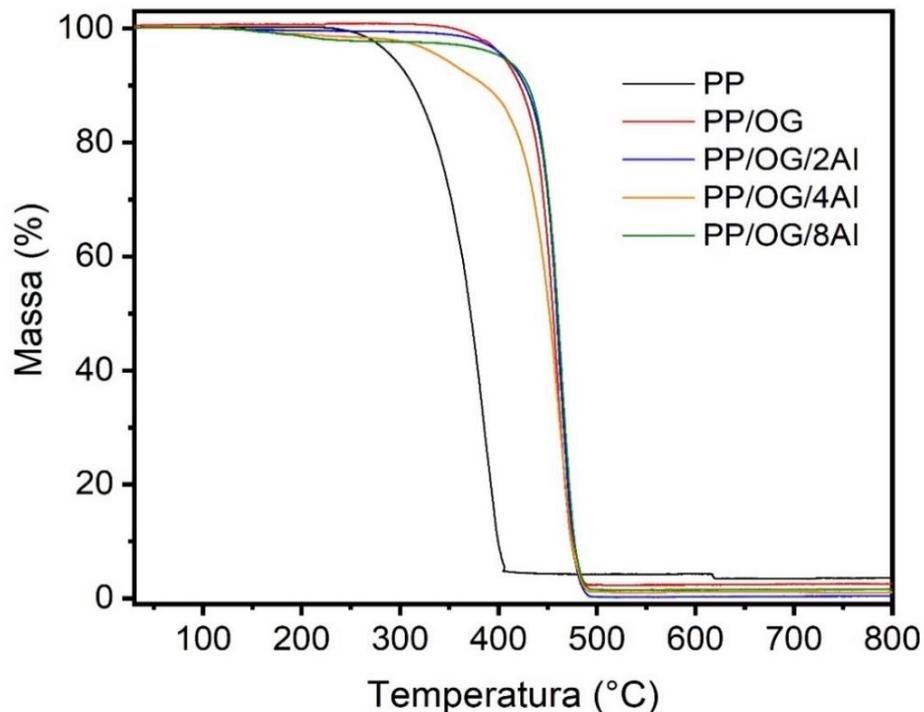
Para os nanocompósitos com o ácido itacônico é possível perceber um decréscimo no valor da resistência ao impacto de quase metade do valor relacionado ao polipropileno. Apesar da amostra PP/OG/2AI manter um resultado próximo ao do polipropileno, assim que a quantidade de agente de acoplamento é aumentada, os valores diminuem. Esse fator é um indício de que o ácido itacônico não atuou como um agente de acoplamento e acabou interferindo nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Ademais, o aumento do teor de agente de acoplamento reduziu a resistência ao impacto dos nanocompósitos. Possivelmente a presença de vazios, observadas nas micrografias mostradas na Figura 15, pode influenciar nos resultados de resistência ao impacto. Dessa maneira, os vazios reduziram a transferência de energia da matriz para a carga, contribuindo para fragilizar o material.

Castro *et al.* (2017) utilizou óleos de mamona e canola em compósitos de polietileno e fibras de curauá e constatou que a resistência ao impacto dos compósitos com óleo de mamona foi maior do que quando analisada a do polímero isolado. Conforme os autores, esse resultado indica que o óleo atuou como compatibilizante na interface fibra/matriz. A menor viscosidade do óleo de canola quando comparada com o óleo de mamona provavelmente favoreceu a mistura do óleo de canola com o polímero, enquanto parte do óleo de mamona permaneceu na interface polímero/fibra devido à sua maior viscosidade.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas obtidas para o PP e para os nanocompósitos PP/OG, PP/OG/2Al, PP/OG/4Al e PP/OG/8Al são apresentadas na Figura 21. É possível observar que as curvas termogravimétricas dos nanocompósitos foram deslocadas para a direita, indicando que a adição do óxido de grafeno causou um aumento na estabilidade térmica do material, possivelmente devido ao efeito de barreira gerado pela nanocarga a degradação do polímero.

Figura 21 - Curvas termogravimétricas do polipropileno e dos nanocompósitos



Fonte: O autor, 2022.

O nanocompósito PP/OG/2Al não demonstrou variação na temperatura de degradação quando comparado com o PP/OG, mantendo as duas curvas muito similares. Já os nanocompósitos PP/OG/4Al e PP/OG/8Al demonstraram uma queda na temperatura de degradação em relação ao PP/OG, apesar de todas as amostras terem apresentado uma maior estabilidade térmica do que o polipropileno. Na Tabela 5 constam os dados obtidos a partir da análise termogravimétrica, sendo apresentada a temperatura onde ocorre 3 % de perda de massa ($T_{3\%PD}$), a temperatura associada a máxima degradação (T_{pico}) e o teor de cinzas na temperatura de 800 °C.

Tabela 5 - Temperatura de 3 % de perda de massa (PD), temperatura de pico e teor de cinzas à 800 °C

Amostras	T_{3 % PD} (°C)	T Pico (°C)	Teor de cinzas (%) (800 °C)
PP	279	384	3,60
PP/0,5OG	393	461	2,60
PP/0,5OG/2AI	391	460	0,43
PP/0,5OG/4AI	318	462	1,09
PP/0,5OG/8AI	365	464	1,64

Fonte: O autor, 2022.

A amostra PP/OG apresentou um aumento de 114 °C na temperatura de 3 % de massa e um aumento de 77 °C na temperatura de pico em relação ao PP. Comparado ao PP/OG, os nanocompósitos que possuíam o agente de acoplamento tiveram uma diminuição na temperatura de 3 % de massa, possivelmente em função da volatilização do ácido itacônico, como explicado anteriormente. Silva (2013) enxertou ácido itacônico no polipropileno e, ao realizar a análise do TGA em 400 °C constatou que as amostras apresentaram um aumento nas temperaturas de pico conforme o acréscimo de ácido.

Dentre todos os nanocompósitos, a amostra que possuía 4 % em massa de ácido itacônico foi a que demonstrou uma menor temperatura onde ocorre 3 % de perda de massa. Além disso, a curva da amostra PP/OG/4AI não seguiu a mesma tendência das demais, gerando um ombro na temperatura de 349 °C. Esse comportamento pode estar associado a degradação do óxido de grafeno. Sánchez-Valdes *et al.* (2018) estudando o efeito da adição de óxido de grafeno ao PP também observaram um ombro em temperaturas próximas a 300°C e atribuíram essa perda de massa a degradação do óxido de grafeno presente na amostra. Entretanto, em relação ao polipropileno, é possível perceber uma melhoria na estabilidade térmica de todas as amostras em que estava inserido o óxido de grafeno, indicando que o aumento dessa propriedade está relacionado com a carga.

Para os nanocompósitos de polipropileno reforçados com óxido de grafeno e compatibilizante de Sánchez-Valdes *et al.* (2018), o comportamento das amostras PP/OG foi mais estável que o PP, sugerindo que a incorporação do óxido pode aumentar as propriedades térmicas. Conforme os pesquisadores, a alta condutividade do grafeno também pode estar atuando como um dissipador de calor, evitando o acúmulo de calor e reduzindo a degradação térmica das amostras. Além disso,

conforme o aumento do agente compatibilizante amina-álcool a temperatura de degradação do compósito também aumenta, possivelmente devido a compatibilização do compósito.

As temperaturas de pico dos nanocompósitos também aumentaram em relação ao polipropileno, mas as diferenças são mínimas quando comparadas as temperaturas de pico entre o PP/OG e PP/OG/2AI, PP/OG/4AI e PP/OG/8AI. Esse fato indica que o ácido itacônico não contribuiu para o aumento da temperatura de pico das amostras, possivelmente devido à sua possível volatilização. No experimento de Kiziltas *et al.* (2021), cujo intuito era sintetizar nanoplaquetas de grafeno reforçadas com elastômeros termoplásticos sustentáveis, foi constatado que as curvas termogravimétricas se deslocaram para a direita à medida que os teores de grafeno aumentaram. A temperatura de pico encontrada para as nanoplaquetas sem os elastômeros foi em torno de 460 °C, valor similar ao encontrado para os nanocompósitos.

Quando analisado o teor de cinzas das amostras é perceptível uma diminuição dos valores em comparação com o polipropileno. Além disso, é observado um aumento no teor de cinzas conforme o acréscimo da quantidade do agente de acoplamento utilizado. Geroge *et al.* (2018), desenvolveram uma abordagem sustentável para preparar nanocompósitos de polipropileno e óxido de grafeno reduzido *in situ*. Nesse estudo, a posterior análise termogravimétrica retratou que há 800 °C o resíduo remanescente do polipropileno se encontrou próximo a zero. Já para 15,5 % em massa de incorporação da carga, o resíduo é de aproximadamente 1 % e conforme o aumento de óxido de grafeno também é aumentado o teor de cinzas.

5 CONCLUSÃO

A incorporação do óxido de grafeno em materiais poliméricos confirmou sua eficácia com melhorias de propriedades mecânicas e térmicas. Como o óxido de grafeno é proveniente do grafeno e possui o grafite como base, era esperado que ocorresse uma aglomeração desse nanomaterial no polímero. Contudo, foi observada a dispersão da carga na matriz, possivelmente em função do elevado cisalhamento gerado no misturador termocinético. Os nanocompósitos demonstraram melhores propriedades mecânicas do que o polipropileno, indicando a transferência da carga para a matriz, com exceção apenas da resistência ao impacto, o que pode estar associado a presença de vazios que tende a fragilizar o material. Dessa maneira, o nanocompósito PP/OG apresentou uma diminuição de 4,61 % no fator de deformação, um aumento de 19,32 % para a resistência à flexão, 22,77 % de acréscimo no módulo de flexão e uma diminuição de 6,36 % na resistência ao impacto. Já quando analisada a atuação do ácido itacônico, é perceptível poucas variações em comparação com o nanocompósito sem agente de acoplamento, em função da sua possível volatilização. Entretanto, dentre as amostras com ácido itacônico, o nanocompósito com 4 % em massa de agente de acoplamento apresentou melhores propriedades mecânicas.

Através da análise termogravimétrica, foi constatado um aumento das propriedades térmicas dos nanocompósitos em relação ao polipropileno, tendo uma melhoria de 40,86 % na temperatura de 3 % de perda de massa para o PP/OG. A temperatura de degradação do PP/OG apresentou pouca diferença quando comparada com as temperaturas entre o PP/OG/2AI, PP/OG/4AI e PP/OG/8AI, indicando que o ácido itacônico também não contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos.

De maneira geral, é possível concluir que o ácido itacônico não atuou como um agente de acoplamento nas misturas, interferindo na melhoria de algumas propriedades mecânicas. Apesar da fraca adesão entre o polipropileno e o óxido de grafeno devido à incompatibilidade de suas polaridades, foram constatadas melhores propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos, principalmente do PP/OG. Os nanocompósitos de polipropileno e óxido de grafeno demonstraram resultados promissores que seriam ainda mais intensificados com uma melhor adesão da carga na matriz polimérica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, é sugerido para trabalhos futuros:

- a) avaliar o desempenho dos nanocompósitos com a adição de peróxido de dicumila, para verificar se ocorre aumento das propriedades mecânicas;
- b) aprimorar as condições de processamento;
- c) considerar um agente de acoplamento que seja mais estável termicamente.

REFERÊNCIAS

ALI, Alaa *et al.* Synthesis and physicochemical behaviour of polyurethane-multiwalled carbon nanotubes nanocomposites based on renewable castor oil polyols. **Journal of Nanomaterials**, [S. l.], v. 2014, n. 84, p. 1-9, out. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/564384>.

ANDRADE, Matheus de Prá; POLETTO, Matheus. Wood treatments and interfacial bonding in wood-plastic composites. *In*: MAVINKERE, Sanjay *et al.* **Wood Polymer Composites**. Singapore: Springer, 2021. cap. 3. p. 43-65. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-16-1606-8_3.

ASTM. **D3878**: Standard terminology for composite materials. 2016. DOI: [10.1520/D3878-16](https://doi.org/10.1520/D3878-16)

BATISTA, N. L. *et al.* Mass-produced graphene - HDPE nanocomposites: thermal, rheological, electrical, and mechanical properties. **Polymer Engineering and Science**, [S. l.], v. 59, n. 4, p. 675-682, 8 apr. 2019.

BECERRIL, H. A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS Nano**, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 463–470, 2008.

BERNARDES, Giordano Pierozan. **Avaliação de agente de acoplamento polimérico no comportamento térmico de compostos PP/FV**. 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

BUENO, Roberto Munhoz. **A influência do óxido de grafeno e da sílica coloidal nas propriedades químicas e mecânicas de matrizes cimentícias**. 2020. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade São Judas Tadeu. São Paulo, 2020.

CALAZANS, Diego Rodrigues Souto. **Nanotecnologias e mercantilização da vida humana**. 2014. 213 f. Tese (Doutorado em Sociologia) - Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2014.

CARDOSO, Elisabeth Carvalho Leite. **Desenvolvimento de espumas a partir de misturas poliméricas de polipropileno linear (PP) e polipropileno de alta resistência do fundido (HMSPP)**. 2009. 118 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

CARVALHO *et al.* Polipropileno: um mercado em constante evolução. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro. **Anais [...]**. São Pedro: 2000. p. 1-12.

CASTRO, D.O. *et al.* Use of castor and canola oils in “biopolyethylene” curauá fiber composites. **Composites: Part A**, São Paulo, v. 95, n. 95, p. 22-30, jul. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.12.024>.

CHEN, Xiaosui *et al.* Enhanced mechanical and flame-resistant properties of polypropylene nanocomposites with reduced graphene oxide-functionalized ammonium polyphosphate and pentaerythritol. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 136, n. 41, p. 48036, jun. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.48036>.

CORDEIRO, Guilherme Luís. **Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol**. 2018. 121 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2018.

DANG, Chen-Yang *et al.* Enhanced interlaminar shear strength of ramie fiber/polypropylene composites by optimal combination of graphene oxide size and content. **Composites: Part B**, Zhejiang, v. 168, n. 168, p. 488-495, jul. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.080>.

DUGUAY, Alex J. *et al.* Exfoliated graphite nanoplatelet-filled impact modified polypropylene nanocomposites: influence of particle diameter, filler loading, and coupling agent on the mechanical properties. **Appl Nanosci**, [S. l.], v. 4, n.4, p. 270-291, mar. 2014. DOI: 10.1007/s13204-013-0204-2.

EIGLER, Siegfried; HIRSCH, Andreas. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 53, n. 30, p. 7720-7738, jun. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201402780>.

FARFAN-CABRERA, Leonardo I. *et al.* Production and tribological evaluation of polypropylene nanocomposites with reduced graphene oxide (rGO) for using in water-lubricated bearings. **Wear**, Mexico, v. 477, p. 203860, jul. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2021.203860>.

FRAGA, Gabrielle *et al.* Perspectivas de mercado e desafios da produção do ácido itacônico a partir de biomassa. **Química Nova**, Salvador, v. 43, n. 7, p. 951-958, jun. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170573>.

FRYCZKOWSKI, Ryszard *et al.* The possibility of obtaining graphene/polymer composites from graphene oxide by a one step process. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 80, p. 87-92, maio 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.03.012>.

GEIM, Andre K.; NOVOSELOV, Kostya S. The rise of graphene. **Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals**, [S. l.], p. 11–19, 2009.

GREENVITAL. **News and information for greener and more efficient living**. New York City, 2009. Disponível em: <http://www.greenvitals.net/greenvitalsnet/2009/3/17/scientists-using-genetically-engineered-potato-plants-to-pro.html>. Acesso em: 28 set. 2021.

HUANG, Yingjuan *et al.* Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler–Natta Polymerization. **Chemistry Of Materials**, Beijing, v. 22, n.

13, p. 4096-4102, jun. 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm100998e>.

HUSSEIN, Ahmed Kadhim. Applications of nanotechnology in renewable energies – A comprehensive overview and understanding. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Hilla, v. 42, p. 460-476, fev. 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.027>.

KIM, Hyunwoo *et al.* Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, [S. l.], v. 43, n. 16, p. 6515-6530, jul. 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma100572e>.

KILZITAS, Alper *et al.* Characterization of graphene nanoplatelets reinforced sustainable thermoplastic elastomers. **Composites: Part C**, New York, v. 6, n. 6, p. 100-172, jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100172>.

LIMA, Lety del Pilar Fajardo Cabrera. **Compósito de PP reforçado com fibra de bambu: uso de ácidos orgânicos como agentes de acoplamento**. 2020. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2020.

LIN, S. *et al.* Evaluation of the thermal, mecânica and dynamic mechanical characteristics of modified grafite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 132, p. 61-68, jan. 2018.

MADBOULY, Samy A. *et al.* In situ polymerization of bio-based thermosetting polyurethane/graphene oxide nanocomposites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 132, n. 13, p. 1-8, 11 dez. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.41751>.

MATTEVI, C. *et al.* Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. **Advanced Functional Materials**, [S. l.], v. 19, n. 16, p. 2577–2583, 2009.

MOORE, Graham. **Nanotecnologia para embalagens**. São Paulo: Blucher, 2010. 115 p.

MOREIRA, Leandro Malard. **Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions**. 2009. 156 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais. 2009.

NEGRETI, Maria Anita de Paula. **Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido**. 2016. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016.

NUNES, Edilene de Cássia Dutra; SANTOS, Leandro José dos. **Termoplásticos - Estruturas, Propriedades e Aplicações**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2015. 168 p. *E-book*. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520551/>. Acesso em: 10 set. 2021.

OLIVEIRA, Morgana de *et al.* Rota química para a produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial. **Rica**, Caxias do Sul, v. 3, p. 1-5, dez. 2018.

OLIVEIRA, Yuri D.C. de *et al.* The role of physical structure and morphology on the photodegradation behaviour of polypropylene-graphene oxide nanocomposites. **Polymer**, São Paulo, v. 176, p. 146-158, ago. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2019.05.029>.

PAIVA, Lucilene Betega de. **Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno graftizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica**. 2005. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

POLETTTO, Matheus. Polypropylene-based wood-plastic composites: effect of using a coupling agent derived from a renewable resource. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, Bento Gonçalves, n. 19, p. 265-272, março 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/s0718-221x2017005000022>.

POLETTTO, Matheus *et al.* Effect of natural oils on the thermal stability and degradation kinetics of recycled polypropylene wood flour composites. **Polymer Composites**, Caxias do Sul, v. 35, n. 10, p. 1935-1942, jan. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pc.22852>.

QIAN, G.; CHO, J. W.; LAN, T. Preparation and properties of polyolefin nanocomposites. **Minerals Technologies**. Disponível em: <https://www.mineralstech.com/business-segments/performance-materials/advanced-performance-additives>. Acesso em: 03 out. 2021.

RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**. São Carlos: Artliber, 2000. 242 p.

RAQUEZ, Jean-Marie *et al.* Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress In Polymer Science**, [S. l.], v. 38, n. 10-11, p. 1504 - 1542, out. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>.

ROBERTS, D.; CONSTABLE, R. Chemical coupling agents for field and grafted polypropylene composites. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**, [S. l.], 2003.

ROSA, Cristian da Costa; SANTOS, Valério Freitas dos. **Supervisor de processo de transformação de plástico por injeção**. São Leopoldo, RS: SENAI, 2016. 325 p.

SALOMÃO, Francisco Carlos Carneiro Soares. **Propriedades elétricas de grafeno por microscopia de varredura por sonda**. 2015. 74 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2015.

SANCHEZ, Florence; SOBOLEV, Konstantin. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction And Building Materials**, [S. l.], v. 24, n. 11, p. 2060-2071, nov. 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014.z>

SÁNCHEZ-VALDES, S. *et al.* Influence of functionalized polypropylene on

polypropylene/graphene oxide nanocomposite properties. **Polymer Composites**, [S. l.], v. 39, n. 4, p. 1361-1369, maio. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pc.24077>.

SANTANA, Michelline Nei Bomfim dos. **Estudo do efeito de agentes de acoplamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com pó de coco seco**. 2012. 87 f. Monografia (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2012.

SANTOS, Evelise Fonseca dos. **Efeito de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco**. 2007. 95 f. Monografia (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

SHIN, Huiseob *et al.* Improving Physical Properties of Polypropylene Nanocomposites by a Natural Resource-Based Bottom-up Graphene Oxide Filler. **Macromolecular Research**, Korea, v. 29, n. 7, p. 487-493, jul. 2021. DOI: [10.1007/s13233-021-9062-z](https://doi.org/10.1007/s13233-021-9062-z).

SILVA, Marco Antônio da. **Funcionalização de polietileno e polipropileno por enxertia com ácido itacônico**. 2013. 170 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

SUNG, Jonggeun *et al.* Synthesis and Characterization of Amphiphilic Reduced Graphene Oxide with Epoxidized Methyl Oleate. **Advanced Materials**, Kansas, v. 24, n. 16, p. 2123-2129, mar. 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104080>.

TOMA, Enrique E. **Nanotencologia molecular - materiais e dispositivos**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2016. 337 p.

TORO, Patricio *et al.* Mehrdad. Influence of grafted polypropylene on the mechanical properties of mineral-filled polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Santiago, v. 103, n. 4, p. 2343-2350, jun. 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.24956>.

VELASCO-RUIZ, M. Fernández de *et al.* Miscibility studies of erucamide (13-cis-docosenamide) / poly(lauro lactam) (nylon 12) (PA-12) blends. **Polymer**, Madrid, v. 41, n. 19, p. 5819-5828, out. 1999.

WASCHBURGER, Márcia Regina. **Compósito de polipropileno com nanocarga**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

YAZDANI-PEDRAM, Mehrdad *et al.* Mechanical and thermal properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites using itaconic acid as compatibilizer and coupling agent. **Macromolecular Research**, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 153-160, out. 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13233-013-1006-9>.

ZHANG, Chaoqun *et al.* Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. **Progress In Polymer Science**, [S. l.], v. 71, p. 91-143, ago. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>.

ZHAO, J.; LIU, L.; LI, F. **Graphene oxide: physics and applications**. New York: Springer, 2015. 161 p.

ZHENG, Qingbin *et al.* Effects of functional groups on the mechanical and wrinkling properties of graphene sheets. **Carbon**, Hong Kong, v. 48, n. 15, p. 4315-4322, dez. 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.044>.