

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DO RIO GRANDE DO SUL**

Samuel Costa

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR
DE BAIXA DENSIDADE E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA A
INDÚSTRIA DE ROTOMOLDAGEM**

Farroupilha, 2025

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL**

Samuel Costa

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR
DE BAIXA DENSIDADE E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA A
INDÚSTRIA DE ROTOMOLDAGEM**

Trabalho final apresentado ao Programa de Pós- Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul para obtenção do título de mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Materiais de Engenharia

Farroupilha, 2025

Ficha Catalográfica

Costa, Samuel

Desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade e óxido de grafeno reduzido para a indústria de rotomoldagem / Samuel Costa. -- 2025.

77 f.

Orientadora: Eveline Bischoff.

Dissertação (Mestrado) -- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, Campus Farroupilha, Mestrado Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais - PPGTEM, Farroupilha, BR-RS, 2025.

1. Rotomoldagem. 2. Polietileno Linear de Baixa Densidade. 3. Óxido de Grafeno Reduzido. 4. Nanocompósitos. 5. Compatibilizante. I. Bischoff, Eveline. II. Título.

Samuel Costa

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR
DE BAIXA DENSIDADE E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA A
INDÚSTRIA DE ROTOMOLDAGEM**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito para obtenção do título de mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Daniela Lupinacci Villanova– IFRS

Dr. Renan Demori– UCS

Dr. Tarcísio Sanson Sene – Grendene

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler – UFRGS

Orientadora: Prof. Dra. Eveline Bischoff - IFRS

Apresentado e aprovado em: 08/07/2025

Farroupilha

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, cuja dedicação, amor e exemplos de coragem e perseverança sempre me inspiraram a buscar o melhor de mim. À minha família, que foi o alicerce em cada etapa desta jornada, pelo apoio incondicional e pelas palavras de incentivo nos momentos difíceis. Aos meus amigos, que, com sua companhia e compreensão, tornaram o percurso mais leve e cheio de significado. E, finalmente, a todos que acreditaram em mim, mesmo quando duvidei, este é o resultado de uma caminhada que nunca trilhei sozinho.

AGRADECIMENTOS

Quero aqui expressar minha mais sincera gratidão a minha orientadora Prof. Dra. Eveline Bischoff pela orientação atenciosa, paciência e apoio fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho com qualidade e excelência. Também quero agradecer a minha família e em especial meus pais João Gonçalves Costa e Marília Benta Santos; minha esposa Fatima Roselaine Braga; meus irmãos Julio Cesar Costa e sua esposa Alexandra Fonseca e minha sobrinha Cecília Fonseca Costa; Alexandre Costa e sua esposa Camila Felippio e meus sobrinhos Miguel Felippio Costa e Vicente Felippio Costa. Quero agradecer especialmente a Plast-K do Brasil por ter propiciado deste trabalho de início ao fim, entendendo o desenvolvimento e aprimoramento da empresa como um todo e se tornando uma empresa com desenvolvimento técnico e científico visando o aprimoramento do processo de rotomoldagem com um objetivo maior em ser referência na rotomoldagem a nível nacional. Também gostaria de agradecer as pessoas envolvidas na empresa Plast-K em especial ao Coordenador de Produção, amigo e parceiro da vida Luciano Boff por todo suporte necessário durante o mestrado nos momentos bons e ruins. Também gostaria de agradecer a Rosane Soares Borges por ser uma empreendedora visionária e apostando no meu trabalho e entendendo que isso foi muito importante para o crescimento da Plast-K como um todo. Também um especial agradecimento aos colaboradores Alexandre Silva de Macedo, Alexandro Boniatti, Antonio Pedro Souza, Claudiomiro Antonio de Oliveira, Cleonice Copceski, Lenir Teichman, que sem eles não seria possível o desenvolvimento das amostras com sua extrema paciência, dedicação e profissionalismo. Mais que nunca também agradecer aos parceiros e fornecedores que de certa forma contribuíram e contribuem para o desenvolvimento da Plast-k e do meu desenvolvimento como profissional e Aline Zanchet da UCS, Alex Brochetto da Compostos do Brasil, Douglas Alexandre Simon do IFRS, Francisco Araújo da Forteleve, Gabriela Gobbi da Boomatech, Rodrigo Antonio Barbieri do Laboratório Central de MEV, Professor Israel Baunvol (LCMIC-UCS), Guilherme Dapont Erlo da Marcopolo, Isabella Brugalli Borghetti da Boomatech, Ivanir Fabris da Canadaplast, Renan Demori da Ford Motor Company, Renato Lana da LyonDellBasell, Tarcísio Sanson Sene da Grendene.

Obrigado por tudo!

Com gratidão, Samuel Costa

A persistência é o caminho do êxito.

Charles Chaplin

RESUMO

Este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de nanocompósitos de Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) incorporando óxido de grafeno reduzido (rGO) e agente compatibilizante (PP-g-MA), com foco em aplicações na indústria de rotomoldagem. O PELBD é o polímero mais empregado nesse processo, conferindo flexibilidade e resistência ao impacto às peças. No entanto, suas características intrínsecas podem limitar certas aplicações, o que impulsiona a busca por melhorias de desempenho através da incorporação de nanopartículas para a obtenção de nanocompósitos. Sendo assim, este trabalho foi executado em duas etapas: na primeira foram preparadas formulações, com diferentes concentrações de rGO e PP-g-MA, pelo processo de extrusão. As amostras obtidas foram moldadas por injeção e submetidas a análises mecânicas (flexão e impacto), térmicas (TGA e DSC), morfológicas (MEV) e reológicas. O objetivo dessa fase foi identificar a composição que apresentasse o melhor equilíbrio entre desempenho mecânico, estabilidade térmica e qualidade da dispersão do rGO. Dentre as composições analisadas, a amostra contendo 0,05% de rGO e 0,05% de PP-g-MA (PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA) apresentou desempenho superior quando comparada as outras formulações. A estabilidade térmica aumentou em 26 e 19 °C para as temperaturas de 10% e 50% de perda de massa ($T_{10\%}$ e $T_{50\%}$), respectivamente. Com relação ao ensaio de flexão foi observado um aumento de 8,7% na tensão de flexão e 20% no módulo elástico em comparação ao PELBD puro. Estes resultados foram atribuídos a dispersão mais homogênea das partículas de rGO, na presença do PP-g-MA, conforme observado nas análises de MEV. A partir desses resultados, iniciou-se a etapa 2, em que as amostras previamente extrusadas (PELBD e PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA) foram micronizadas, e após processadas por rotomoldagem, sendo os corpos de prova obtidos por corte a laser, a partir das peças produzidas. Os corpos de prova foram caracterizados por resistência ao impacto por queda de dardo (-40 °C), ensaios de flexão, DMA e MEV. No teste de impacto por queda de dardo, a amostra PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA não apresentou fratura quando da aplicação de uma energia de 20 J.mm⁻¹, enquanto que amostra de PELBD puro apresentou fratura frágil. Mesmo com o aumento da energia de teste para 27,1 J.mm⁻¹, os corpos de prova do nanocompósito apresentaram caráter predominantemente dúctil. Este aumento na tenacidade ficou evidenciado pelas micrografias de MEV, em razão da presença de estruturas fibrosas nas regiões de fratura. Sendo assim, de acordo com os resultados observados, a adição de rGO em presença do

agente compatibilizante, mesmo em pequenas concentrações (0,05%) apresenta potencial de aplicação na indústria de rotomoldagem possibilitando a ampliação de sua área de aplicação.

Palavras-chave: Rotomoldagem, Polietileno Linear de Baixa Densidade, Óxido de Grafeno Reduzido, Nanocompósitos, Compatibilizante.

ABSTRACT

This study aimed to develop Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) nanocomposites incorporating reduced graphene oxide (rGO) and a compatibilizing agent (PP-g-MA), with a focus on applications in the rotomolding industry. LLDPE is the most widely used polymer in this process, providing flexibility and impact resistance to the parts. However, its intrinsic characteristics can limit certain applications, which drives the search for performance improvements through the incorporation of nanoparticles to obtain nanocomposites. Therefore, this work was carried out in two stages: in the first, formulations with different concentrations of rGO and PP-g-MA were prepared by the extrusion process. The obtained samples were injection molded and characterized by mechanical (flexural and impact), thermal (TGA and DSC), morphological (SEM), and rheological analyses. The objective of this step was to identify the composition that presented the best balance between mechanical performance, thermal stability, and the quality of the rGO dispersion. Among the analyzed compositions, the sample containing 0.05% of rGO and 0.05% of PP-g-MA (LLDPE/0.05rGO/0.05PP-g-MA) showed overall performance when compared to the other formulations. The thermal stability increased by 26 and 19 °C for the temperatures of 10% and 50% mass loss ($T_{10\%}$ and $T_{50\%}$), respectively. Flexural strength and elastic modulus improved 8.7% and 20% compared to pure LLDPE. These results were attributed to the more homogeneous dispersion of the rGO particles in the presence of PP-g-MA, as observed in the SEM analyses. From these results, a second stage was initiated, in which the previously extruded samples (LLDPE and LLDPE/0.05rGO/0.05PP-g-MA) were micronized, and then processed by rotomolding, with the test specimens obtained by laser cutting from the produced parts. The specimens were characterized by dart drop impact resistance (-40 °C), flexural tests, DMA, and SEM. In the dart drop impact test, the LLDPE/0.05rGO/0.05PP-g-MA sample showed no failure when an energy of 20 J.mm⁻¹ was applied, whereas the neat LLDPE sample showed brittle failure. Even with the increase of the test energy to 27.1 J.mm⁻¹, the nanocomposite specimens showed a predominantly ductile fracture. This increase in toughness was evidenced by the SEM micrographs, due to the presence of fibrous structures in the fracture regions. Therefore, according to the observed results, the addition of rGO in the presence of the compatibilizing agent, even in small concentrations

(0.05%), has potential for application in the rotomolding industry, enabling the expansion of its application area.

Keywords: Rotomolding, Linear Low-Density Polyethylene, Reduced Graphene Oxide, Nanocomposites, Compatibilizing agent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular e a fórmula do polietileno.....	21
Figura 2. Estrutura do PEAD, PEBD e PELBD.....	21
Figura 3. Máquina de rotomoldagem para multicamadas	26
Figura 4. Etapas (a) carregamento (b) aquecimento (c) resfriamento (d) desmoldagem	27
Figura 5. Representações esquemáticas sobre a estrutura do grafeno a partir do grafite até a estrutura do grafeno.....	29
Figura 6. Representações das estruturas do grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, respectivamente	30
Figura 7. Representação esquemática das três possíveis estruturas apresentadas pelos nanocompósitos	35
Figura 8. Imagem do concentrado contendo 1% rGO utilizado nesse trabalho.	37
Figura 9. Fluxograma das etapas realizadas na obtenção dos nanocompósitos de PELBD.	38
Figura 10. Molde utilizado no processo de rotomoldagem.	40
Figura 11. Painel com os dados utilizados para a produção das amostras.	41
Figura 12. Amostra obtida após o processo de rotomoldagem e após corte.	41
Figura 13. Dispositivo para teste de Impacto ARM.	46
Figura 14. Difratoograma de raios X do rGO.	47
Figura 15. Microscopia das partículas do rGO em (a) 1 μm e (b) 5 μm	48
Figura 16. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS).	49
Figura 17. Análise Termogravimétrica do rGO em atmosfera de N_2	50
Figura 18. Micrografias de MEV para os compósitos de: (a) PELBD, (b) PELBD/0,05rGO.	56
Figura 19. Micrografias de MEV para os compósitos de: (a) PELBD/0,05rGO, (b) PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA, (c) PELBD/0,1rGO, (d) PELBD/0,1rGO/0,1PP-g-MA, (e) PELBD/0,2rGO, (f) PELBD/0,2rGO/0,2PP-g-MA.	57
Figura 20. Viscosidade Complexa do PELBD e de seus nanocompósitos a 160 °C.....	61
Figura 21. Módulo de armazenamento do PELBD e de seus nanocompósitos a 160 °C.	62

Figura 22. Corpos de prova do PELBD-R após o ensaio de resistência ao Impacto por Queda de Dardo.	63
Figura 23. Corpos de prova do PELBD/0,05%rGO/0,05%PP-g-MA-R após o ensaio de resistência ao Impacto por Queda de Dardo.	64
Figura 24. Micrografias de MEV dos corpos de prova preparados por rotomoldagem: (a) PELBD-R, (b) PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA-R.	65
Figura 25. Módulo de armazenamento em função da temperatura.	66
Figura 26. Módulo de Perda em função da temperatura.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição das amostras preparadas a partir do concentrado de rGO.	39
Tabela 2: Composição utilizada na etapa 2.	40
Tabela 3: Resultado de Módulo de Elasticidade dos nanocompósitos de PELBD.	51
Tabela 4: Resultado de Tensão de Flexão dos nanocompósitos de PELBD.	51
Tabela 5: Teste da Homogeneidade de Variâncias (Levene)	52
Tabela 6: ANOVA a um fator das propriedades medidas	53
Tabela 7: Teste Post-Hoc de Tukey do Módulo de Elasticidade.	53
Tabela 8: Teste Post-Hoc de Tukey da Tensão de Flexão.	53
Tabela 9: Resultados de resistência ao impacto Izod.	55
Tabela 10: Resultados de estabilidade térmica do PELBD e de seus nanocompósitos.	59
Tabela 11: Resultado do ensaio de resistência ao impacto por queda de dardo.	63
Tabela 12: Resultado do Módulo de Elasticidade à Flexão dos nanocompósitos rotomoldados.	68
Tabela 13: Resultado da Tensão de Flexão dos nanocompósitos rotomoldados.	68
Tabela 14: Teste t para amostras independentes dos nanocompósitos rotomoldados	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C₂H₄	Eteno
cm³	Centímetros cúbicos
CVD	Deposição Química de Vapor
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Temperatura de degradação máxima
EVA	Acetato de Vinila
g	Gramas
GO	Óxido de Grafeno
GPa	Gigapascal
HNT	Nanotubo de Halosita
kg	Quilograma
m	Metro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minutos
°C	Graus Celsius
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PE-g-MA	Polietileno Graftizado com Anidrido Maleico
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PP-g-MA	Polipropileno Graftizado com Anidrido Maleico
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
rpm	Rotações por Minuto
s	Segundos
T	Temperatura
T_c	Temperatura de Cristalização
TGA	Análise de Termogravimétrica
T_m	Temperatura de Fusão Cristalina
T_{10%}	Temperatura de 10% de perda de massa
T_{50%}	Temperatura de 50% de perda de massa
X_c	Teor de Cristalinidade

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1 Polietileno	21
3.1.1 Tipos de Polietileno	21
3.1.1.1 Polietileno de Baixa Densidade	22
3.1.1.2 Polietileno de Alta Densidade	22
3.1.1.3 Polietileno Linear de Baixa Densidade	23
3.1.2 Propriedades do PE	23
3.1.3 Aplicações	24
3.1.4 Rotomoldagem	25
3.2 Nanocompósitos	28
3.2.1 Grafeno	29
3.2.2 Óxido de Grafeno	31
3.2.3 Óxido de Grafeno Reduzido	32
3.2.4 Obtenção dos Nanocompósitos	32
3.3 Agente Compatibilizante	34
3.4 Propriedades dos Nanocompósitos	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Materiais	37
4.2 Preparo dos Nanocompósitos de PELBD	37
4.2.1 Preparação das Amostras (Etapa 1)	38
4.2.2 Preparação das Amostras (Etapa 2)	39
4.3 Processo de Rotomoldagem	40
4.4 Caracterização do Oxido de Grafeno Reduzido (rGO)	42
4.4.1 Difração de Raios X	42
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	42
4.5 Caracterização das Amostras Etapa 1	42

4.5.1 Resistência ao Impacto Izod	42
4.5.2 Ensaio de resistência a flexão	43
4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV	43
4.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
4.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	44
4.5.6 Propriedades Reológicas.....	44
4.6 Caracterização das Amostras Etapa 2	45
4.6.1 Ensaio de resistência a flexão	45
4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	45
4.6.3 Análise Dinâmica Mecânica	45
4.6.4 Resistência ao Impacto por Queda de Dardo.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Óxido de Grafeno Reduzido - rGO	47
5.2 Nanocompósitos de PELBD- Etapa 1	50
5.2.1 Propriedades Mecânicas.....	50
5.2.2 Resistência ao Impacto.....	55
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	56
5.2.4 Propriedades Térmicas	58
5.2.5 Propriedades Reológicas	60
5.3 Nanocompósitos de PELBD- Etapa 2	62
5.3.1 Resistência ao Impacto por Queda de Dardo.....	62
5.3.2 Propriedades Dinâmico Mecânicas- DMA.....	65
5.3.3 Resistência à Flexão dos nanocompósitos rotomoldados.....	68
5.4 Análise Estatística dos Ensaio Mecânicos-ANOVA.....	68
6. CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1.INTRODUÇÃO

A rotomoldagem, ou moldagem rotacional, é uma técnica amplamente utilizada na fabricação de peças plásticas ocas e de grandes dimensões, como tanques, recipientes e componentes industriais (1). Essa tecnologia se destaca pela sua capacidade de produzir peças com geometrias complexas e pela eficiência na utilização de materiais, sendo especialmente relevante em setores em que propriedades mecânicas e resistência química são cruciais (1,2).

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é o polímero mais utilizado na rotomoldagem devido à sua capacidade de produzir peças sem tensões residuais ou linhas de solda, garantindo maior estabilidade, flexibilidade e resistência ao impacto (1). Trata-se de um copolímero de etileno com α -olefinas, cuja estrutura molecular linear com ramificações curtas e distribuição estreita de peso molecular influencia diretamente suas propriedades físicas, como cristalinidade, resistência mecânica e estabilidade térmica (1,2). No entanto, essas características também limitam seu uso, tornando necessária a busca por melhorias no desempenho, sendo a incorporação de nanopartículas para obtenção de nanocompósitos uma alternativa promissora para ampliar suas aplicações.

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos formados por uma fase inorgânica dispersa em escala nanométrica (1), que podem melhorar significativamente as propriedades dos polímeros (1). Estudos demonstram que a incorporação de diferentes nanopartículas ao PELBD pode otimizar seu desempenho em processos de rotomoldagem (1).

Contudo para que os nanocompósitos poliméricos apresentem propriedades melhoradas é necessário que um bom nível de distribuição e dispersão das nanopartículas seja alcançado (3). Sendo assim diversos fatores devem ser considerados, tais como escolha do polímero, tipo de nanopartícula, necessidade do uso de agentes compatibilizantes e condições de processamento para o preparo das amostras.

Dentre as nanopartículas utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos, o grafeno tem ganhado destaque nos últimos anos na indústria e em pesquisas acadêmicas devido às suas propriedades avançadas e por ser um material sob medida (4). O grafeno é um material bidimensional composto apenas por átomos de carbono, com hibridação sp^2 , formando estruturas hexagonais e apresenta excelentes propriedades elétricas, térmicas e ópticas (5).

Devido a tais características, o grafeno pode ser utilizado em diversas áreas como energia, eletrônica, filmes finos, meio ambiente, catálise, sensores e biossensores (6). Contudo, para que a incorporação do grafeno em matrizes poliméricas promova efeitos em suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, diversos fatores devem ser considerados, como o tipo de grafeno, quantidade, qualidade e a técnica de processamento (7–10). A otimização de tais parâmetros é o ponto chave para se alcançar uma dispersão homogênea do grafeno através de fortes interações interfaciais entre a nanopartícula e a matriz polimérica. Atualmente, um dos métodos mais viáveis para a produção em larga escala de grafeno para a obtenção de nanocompósitos poliméricos é a esfoliação e redução química do grafeno, que é preparado a partir do grafite (6,11).

No caso de poliolefinas, em razão de sua estrutura química apolar, torna-se necessário o uso de agentes compatibilizantes, sendo que os mais utilizados são aqueles enxertados com anidrido maleico como o Polietileno Graftizado com Anidrido Maleico (PE-g-MA) e o Polipropileno Graftizado com Anidrido Maleico (PP-g-MA) (12,13). A função do compatibilizante reside em aumentar a interação interfacial entre a matriz polimérica e a nanopartícula de maneira a se atingir um bom nível de dispersão (12,14). Para que isso seja alcançado é necessário que as moléculas do compatibilizante consigam penetrar entre as cadeias do polímero assegurando um entrelaçamento adequado ao mesmo tempo em que é capaz de interagir com a superfície da nanopartícula (14).

Apesar das utilizações de estratégias como o uso de concentrados e o emprego de agentes compatibilizantes, a obtenção de nanocompósitos com boa dispersão de nanopartículas ainda representa um desafio, especialmente em matrizes de poliolefinas. Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo principal investigar o efeito da adição de óxido de grafeno reduzido (rGO) e agente compatibilizante na melhoria das propriedades do polietileno linear de baixa densidade (PELBD), visando sua aplicação no processo de rotomoldagem.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de nanocompósitos PELBD reforçado com óxido de grafeno reduzido utilizando agente compatibilizante e avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas para a produção de peças rotomoldadas.

2.2 Objetivos Específicos

- 1- Caracterizar o óxido de grafeno reduzido (rGO) por meio de análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- 2- Avaliar a incorporação de diferentes concentrações de óxido de grafeno reduzido e do agente compatibilizante (0,05; 0,1 e 0,2%) nos nanocompósitos de PELBD através do processo de extrusão;
- 3- Caracterizar as amostras produzidas quanto às propriedades:
 - Mecânicas: ensaios de flexão e resistência ao impacto a 23 e -17 °C;
 - Térmicas: calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA);
 - Morfológicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - Reológicas;
- 4- Determinar a melhor concentração de rGO e agente compatibilizante para a produção de peças por rotomoldagem, com base nos resultados das caracterizações anteriores;
- 5- Caracterizar os corpos de prova rotomoldados quanto às propriedades:
 - Mecânicas: ensaios de flexão e resistência por queda de dardo;
 - Dinâmico-mecânicas (DMA);
 - Morfológicas (MEV);

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Polietileno

O PE é um termoplástico amplamente utilizado, caracterizado como um homopolímero composto por cadeias moleculares de eteno (C_2H_4). Em razão de sua composição química envolver apenas carbono e hidrogênio mostra-se quimicamente inerte e resistente à degradação (15).

O PE é um dos polímeros mais utilizados no mundo, sendo encontrado em uma variedade de aplicações industriais devido à sua versatilidade de processamento, baixo custo e propriedades mecânicas, desta forma, é classificado como *commodity*.

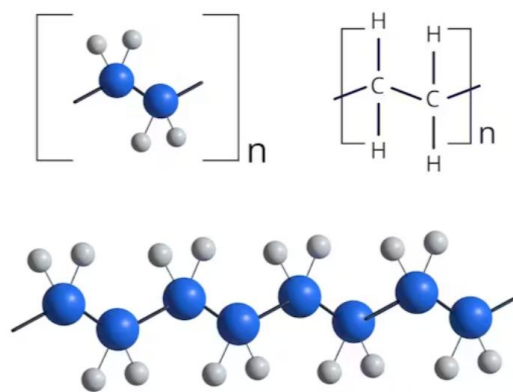


Figura 1. Estrutura molecular e a fórmula do polietileno(16).

3.1.1 Tipos de Polietileno

O PE pode ser classificado em polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), entre outros (17). A figura 2 apresenta, de forma esquemática, a estrutura de cada polietileno (17)

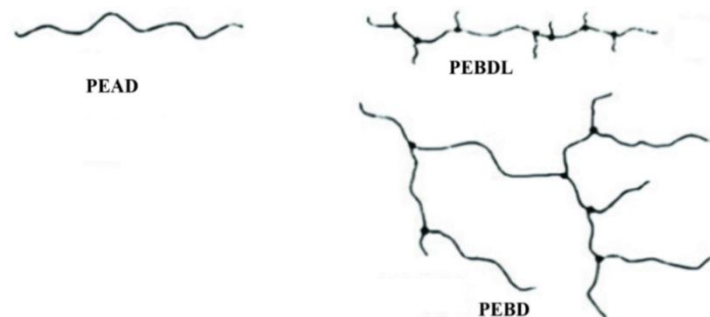


Figura 2. Estrutura do PEAD, PEBD e PEBDL (18).

3.1.1.1 Polietileno de Baixa Densidade

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é produzido sob altas pressões (1000 a 3000 atmosferas) e temperaturas de 100 a 300 °C, utilizando iniciadores como peróxidos orgânicos (19). A reação, altamente exotérmica, gera uma grande quantidade de ramificações de cadeia que influenciam as propriedades do polímero, como a viscosidade em solução, o grau de cristalização e os parâmetros cristalográficos. Ramificações longas e curtas (como n-butila, etila e n-hexila) são formadas durante o processo, evidências sugerem que catalisadores metalocênicos também podem produzir ramificações longas (20).

O PEBD é um polímero parcialmente cristalino, com cristalinidade entre 50% e 60% e temperatura de fusão de 110 a 115 °C. Devido às ramificações, o PEBD apresenta cristaltos menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina em comparação com o polietileno linear, pois as ramificações longas não se acomodam bem na rede cristalina (21). Essas características estruturais têm impacto direto nas propriedades físicas e mecânicas do material (22).

3.1.1.2 Polietileno de Alta Densidade

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD), é um tipo de polietileno caracterizado por sua estrutura linear com poucas ramificações, o que resulta em uma densidade mais alta e maior resistência mecânica e térmica (23).

O PEAD é polimerizado por baixa pressão. Esse processo utiliza catalisadores específicos, como os catalisadores de Ziegler-Natta ou o catalisador do processo Phillips, que operam em condições de baixa pressão (tipicamente entre 10 a 50 atm) e temperaturas moderadas (inferiores a 100 °C). Essas condições permitem a formação de um polietileno linear, com baixa ramificação e alta cristalinidade, o que resulta na sua alta densidade característica (22).

O PEAD apresenta alta cristalinidade (acima de 90%), baixa ramificação, e uma densidade entre 0,95 e 0,97 g/cm³. A média do peso molecular numérico (Mn) do polietileno linear resultante varia de 50000 a 250000, enquanto que nos processos Ziegler-Natta, o peso molecular é controlado entre 50.000 a 100.000 por processos de transferência de cadeia, geralmente com hidrogênio (14).

3.1.1.3 Polietileno Linear de Baixa Densidade

O Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um tipo de polietileno caracterizado por sua estrutura linear com ramificações curtas, as quais são geradas a partir da copolimerização do etileno com α -olefinas (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno) e uma distribuição de peso molecular mais estreita em comparação ao PEBD (14).

O PELBD é polimerizado por um processo de baixa pressão, semelhante ao utilizado para o PEAD, mas com algumas diferenças no uso de catalisadores e condições de reação para controlar a estrutura e a ramificação do polímero. Em polimerizações catalisadas por metais de transição a baixas pressões e temperaturas, a polimerização ocorre por um mecanismo de coordenação aniônica, onde a propagação da cadeia polimérica se dá pela inserção do monômero na ligação metal-carbono. Essas ligações são frequentemente geradas pela alquilação de compostos de metais de transição com alquil-alumínios, ou pela redução de catalisadores como $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$. Compostos de metais de transição, incluindo aqueles com baixos estados de oxidação, como TiCl_2 , demonstram eficiência como catalisadores(24).

O controle do peso molecular é influenciado pela temperatura de reação e pela concentração de agentes de transferência de cadeia, com o hidrogênio sendo amplamente utilizado devido à sua alta eficácia com diversos catalisadores. Além disso, o tipo de catalisador afeta significativamente a distribuição das ramificações de cadeias curtas, que depende da estrutura e dos centros ativos do catalisador, bem como das condições de polimerização. Catalisadores metalocênicos, em particular, tendem a proporcionar uma distribuição mais homogênea de ramificações curtas em comparação aos catalisadores de Ziegler-Natta (24).

3.1.2 Propriedades do PE

As propriedades do PE, como resistência mecânica, flexibilidade, estabilidade térmica e resistência ao impacto, variam significativamente dependendo do tipo de PE. O PELBD, por exemplo, é um material que possui alta resistência ao impacto e à ruptura, e seu módulo de flexão pode variar dependendo da formulação específica do polímero (17).

O PELBD exibe uma cristalinidade que varia entre 60% e 90%, com densidade entre 0,92 e 0,94 g/cm^3 . Essas características são atribuídas à presença de ramificações curtas na sua estrutura, que introduzem imperfeições e dificultam o empacotamento

cristalino. A temperatura de fusão (T_m) do PELBD está compreendida entre 120 °C e 130 °C (25)

A presença de ramificações curtas no PELBD como etila, butila e hexila, desempenha um papel crucial na determinação das propriedades mecânicas do material, incluindo sua rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Quando há uma menor quantidade dessas ramificações, a cristalinidade do material aumenta, o que, por sua vez, resulta em uma maior rigidez.

As ramificações de cadeia curta afetam a morfologia e certas propriedades físicas, como rigidez, densidade, dureza e resistência à tração, tanto no PELBD quanto no PEBD. Essa influência ocorre porque a estrutura ramificada de determinadas regiões das moléculas impede um arranjo ordenado e compacto das cadeias poliméricas. Ao comparar o PELBD com o PEBD, observou-se que, devido ao menor teor de ramificações curtas e à ausência de ramificações longas, o PELBD apresenta um grau de cristalinidade mais elevado (26).

Em comparação com o PEAD, o PELBD possui uma resistência à tração inferior. No entanto, destaca-se por sua maior resistência ao impacto e ao rasgamento. Essas propriedades são atribuídas à sua estrutura linear e ao grau de cristalinidade, que permitem ao PELBD manter excelentes propriedades mecânicas sem sacrificar suas qualidades ópticas (26).

Estudos indicam que a incorporação de nanomateriais, como grafeno funcionalizado, pode melhorar ainda mais as propriedades mecânicas e térmicas do PE. Kuila e colaboradores (17) observaram que a adição de grafeno modificado com dodecilamina ao PELBD aumentou significativamente o módulo de armazenamento e a estabilidade térmica dos nanocompósitos, resultando em maior resistência ao fluxo de oxigênio e nitrogênio, essencial para aplicações em embalagens que requerem barreiras de gás eficientes.

3.1.3 Aplicações

A versatilidade em termos de propriedades, durabilidade e custo acessível tornam o PE um polímero fundamental na sociedade contemporânea, com impacto significativo em uma ampla aplicação industrial, tais como na indústria de brinquedos, utensílios

domésticos e de cozinha, construção civil, embalagens, área médica (27), agricultura, higiene e automotiva.

O PEAD, por exemplo, é utilizado na fabricação de tubulações, embalagens, recipientes e peças automotivas devido à sua alta rigidez, resistência química e tenacidade. Já o PEBD e o PELBD são frequentemente usados em embalagens flexíveis, filmes agrícolas e tanques devido à sua flexibilidade e resistência ao impacto.

Em aplicações avançadas, o uso de nanocompósitos de PE com grafeno tem demonstrado melhorias significativas em propriedades como a resistência ao impacto, estabilidade dimensional e propriedades de barreira a gases (17).

3.1.4 Rotomoldagem

A rotomoldagem é um processo de fabricação utilizado para criar produtos plásticos ocas a partir de polímeros em forma de pó, sem a necessidade de linhas de solda. Diferentemente de muitos métodos de processamento de polímeros, a rotomoldagem é um processo livre de tensões, que permite a produção de peças únicas ou de parede dupla de maneira econômica. Este método é amplamente utilizado na produção de peças de grande porte que requerem critérios estruturais rigorosos, como reservatórios de água e até pás de turbinas eólicas (28).

O processo consiste na adição do polímero em pó em um molde aquecido, que é submetido a rotação em múltiplas direções. Com o aumento da temperatura, o polímero funde e adere às paredes do molde, formando uma camada uniforme (29). À medida que o processo continua e a temperatura aumenta, os polímeros fundidos preenchem completamente os espaços vazios dentro do molde, resultando na formação de uma peça oca. A Figura 3 mostra uma máquina de grande capacidade utilizada na obtenção de produtos multicamadas.

O processo de moldagem rotacional inclui a capacidade de produção de peças ocas em uma única etapa, o que é especialmente útil para itens volumosos e complexos. Em razão de não demandar pressões elevadas durante a fabricação, possibilita a produção de peças grandes com paredes finas.



Figura 3. Máquina de rotomoldagem para multicamadas (30).

Outra vantagem é que não há acúmulo de tensões residuais, o que aumenta a resistência das peças ao impacto e a agentes químicos (31). Além disso, é possível moldar simultaneamente diferentes tamanhos e formas de peças, possibilitando a criação de formas complexas com cortes e contornos intrincados, e garantindo paredes mais uniformes em espessura em comparação com processos como termoformagem e sopro (31).

Uma desvantagem que pode ser apontada na moldagem rotacional é o custo mais elevado do polímero, que precisa estar na forma de pó fino, muitas vezes exigindo que o próprio fabricante realize o processo de moagem. Além disso, o processo pode ser considerado pouco produtivo devido aos longos ciclos de moldagem, e peças pequenas podem sofrer degradação, necessitando de cuidados especiais. Outra limitação, dependendo da complexidade da geometria do molde, é a extração das peças (13,31).

O processo de rotomoldagem envolve várias etapas, que se diferenciam bastante de outros métodos de processamento de termoplásticos (Figura 4). Inicialmente, o polímero é colocado no molde à temperatura ambiente (Figura 4 (a)), em seguida, o molde é fechado e fixado, sendo transferido para um forno onde é aquecido enquanto gira em torno de dois eixos perpendiculares (Figura 4 (b)).

Esse movimento biaxial permite que o polímero se distribua uniformemente sobre a superfície interna do molde. A rotação ocorre a uma velocidade relativamente lenta, cerca de 10 rotações por minuto (rpm.), com velocidades variáveis para garantir a distribuição uniforme do material. Uma vez que o polímero tenha fundido completamente e revestido o interior do molde, este é movido para uma câmara de resfriamento, para a solidificação do polímero (Figura 4 (c)).

O resfriamento pode ser realizado com ar parado ou forçado, proporcionando uma taxa de resfriamento mais lenta e evitando deformações no produto. Nas etapas finais, um spray de água pode ser utilizado para acelerar o resfriamento, permitindo que o molde retorne à temperatura ambiente a assim seja aberto para retirada da peça (Figura 4 (d)).

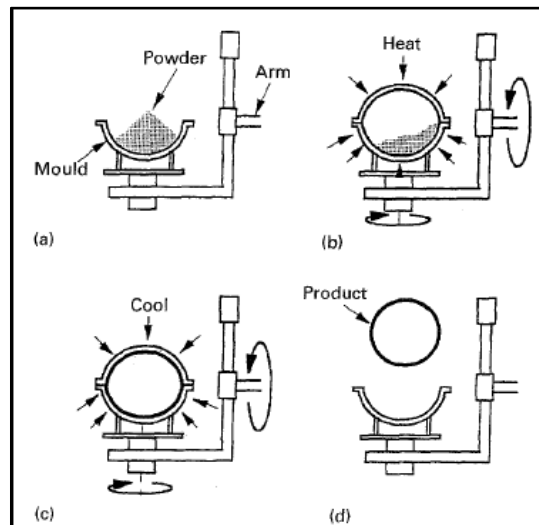


Figura 4. Etapas (a) carregamento (b) aquecimento (c) resfriamento (d) desmoldagem (29).

As máquinas de rotomoldagem evoluíram ao longo do tempo, sendo as primeiras chamadas de *rock & roll*, que utilizavam um carro móvel com rotação em dois eixos e aquecimento por chama, sendo econômicas, mas menos eficientes para formas não cilíndricas.

Nos anos 60, surgiram as máquinas carrossel, com três ou quatro braços fixos e até cinco estações, permitindo maior controle sobre o aquecimento e resfriamento dos moldes, o que aumentou a produtividade e organização.

Finalmente, as máquinas *shuttle*, entre as mais antigas e ainda amplamente usadas, possuem três estações definidas (carga e descarga, resfriamento e forno) e braços independentes, oferecendo flexibilidade, fácil acesso aos moldes e operações simultâneas, otimizando a eficiência do processo.

Os materiais mais comumente utilizados na rotomoldagem são os diferentes tipos de PE, devido à sua resistência térmica, baixo custo e características reológicas favoráveis, que permitem boa sinterização e a obtenção de peças sem porosidade (32).

Diversos materiais de reforço, incluindo fibras naturais (por exemplo, fibras de agave, banana e abacá) e resíduos industriais (por exemplo, poeira de vidro e escória de

cobre), têm sido explorados para encontrar soluções mais sustentáveis e melhorar as propriedades das peças moldadas. Essas substâncias de reforço são usadas para melhorar as características mecânicas, térmicas ou ambientais dos compósitos criados por rotomoldagem (32).

Pesquisas demonstram que o tratamento dessas fibras com agentes de acoplamento, como o anidrido maleico, pode aprimorar a adesão interfacial e o desempenho dos compósitos. Além disso, a incorporação de nanopartículas, como óxidos de titânio e zinco, nanofibras de carbono e grafite, grafenos e seus derivados têm sido explorada para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à chama dos materiais rotomoldados (30).

A distribuição homogênea dessas partículas na matriz polimérica é crucial para assegurar as propriedades desejadas, sendo o processo de moldagem no estado fundido necessário para garantir essa uniformidade (32).

Adicionalmente, a utilização de materiais residuais, como escória de cobre e poeira de basalto, como cargas na rotomoldagem, apresenta uma abordagem promissora para valorizar subprodutos industriais e mitigar o impacto ambiental.

Estudos mostram que o PELBD é um dos tipos mais adequados de PE para processos de rotomoldagem devido à sua excelente processabilidade, resistência ao impacto e equilíbrio entre rigidez e resistência ao calor. Além disso, a estabilização ao UV e a adição de antioxidantes melhoram sua durabilidade para aplicações ao ar livre (12).

Além disso, o uso de técnicas de modificação de superfície e a adição de nanopartículas como grafeno podem melhorar ainda mais as propriedades dos produtos rotomoldados de PELBD. Isso é especialmente útil para aplicações que exigem alta durabilidade, resistência mecânica e ao desgaste e propriedades específicas de barreira (17).

3.2 Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais que resultam da combinação de uma matriz polimérica com reforços em escala nanométrica, como partículas, fibras ou plaquetas. Esses materiais têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades superiores

em comparação com os materiais convencionais, incluindo maior resistência mecânica, melhor condutividade elétrica e térmica, além de menor densidade.

No contexto dos polímeros, a adição de nanopartículas pode aprimorar significativamente propriedades como resistência ao impacto, resistência ao fogo e dissipação estática (33).

Os nanocompósitos de grafeno e/ou seus derivados são amplamente aplicáveis em diversos setores, como eletrônicos, automotivo, aeroespacial, revestimentos, têxteis inteligentes, além de áreas biomédicas e de tratamento de água (34,35).

3.2.1 Grafeno

O grafeno, isolado pela primeira vez em 2004 por Novoselov e Geim, é um nanomaterial composto por uma monocamada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal plana. Desde então, ele tem se destacado por suas propriedades, como condutividade elétrica, resistência mecânica (1600 GPa), mobilidade eletrônica (15000 cm²/V. s) e alta área superficial específica (2600 m²/g). Graças a essas propriedades, o grafeno tem atraído o interesse de pesquisadores de diversas áreas, desde a eletrônica até a indústria de materiais compósitos poliméricos (36).

A estrutura eletrônica do grafeno é caracterizada pela hibridação sp² dos átomos de carbono, que resulta em ligações σ e π . Essas ligações proporcionam uma alta estabilidade à estrutura e contribuem para as propriedades mecânicas e elétricas únicas do material. A ausência de *gap* (Lacuna) de energia, associada à configuração de elétrons π , permite que os elétrons no grafeno apresentem comportamento relativístico, resultando em uma condutividade elétrica alta (9,36). Na Figura 5 encontra-se uma representação esquemática sobre a estrutura do grafeno a partir do grafite.

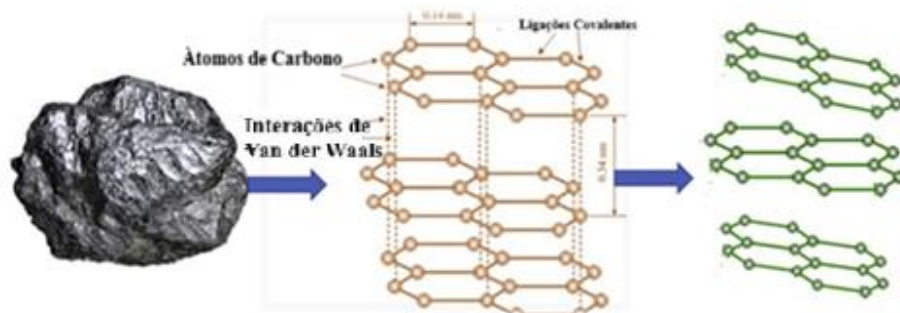


Figura 5. Representações esquemáticas sobre a estrutura do grafeno a partir do grafite até a estrutura do grafeno (37).

Modificações na estrutura do grafeno, como a adição de defeitos estruturais (vacâncias, átomos, defeitos topológicos) ou a funcionalização química (oxidação e redução), podem alterar suas propriedades intrínsecas, ajustando-o para aplicações específicas. Derivados de grafeno, como o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), apresentam grupos funcionais que facilitam a dispersão em matrizes poliméricas e melhoram a interação interfacial (38).

A produção do grafeno pode ser realizada por diferentes métodos, incluindo a esfoliação mecânica, deposição química de vapor (CVD), decomposição térmica e síntese química de óxido de grafeno e sua posterior redução (35,37).

Cada um desses métodos resulta em materiais com características distintas, influenciando suas propriedades e possíveis aplicações. Por exemplo, o GO e o rGO possuem grupos funcionais que melhoram a interação com a matriz polimérica, tornando-os ideais para a fabricação de nanocompósitos (35). Na Figura 6 estão as representações das estruturas do grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, respectivamente.

Atualmente as caracterizações, definições e nomenclaturas do grafeno e seus derivados são descritos de acordo com a norma ISO 21356/21. Segundo a norma, rGO é descrito como a forma reduzida do óxido de grafeno, contendo menor teor de oxigênio, produzido por métodos químicos, térmicos, fotoquímicos, microbianos etc. Mesmo após redução, ainda apresenta grupos funcionais remanescentes e estrutura parcialmente restaurada de grafeno. Além disso, a norma também aborda sobre os métodos de caracterização do grafeno, GO e rGO, garantindo que pesquisas e aplicações industriais usem critérios comparáveis de qualidade e estrutura.



Figura 6. Representações das estruturas do grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, respectivamente (35).

Apesar das propriedades promissoras, a incorporação de grafeno em compósitos poliméricos enfrenta desafios significativos, como a agregação de nano plaquetas de grafeno devido às interações de van der Waals e a baixa compatibilidade com algumas

matrizes poliméricas (8,39). Estratégias como a funcionalização do grafeno e o uso de compatibilizantes têm sido exploradas para superar essas limitações e melhorar a dispersão e a interface do grafeno nos compósitos.

A busca por métodos de produção mais eficientes e ecologicamente sustentáveis, como o uso de técnicas de mistura sólida e dispersão sem solventes, é uma área de pesquisa ativa. Essas técnicas prometem viabilizar a aplicação industrial do grafeno em materiais poliméricos, tornando-o mais acessível e expandindo suas aplicações em diferentes setores.

3.2.2 Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno (GO) é derivado do grafeno através da oxidação química do grafite, resultando em uma estrutura rica em grupos funcionais oxigenados, como hidroxila, epóxido e carboxila. Esses grupos estão presentes tanto nas bordas quanto na superfície basal das folhas de GO, tornando-o altamente hidrofílico e facilitando sua dispersão em solventes e matrizes poliméricas polares (11,40).

Devido à sua estrutura alterada, o GO possui propriedades mecânicas e elétricas distintas quando comparadas ao grafeno puro. A presença de grupos oxigenados interrompe a rede de ligações sp^2 do grafeno, transformando o GO em um material isolante com menor condutividade elétrica. Entretanto, essa modificação permite a interação eficiente com matrizes poliméricas e outros compostos de caráter polar, tornando o GO um excelente agente dispersante e reforço em compósitos poliméricos (41).

A estrutura do GO pode ser descrita como uma rede de carbono com regiões hibridizadas sp^2 e sp^3 . As regiões sp^3 , associadas aos grupos funcionais oxigenados, são responsáveis pela menor condutividade elétrica, enquanto as regiões sp^2 remanescentes mantêm algumas das propriedades elétricas do grafeno. A modulação do conteúdo de oxigênio no GO permite ajustar suas propriedades de acordo com as exigências de aplicações específicas (11,41).

3.2.3 Óxido de Grafeno Reduzido

O óxido de grafeno reduzido (rGO) é obtido a partir do GO através de processos de redução química, térmica ou eletroquímica, que visam remover parte dos grupos oxigenados presentes na estrutura do GO. Como resultado, o rGO apresenta uma estrutura com menos defeitos e uma maior proporção de hibridização sp^2 , recuperando parte das propriedades elétricas e mecânicas do grafeno original (29).

Embora o rGO não recupere completamente as propriedades do grafeno devido à presença residual de defeitos estruturais e grupos funcionais oxigenados, ele apresenta condutividade elétrica significativamente maior que o GO e propriedades mecânicas melhoradas. Além disso, a reatividade química do rGO, conferida pelos grupos funcionais residuais, permite que ele se disperse melhor em matrizes poliméricas em comparação com o grafeno puro (29).

3.2.4 Obtenção dos Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais que combinam uma matriz polimérica com nanoreforços, resultando em propriedades aprimoradas em comparação com os compósitos convencionais. As melhorias são observadas principalmente em termos de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira (42,43).

Os nanocompósitos de polímeros com grafeno surgem como uma alternativa promissora, pois a incorporação de materiais de dimensões nanométricas, como o grafeno e seus derivados (óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido), proporciona propriedades superiores devido à alta área superficial e capacidade de interagir fortemente com a matriz polimérica (44).

A incorporação de grafeno e seus derivados em matrizes poliméricas tem mostrado um impacto significativo na melhoria das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos compósitos. A adição de grafeno, mesmo em pequenas concentrações, aumenta a resistência à tração, a rigidez e a estabilidade térmica dos compósitos, além de proporcionar condutividade elétrica adequada para aplicações antiestáticas e eletromagnéticas (32,33,34).

Os principais métodos de preparação de compósitos poliméricos baseados em grafeno incluem a mistura em solução, mistura por fusão e polimerização *in-situ* (39,45).

A escolha do método influencia a dispersão do grafeno na matriz e, conseqüentemente, as propriedades finais do material.

A mistura em solução é um método eficaz para a obtenção de nanocompósitos quando a matriz polimérica e o grafeno podem ser dispersos em um solvente comum. Neste método, o grafeno ou seus derivados são primeiramente dispersos em um solvente, seguido da adição da matriz polimérica. A mistura é submetida a agitação ou sonicação para garantir uma boa dispersão da nanocarga, e posteriormente o solvente é removido por evaporação, resultando em um nanocompósito com grafeno bem disperso (35). Vantagens deste método incluem a facilidade de controle do teor de grafeno e a obtenção de dispersões homogêneas. No entanto, o uso de solventes pode representar um desafio ambiental, e a completa remoção do solvente é fundamental para garantir as propriedades do material final (5).

Outra possibilidade é a polimerização *in situ* que envolve a dispersão do grafeno no monômero antes da polimerização. Nesta abordagem, o monômero e o grafeno são misturados e, em seguida, a polimerização é iniciada usando um iniciador químico ou calor. A polimerização ocorre na presença do grafeno, garantindo melhor dispersão na matriz polimérica (6,34). Esse método é altamente eficiente na obtenção de uma dispersão uniforme e na interação entre a nanocargas e a matriz polimérica (44). A principal limitação é a dificuldade em controlar a polimerização em grandes volumes, o que restringe a aplicação em larga escala (5,34).

A mistura por fusão mostra-se mais adequada para produção em larga escala. Neste processo, a matriz polimérica é aquecida até atingir o estado fundido, e o grafeno é incorporado através de um processo de mistura mecânica, como extrusão ou calandragem (34). Contudo, obter uma boa dispersão do grafeno pode ser desafiadora devido à alta viscosidade da matriz polimérica fundida. Parâmetros como temperatura, tempo de residência e velocidade da rosca são críticos para evitar a degradação do polímero e da nanocarga (5).

Os nanocompósitos também podem ser obtidos por rotomoldagem. Envolvendo a mistura dos componentes por métodos como mistura a seco ou extrusão, seguida da moldagem rotacional tradicional (28).

3.3 Agente Compatibilizante

Os agentes de acoplamento são essenciais para a modificação de superfícies e a compatibilização de diferentes fases em compósitos e nanocompósitos. Esses aditivos são amplamente empregados para melhorar a adesão entre a matriz polimérica e os reforços, como fibras e nanopartículas, resultando em propriedades mecânicas, térmicas e elétricas aprimoradas no material final (46).

Um agente de acoplamento é caracterizado como uma substância que possui grupos funcionais capazes de reagir tanto com a matriz quanto com o reforço, estabelecendo uma interação química entre eles. O uso desses agentes é especialmente relevante em sistemas compósitos heterogêneos, onde a disparidade na natureza química entre a matriz e o reforço pode resultar em interações interfaciais fracas (36).

Os tipos mais comuns de agentes de acoplamento utilizados em compósitos e nanocompósitos incluem silanos, agentes à base de titânio e zircônio, e anidridos. Cada um deles apresenta características distintas que influenciam a interação entre a matriz e o reforço de formas diferentes.

Os agentes de acoplamento silânicos possuem grupos funcionais, como metoxi ou etoxi, que se ligam aos reforços inorgânicos, e grupos organofílicos, como aminas, epóxidos ou vinil, que reagem com a matriz polimérica. Esses agentes são amplamente utilizados para compatibilizar polímeros com cargas inorgânicas, como fibras de vidro e nanopartículas de sílica (36).

Agentes de acoplamento à base de titânio e zircônio, por outro lado, são eficazes na modificação de superfícies metálicas e minerais, melhorando a dispersão dos reforços em matrizes poliméricas e a adesão interfacial. Além disso, possuem alta estabilidade térmica e química, o que os torna ideais para aplicações que exigem alta resistência (36).

Agentes à base de anidridos, como o anidrido maleico, são comumente empregados para a modificação química de polímeros e nanopartículas. Eles reagem com grupos hidroxila presentes nos reforços e com grupos terminais dos polímeros, formando ligações covalentes que melhoram a resistência interfacial e a compatibilidade.

Esses diferentes tipos de agentes de acoplamento desempenham um papel crucial na otimização das propriedades de compósitos e nanocompósitos, promovendo uma melhor interação entre os componentes e, conseqüentemente, um desempenho superior dos materiais.

3.4 Propriedades dos Nanocompósitos

As propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos nanocompósitos poliméricos são fortemente influenciadas tanto pela interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica quanto pelo grau de dispersão dessas nanopartículas no polímero (47). Sendo assim, com base no nível de separação das nanopartículas, podem ser identificadas três morfologias básicas: compósito particulado convencional, nanoestrutura intercalada e nanoestrutura esfoliada (48), conforme ilustrado na Figura 7.

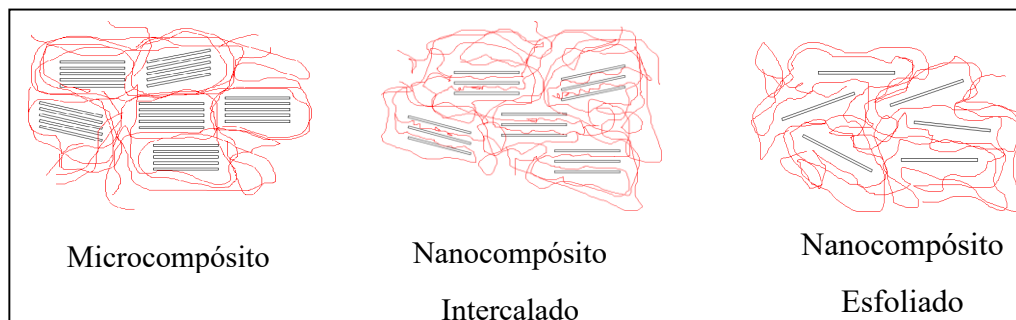


Figura 7. Representação esquemática das três possíveis estruturas apresentadas pelos nanocompósitos (39).

A resistência mecânica, o módulo de elasticidade e a tenacidade dos nanocompósitos poliméricos estão diretamente relacionados ao grau de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica e à estabilidade da interface entre o polímero e as nanopartículas. Uma dispersão uniforme, combinada com uma forte ligação interfacial, favorece a transferência eficiente de cargas no nanocompósito (33,47).

Dessa forma, para uma mesma concentração de nanopartículas, os nanocompósitos com morfologia esfoliada apresentam propriedades superiores em comparação com aqueles de morfologia intercalada, devido à interação individual das lâminas com a matriz polimérica e à maior área superficial específica disponível (47).

Sem uma dispersão adequada das nanopartículas, o potencial desses materiais para maximizar a área de interface com o polímero é reduzido. Além disso, aglomerados de nanopartículas podem atuar como "defeitos", comprometendo as propriedades mecânicas e funcionais do material.

Jin-hua e coautores (49) investigaram o uso de nanotubos de carbono na obtenção de nanocompósitos PELBD e de acordo com os resultados, aumentos nas propriedades

mecânicas foram observados, mesmo com a incorporação de pequenas concentrações dos nanotubos, uma vez que uma dispersão uniforme foi alcançada.

Já no trabalho desenvolvido por Mhike e coautores(50), a mistura de pó de PELBD com pequenas quantidades de flocos de grafite (0,5%), no processo de rotomoldagem, resultou em peças antiestáticas e condutivas mantendo a resistência à tração, mas com redução significativa na resistência ao impacto.

Contudo para que os nanocompósitos poliméricos apresentem propriedades melhoradas é necessário que um bom nível de distribuição e dispersão das nanopartículas seja alcançado (3). Sendo assim diversos fatores devem ser considerados, tais como escolha do polímero, tipo de nanopartícula, necessidade do uso de agentes compatibilizantes e condições de processamento para o preparo das amostras.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram empregados os seguintes materiais:

- Polietileno Linear de Baixa Densidade - ML3602U, com índice de fluidez de 5,0 g/10 min (190°C/2,16 kg), fornecido pela Braskem S/A.
- Concentrado na forma de *pellets* (Figura 8), contendo 1% de óxido de grafeno reduzido (Master Grapheox 212) e polímero base o PEBD, com índice de fluidez de 25,0 g/10 min (190°C/2,16 kg), produzido pela BoomaTech.
- Oxido de Grafeno Reduzido - rGO em pó, fornecido pela Booma Tech – data de aquisição 22-03-2022.



Figura 8. Imagem do concentrado contendo 1% rGO utilizado nesse trabalho.

- Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MA), comercializado sob o nome OREVAC CA100/CA100N pela SK Functional Polymer, possui um índice de fluidez de 10,0 g/10 min (190°C/0,325 kg) e contém 1,0 % em massa de anidrido maleico.

4.2 Preparo dos Nanocompósitos de PELBD

Os nanocompósitos de PELBD foram processados em extrusora dupla rosca nas etapas 1 e 2. Na etapa 1 os corpos de prova foram preparados através do processo de injeção e foi avaliado o efeito da concentração de rGO e agente compatibilizante nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas. A partir da definição da concentração com desempenho adequado, partiu-se para a etapa 2, sendo os corpos de prova obtidos de peças rotomoldadas. A figura 9 apresenta um fluxograma com as duas etapas empregadas e as caracterizações realizadas.

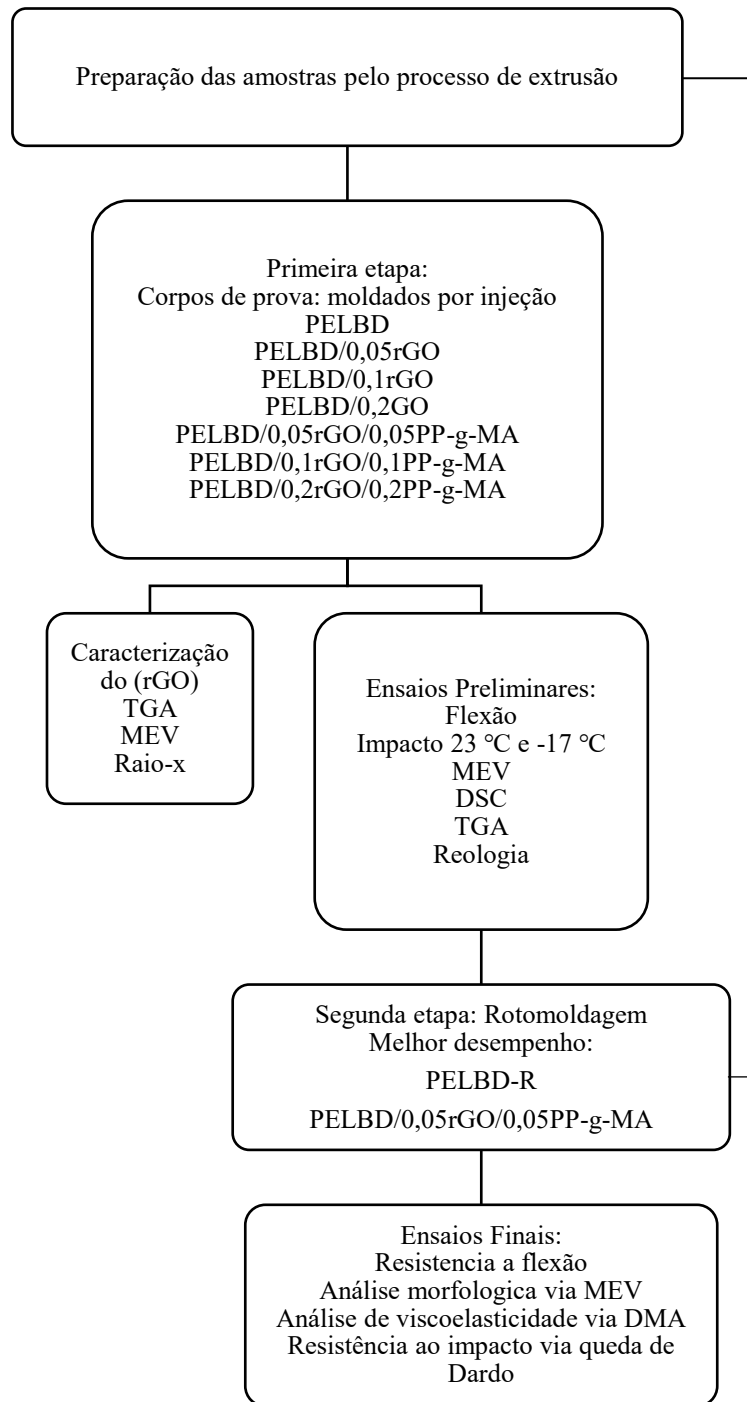


Figura 9. Fluxograma das etapas realizadas na obtenção dos nanocompósitos de PELBD.

4.2.1 Preparação das Amostras (Etapa 1)

Os nanocompósitos foram preparados por meio da diluição do concentrado conforme as formulações descritas na tabela 1. O processamento no estado fundido foi realizado em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional, modelo ZSK18K38 da Coperion, com diâmetro de 18 mm e relação L/D de 40. O perfil de temperatura ao longo da extrusora, desde a zona de alimentação até o cabeçote da matriz, foi ajustado para 135,

188, 210, 210, 215, 215 e 220 °C, respectivamente, com uma velocidade de rotação de 200 rpm. Após o processamento, os nanocompósitos foram submetidos à granulação em um moinho Seibt MGHS 2/180.

Tabela 1: Composição das amostras preparadas a partir do concentrado de rGO na etapa 1.

Amostras	PELBD (%)	rGO (%)	PP-g-MA (%)
PELBD	100,00	-	-
PELBD/0,05rGO	99,95	0,05	-
PELBD/0,1rGO	99,90	0,10	-
PELBD/0,2 rGO	99,80	0,20	-
PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA	99,90	0,05	0,05
PELBD/0,1 rGO/0,05PP-g-MA	99,80	0,10	0,10
PELBD/0,2 rGO/0,05PP-g-MA	99,60	0,20	0,20

A escolha da proporção de rGO/PP-g-MA utilizada neste trabalho segue a mesma lógica observada em sistemas de polipropileno com argilas organofílicas. Segundo Santos e coautores (51) a relação de 1:1 (massa:massa) o compatibilizante PP-g-MA e a nanocarga promove uma dispersão mais eficiente das lamelas, favorecendo a formação de estruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas, o que resulta em melhor adesão interfacial e aumento do módulo sem perda significativa da resistência ao impacto.

Em seguida, os grânulos foram moldados por injeção, em conformidade com a norma ASTM D638-I, utilizando-se uma injetora Battenfeld Plus 350, configurada com um perfil de temperatura de 180 °C, temperatura do molde de 60 °C e ciclo de injeção com duração de 45 segundos.

Esse procedimento visou à obtenção de corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos de impacto à 23 °C, resistência a flexão, análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e ensaios reológicos.

4.2.2 Preparação das Amostras (Etapa 2)

A etapa 2 consistiu na preparação e caracterização da formulação definida na etapa 1, além do PELBD puro, nas mesmas condições, para fins de comparação. Nesta etapa,

as amostras foram preparadas em extrusora dupla rosca e peletizadas, conforme descrito no item 4.1.1, e após micronizadas em um moinho MOD 100 fabricado pela Rotoline serial # 718.

A micronização é feita em moinhos que reduzem os grânulos a pó com tamanho médio controlado, geralmente entre 300 e 500 micrômetros. Esse formato é essencial para garantir uma fusão uniforme e boa distribuição do material no molde. Em alguns casos, utiliza-se moagem criogênica para evitar o aumento da temperatura ou mesmo a plastificação do polímero. A qualidade do pó micronizado obtido influencia diretamente o desempenho do processo e a dispersão de aditivos como o rGO. A tabela 2 apresenta as duas formulações utilizadas na etapa 2.

Tabela 2: Composição das amostras preparadas na etapa 2.

Amostras	PELBD (%)	rGO (%)	PP-g-MA (%)
PELBD-R	100,00	-	-
PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA-R	99,90	0,05	0,05

4.3 Processo de Rotomoldagem

As peças foram obtidas utilizando-se um molde padrão de formato retangular, com dimensões de 160 mm × 140 mm × 70 mm, desenvolvido especificamente para este trabalho, conforme ilustrado na figura 10. O ensaio foi realizado na empresa Plastk do Brasil.



Figura 10. Molde utilizado no processo de rotomoldagem.

O processo foi realizado em uma máquina Rotoline Shuttle 2.5, com capacidade para peças de até 2,5 metros. Durante a etapa de aquecimento, a câmara do forno foi mantida a 278 °C por um total de 13 minutos. Nesse período, o braço da máquina operou a 5 rpm (rotação por minuto), enquanto o prato giratório manteve-se a 2 rpm. Para

assegurar a distribuição uniforme do material no molde, foi aplicada uma reversão de 3 minutos. Não houve tempos de espera ou circulação de ar nessa fase. No resfriamento, o tempo total foi de 20 minutos.

O braço e o prato da máquina mantiveram as velocidades de 5 e 2 rpm, respectivamente. O resfriamento foi realizado por aspersão de água, com duração de 19 minutos. Assim como na etapa de aquecimento, não foram aplicados tempos de espera adicionais para ar ou água, nem pausas intermediárias, conforme ilustrado na Figura 11.

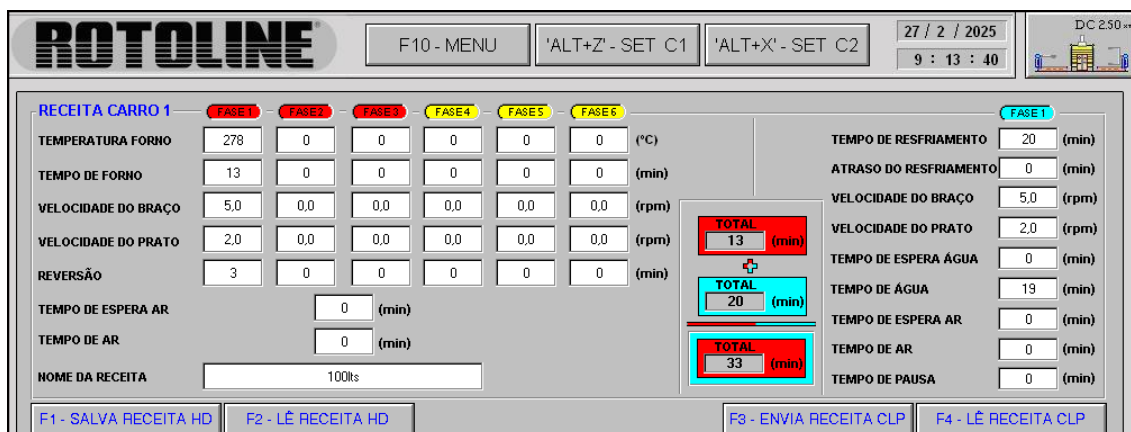


Figura 11. Painel com os dados utilizados para a produção das amostras.

Os corpos de prova para os ensaios de flexão, dinâmico-mecânicos, morfologia e resistência ao impacto por queda de dardo foram obtidos a partir das peças rotomoldadas por meio de uma máquina corte a Laser da marca Cutlite, modelo: Laser Plus - 1000w, com fonte de dióxido de carbono.

Após a conclusão do processo e a remoção da peça do molde, este foi reabastecido para a realização de um novo ciclo de moldagem, de forma que todas as amostras fossem produzidas, conforme ilustrado na Figura 12.



Figura 12. Amostra obtida após o processo de rotomoldagem e após corte.

4.4 Caracterização do Oxido de Grafeno Reduzido (rGO)

Para a realização das análises descritas neste item utilizou-se amostras de rGO em forma de pó.

4.4.1 Difração de Raios X

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Siemens D500 equipado com radiação Cu K α e operando com um comprimento de onda de 0,154 nm. Os difratogramas foram obtidos com taxa de 0,05° s⁻¹, através da lei de Bragg (Equação 1):

$$d = \frac{\lambda \cdot n}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (\text{equação 1})$$

Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície do rGO foi analisada por meio de um microscópio eletrônico de varredura FEG Mira3 (República Tcheca), operando com uma tensão de aceleração de 15 kV. As análises foram conduzidas no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando-se um equipamento Perkin Elmer, modelo TGA 4000, com o objetivo de determinar o perfil de degradação do rGO (40). As amostras foram aquecidas de 30 °C a 900 °C a uma taxa de 20 °C/min, sob uma atmosfera de nitrogênio.

4.5 Caracterização das Amostras Etapa 1

4.5.1 Resistência ao Impacto Izod

Os testes de resistência ao impacto Izod a 23 °C e -17 °C foram conduzidos conforme a norma ASTM D256:2002, utilizando uma máquina Zwick. Os corpos de prova, previamente entalhados, foram fixados pela base e submetidos a um impacto de 4J, proporcionado por um martelo em forma de pêndulo. Para cada amostra foram ensaiados 6 corpos de prova. Para os ensaios a -17 °C, foi utilizado uma câmara de resfriamento no IFRS. O resfriamento ocorreu em uma geladeira modelo cph-35d.

4.5.2 Ensaio de resistência a flexão

Os ensaios de resistência a flexão foram realizados de acordo com a norma ASTM D790. Os testes foram conduzidos no laboratório de polímeros da UCS, em Caxias do Sul, utilizando uma Máquina Universal de Ensaio da marca Instron, modelo EMIC 23-100P, equipada com uma célula de carga de 2000 N e distância entre as garras de 49 mm. Para cada amostra, foram avaliados sete corpos de prova.

Para a análise estatística dos resultados dos ensaios mecânicos, foi empregada a Análise de Variância a um fator (ANOVA) com o objetivo de verificar a influência da adição de óxido de grafeno reduzido (rGO) e do agente compatibilizante PP-g-MA sobre as propriedades de tensão de flexão e módulo de elasticidade do polietileno linear de baixa densidade (PELBD). O procedimento foi conduzido com um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). Previamente à ANOVA, os pressupostos da análise paramétrica foram verificados: a normalidade na distribuição dos dados foi confirmada pelo teste de Shapiro-Wilk, e a homogeneidade das variâncias entre os grupos foi atestada pelo Teste de Levene. Uma vez que os pressupostos foram atendidos, procedeu-se com a ANOVA e, nos casos em que foi detectada diferença estatisticamente significativa, foi utilizado o teste Post-Hoc de Tukey para realizar comparações múltiplas entre os pares de amostras e identificar quais médias diferiam entre si.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV

As superfícies das amostras fraturadas por criogenia e recobertas com uma fina camada de ouro foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura FEG Mira 3 (República Tcheca), operando com uma tensão de aceleração de 15 kV. As análises foram conduzidas no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

4.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram conduzidas utilizando-se um equipamento Perkin Elmer, modelo DSC 6000. Amostras com aproximadamente 9 mg foram aquecidas a partir de 30 °C, mantendo-se a temperatura constante por 1 minuto, e posteriormente elevadas até 200 °C com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

As medidas foram realizadas durante o primeiro ciclo de resfriamento e no segundo ciclo de aquecimento. O teor de cristalinidade (X_c) foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^0} 100 \quad (\text{equação 2})$$

Onde: ΔH_m é a entalpia de fusão do polímero obtida pelo DSC em $J.g^{-1}$; ΔH_m^0 é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade, sendo o valor para o PELBD de $293 J.g^{-1}$; w é a fração em massa do PELBD e PP-g-MA encontrado no nanocompósito.

4.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se um equipamento Perkin Elmer, modelo TGA 4000, com o objetivo de determinar as temperaturas de degradação inicial ($T_{10\%}$) e final ($T_{50\%}$) dos nanocompósitos, bem como a temperatura de máxima taxa de degradação, obtida a partir do pico da taxa de variação da massa (DTG)(40)

As amostras foram aquecidas de $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob uma atmosfera de nitrogênio. O teor de material inorgânico, correspondente ao resíduo dos nanocompósitos, foi quantificado na temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.6 Propriedades Reológicas

As propriedades viscoelásticas no estado fundido foram realizadas utilizando-se um reômetro oscilatório MCR102 (Anton Paar) com geometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro. O comportamento reológico das amostras fora analisado na temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$ no limite linear de viscoelasticidade com valor de tensão de 1% e frequência de 1 Hz ; utilizando a geometria de placas paralelas de 25 mm e espaçamento entre placas de 1 mm .

A faixa de medida empregada foi de $0,01\text{ rad/s}$ até 100 rad/s . Ensaios de varredura de frequência foram realizados a fim de mensurar o módulo elástico (G'), o módulo de perda (G''), e viscosidade complexa (η^*). G' representa a energia de deformação reversivelmente armazenado, enquanto G'' representa a quantidade de energia irreversivelmente emitida durante a deformação.

4.6 Caracterização das Amostras Etapa 2

4.6.1 Ensaio de resistência a flexão

Os ensaios de resistência a flexão foram realizados de acordo com a norma ASTM D790, utilizando-se corpos de prova do tipo 4. Os testes foram conduzidos no laboratório de polímeros da UCS, em Caxias do Sul, utilizando uma Máquina Universal de Ensaio da marca Instron, modelo EMIC 23-100P, equipada com uma célula de carga de 2000 N e distância entre as garras de 49 mm. Para cada amostra, foram avaliados oito corpos de prova.

Para a análise estatística comparativa entre os dois grupos de amostras rotomoldadas (PELBD-R e PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA-R), foi utilizado o Teste t para Amostras Independentes. O objetivo foi verificar se a adição do nanocompósito resultou em diferenças estatisticamente significativas nas médias das propriedades de Módulo de Elasticidade e Tensão de Flexão. A adequação do uso do teste paramétrico foi confirmada previamente pela verificação do pressuposto de normalidade dos resíduos, através do teste de Shapiro-Wilk. Todas as análises foram conduzidas adotando-se um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As superfícies das amostras fraturadas por criogenia e recobertas com uma fina camada de ouro foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura FEG Mira 3 (República Tcheca), operando com uma tensão de aceleração de 15 kV. As análises foram conduzidas no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

4.6.3 Análise Dinâmica Mecânica

O equipamento empregado no ensaio foi um DMA Q800 da TA Instruments. As propriedades viscoelásticas foram medidas com um dispositivo de flexão em dois pontos (*dual cantilever*). A frequência foi mantida fixa em 1 Hz e a amplitude de deslocamento utilizada foi de 20 μm .

A faixa de temperatura utilizada foi de -120 a 100°C, com taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹. Os corpos de prova utilizados para o ensaio de DMA foram obtidos através do corte dos corpos de prova injetados nas dimensões de aproximadamente 10 mm x 50 mm x 3 mm.

4.6.4 Resistência ao Impacto por Queda de Dardo

O ensaio de resistência ao impacto por queda de dardo (Figura 13), especificada pela Associação Internacional de Moldadores Rotacionais (*Association of Rotational Molders International-ARM*) (52) foi determinado utilizando-se uma máquina de teste de impacto por queda de peso SLC-200 cujo peso do dardo é de 6,1 kg. Os corpos de prova foram cortados a laser em dimensões de 127 mm × 127 mm × 3 mm e resfriados a -40 °C por 24 horas. O resfriamento ocorreu em uma geladeira modelo cph-35d.

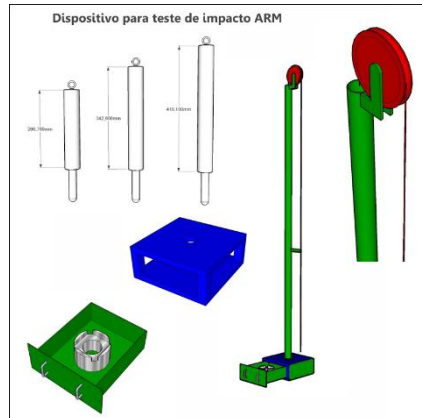


Figura 13. Dispositivo para teste de Impacto ARM.

De acordo com o procedimento ARM, os corpos de prova são colocados no suporte de forma que o dardo atinja a superfície externa, ou seja, aquela em contato com o molde durante a moldagem. Após, registra-se a altura da esfera na qual ocorrem as falhas e calcula-se a resistência ao impacto com base na energia de impacto absorvida pela amostra, de acordo com a equação 3:

$$\text{resistência ao impacto} = \frac{m \cdot g \cdot h}{e} \quad (\text{equação 3})$$

Sendo, m a massa do dardo, g a gravidade (9,8 m.s⁻²), h a altura da esfera e a espessura da placa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Óxido de Grafeno Reduzido - rGO

A curva referente a análise de difração de raios X (Figura 14) apresenta o pico característico para o rGO, em torno de $2\theta = 26.55^\circ$, correspondendo ao plano de difração (002) com um espaçamento interplanar de aproximadamente 0,33 nm, calculado a partir da lei de Bragg. Este espaçamento é superior ao encontrado para o grafite e inferior quando comparado ao óxido de grafeno (GO), uma vez que estão presentes grupos funcionais entre as camadas do plano basal do grafeno (002) (11). Após sofrer o processo de redução, ocorre a eliminação desses grupos funcionais com consequente reaproximação dos planos. De acordo com a literatura (53), a ausência do pico de difração agudo em $2\theta = 11.95^\circ$ pode ser um indicativo da eficiente esfoliação das múltiplas camadas durante o processo de redução do GO.

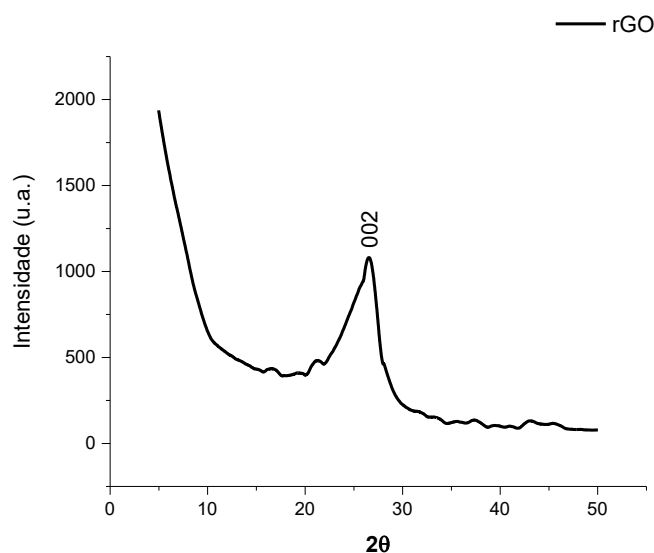


Figura 14. Difratograma de raios X do rGO.

A morfologia do óxido de grafeno reduzido (rGO), analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), está representada na Figura 15. Estudos prévios relatam que a morfologia do rGO é composta por folhas ou camadas sobrepostas (11). Além disso, a análise revela que o óxido de grafeno reduzido apresenta camadas de tamanho heterogêneo dispostas paralelamente, tanto na direção transversal quanto longitudinal. A micrografia confirma a estrutura lamelar, típica do rGO, com folhas empilhadas e

sobrepostas, resultante da natureza bidimensional do grafeno e das interações π - π restabelecidas após a redução do óxido de grafeno.

A organização empilhada sugere que a esfoliação parcial foi alcançada durante o processo de síntese e redução, embora haja uma tendência à re-agregação, o que pode comprometer a dispersibilidade do material. A redução térmica ou química pode restaurar parcialmente a conjugação dos planos de carbono, favorecendo a recombinação das folhas devido às interações de van der Waals.

Com base na escala da micrografia, pode-se inferir que, apesar da variação no tamanho das folhas de rGO, a espessura das camadas permanece homogênea. Morfologias semelhantes foram reportadas na literatura para o óxido de grafeno reduzido (8,54), corroborando a estrutura observada no presente estudo.

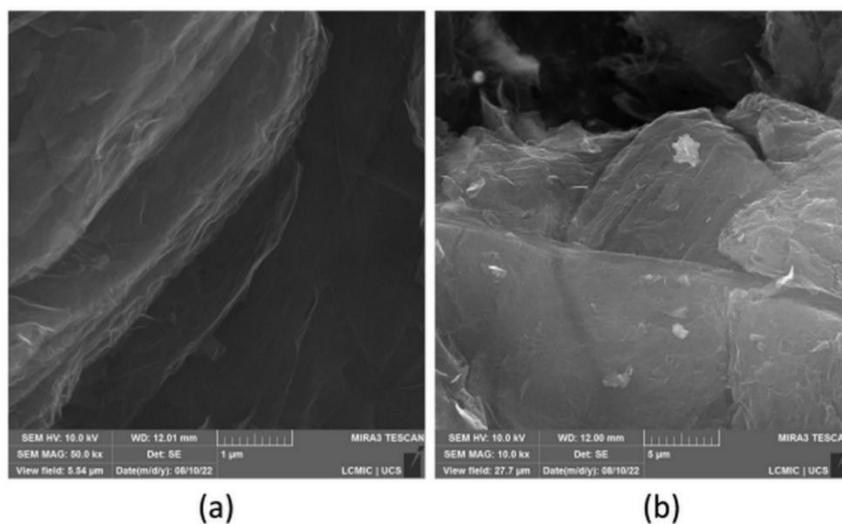


Figura 15. Microscopia das partículas do rGO em (a) 1 µm e (b) 5µm.

A análise espectroscópica por energia dispersiva de raios X (EDS), apresentada na Figura 16, demonstra os resultados qualitativos e quantitativos em relação a composição elementar do rGO. Pode-se observar que o carbono (C) é o elemento majoritário, com aproximadamente 90% em peso, o que confirma sua natureza carbonácea. Além disso, foram detectados oxigênio (O), alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S), potássio (K) e manganês (Mn) em concentrações inferiores. Alguns desses elementos são considerados impurezas provenientes do processo de oxidação/redução envolvido na síntese do material.

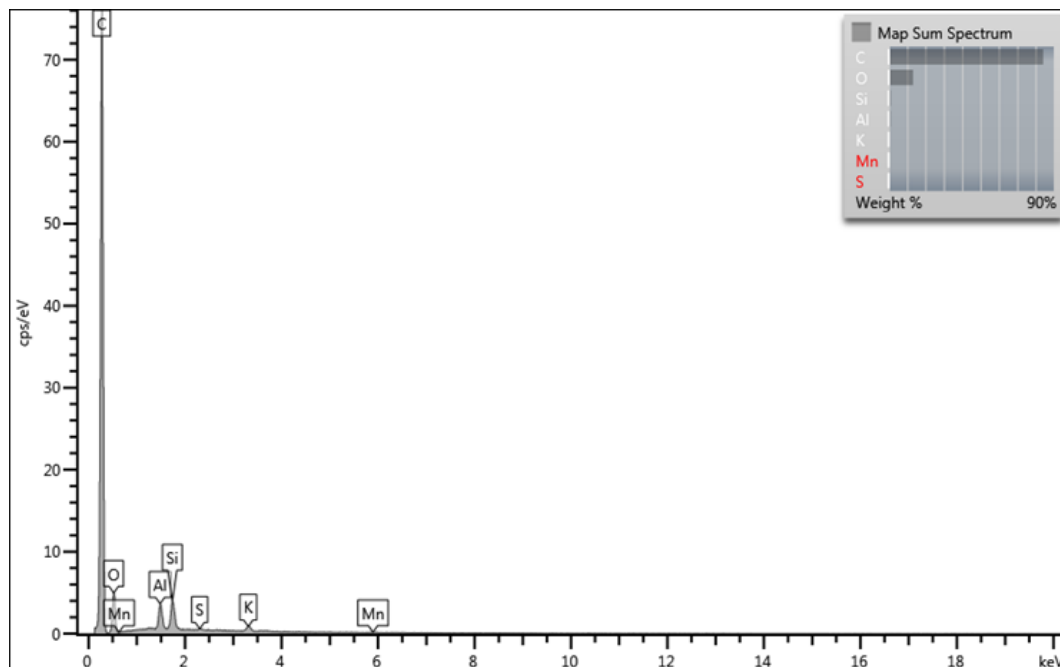


Figura 16. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS).

A análise termogravimétrica (TGA) do rGO permite avaliar sua estabilidade térmica e os processos de degradação associados à eliminação de grupos funcionais e à combustão da estrutura grafítica. Na figura 17, esse processo pode ser avaliado em três principais etapas de decomposição. A primeira queda significativa na massa ocorre em temperaturas na faixa de 100 e 200 °C (região 1). Esse fenômeno está associado à eliminação da umidade adsorvida e à remoção de grupos funcionais oxigenados voláteis, como hidroxilas e epóxidos. A presença desses grupos indica que a redução do óxido de grafeno (GO) foi parcial, mantendo algumas funcionalidades oxigenadas na estrutura do rGO (11).

Entre 200 e 600 °C (região 2), observa-se uma perda de massa constante, atribuída à pirólise de grupos carboxílicos e carbonílicos remanescentes. Esse comportamento reflete a degradação térmica do material grafítico parcialmente reduzido, sugerindo a presença de defeitos estruturais e oxigenação residual na rede de carbono.

A região 3 é uma segunda queda acentuada na massa, ocorrendo entre 600 e 900 °C, indicando a degradação da estrutura de carbono. Esse processo pode estar relacionado à oxidação da estrutura grafítica e à eliminação de fragmentos de carbono desordenado. Em materiais com alto grau de redução, essa etapa tende a ocorrer em temperaturas superiores a 800 °C, sugerindo que o rGO analisado ainda contém uma certa quantidade de imperfeições estruturais (11).

O óxido de grafeno (GO) apresenta uma decomposição significativa em temperaturas mais baixas, geralmente abaixo de 200-300 °C, devido à alta concentração

de grupos oxigenados em sua estrutura. Já o rGO, em razão do processo de redução, exibe uma maior estabilidade térmica, com sua degradação principal ocorrendo apenas em temperaturas mais elevadas ($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$) (40). No gráfico temos na região 2, o pico de máxima degradação que ocorre na região de $491\text{ }^{\circ}\text{C}$.

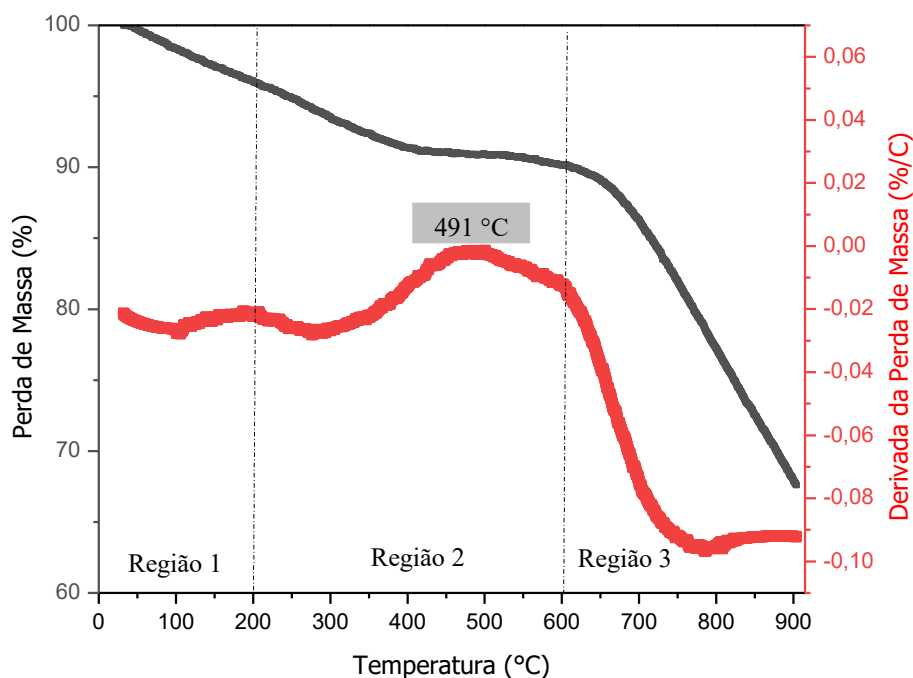


Figura 17. Análise Termogravimétrica do rGO em atmosfera de N_2 .

5.2 Nanocompósitos de PELBD- Etapa 1

Na primeira etapa do trabalho, as amostras foram produzidas pelo processo de extrusão a partir da diluição do concentrado contendo rGO além da incorporação do agente compatibilizante à matriz polimérica. Após, os corpos de prova foram obtidos pelo processo de injeção. Os resultados referentes a esta etapa serão discutidos abaixo.

5.2.1 Propriedades Mecânicas

Estudos recentes têm evidenciado o potencial dos nanocompósitos poliméricos contendo óxido de grafeno reduzido (rGO) como reforço para a melhoria das propriedades mecânicas de matrizes termoplásticas (55,56). Dentre os diversos compatibilizantes utilizados para promover uma boa interação interfacial entre a matriz e a nanopartícula, destaca-se o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), amplamente empregado devido à sua capacidade de interagir quimicamente com grupos

funcionais presentes no rGO. Neste contexto, as Tabela 3 e 4 apresentam os resultados do Módulo de Elasticidade e Tensão de Flexão, respectivamente para os nanocompósitos preparados com diferentes concentrações de rGO e agente compatibilizante, além do teste de Normalidade de Shapiro-Wilk.

Tabela 3: Resultado de Módulo de Elasticidade dos nanocompósitos de PELBD.

Amostra	Média	Variação em Relação ao PELBD	p de Shapiro-Wilk
PELBD	442,7 ± 15,85	-	0,088
PELBD/0,05rGO	460,7 ± 21,66	4,1%	0,660
PELBD/0,1rGO	475,4 ± 31,66	7,4%	0,990
PELBD/0,2rGO	480,5 ± 38,94	8,5%	0,359
PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA	484,7 ± 12,57	9,5%	0,240
PELBD/0,1rGO/0,1PP-g-MA	480,3 ± 19,35	8,5%	0,259
PELBD/0,2rGO/0,2PP-g-MA	480,0 ± 21,33	8,4%	0,750

Tabela 4: Resultado de Tensão de Flexão dos nanocompósitos de PELBD.

Amostra	Média	Variação em Relação ao PELBD	p de Shapiro-Wilk
PELBD	15,55 ± 0,17	-	0,830
PELBD/0,05rGO	16,52 ± 0,10	6,2%	0,804
PELBD/0,1rGO	17,04 ± 0,16	9,6%	0,064
PELBD/0,2rGO	17,16 ± 0,24	10,4%	0,569
PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA	16,8 ± 0,20	8,0%	0,153
PELBD/0,1rGO/0,1PP-g-MA	16,95 ± 0,27	9,0%	0,274
PELBD/0,2rGO/0,2PP-g-MA	16,73 ± 0,24	7,6%	0,341

A partir da adição de uma maior quantidade de rGO observou-se um aumento tanto no módulo elástico quanto na resistência a flexão. Tais resultados podem ser atribuídos a alta rigidez do rGO, aliada à forte interação entre suas folhas e a matriz polimérica. De acordo com Shah e coautores (57), um aumento de 62% no módulo de Young (de 2,13

para 3,45 GPa) e 76% na resistência à tração (de 49,9 para 87,6 MPa) foi alcançado com a adição de 0,7% em peso de GO. Os autores atribuíram estes ganhos a dispersão homogênea do GO na matriz polimérica.

Já o uso do agente compatibilizante aos nanocompósitos apenas promoveu incrementos na rigidez para a amostra preparada com 0,05% de rGO, resultando em um aumento de 8% no módulo elástico em relação a amostra não compatibilizada (PELBD/0,05rGO) e 19,7% em relação ao PELBD puro. Esses resultados sugerem que o PP-g-MA está auxiliando em uma melhor distribuição do rGO na matriz polimérica, mas sem causar grandes alterações nas propriedades mecânicas em comparação com as amostras contendo apenas rGO (58).

Varghese e colaboradores (59) investigaram o comportamento mecânico de misturas ternárias compostas por polipropileno, etileno-acetato de vinila enxertado com anidrido maleico (EVA-g-MA) e grafeno. O estudo demonstrou que a introdução de EVA-g-MA atuou como compatibilizante eficaz, promovendo uma dispersão homogênea do grafeno na matriz polimérica. Como resultado, observou-se um aumento significativo na resistência à flexão, atribuído à formação de uma rede interpenetrante bem distribuída do grafeno na matriz e à maior adesão interfacial.

De acordo com os dados obtidos é possível constatar que todos os grupos apresentam uma distribuição normal, pois quando o valor p do teste de Shapiro-Wilk apresenta-se maior que 0,05 indica, com confiança de 95%, que a distribuição está normal. Em razão disso, realizou-se uma análise de variância a um fator paramétrica (ANOVA) e a verificação dos pressupostos dessa análise são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Teste da Homogeneidade de Variâncias (Levene).

Propriedade	F	df1	df2	p
Módulo de Elasticidade (Mpa)	1,95	6	42	0,094
Tensão de Flexão (Mpa)	1,49	6	41	0,205

A partir da análise de pressupostos é possível verificar que as amostras atendem ao teste à homogeneidade de variâncias (teste de Levene), ou seja, as amostras apresentaram homogeneidade, pois o valor p para ambos os testes foi maior que 0,05. Portanto para a ANOVA foi utilizado o teste de Fisher (Tabela 6).

Tabela 6: ANOVA a um fator das propriedades medidas.

Propriedade	F	df1	df2	p
Módulo de Elasticidade (Mpa)	2,63	6	42	0,03
Tensão de Flexão (Mpa)	48,36	6	41	< 0,001

Para Post-Hoc de comparações múltiplas foi utilizado o teste de Tukey, que é recomendado para variâncias homogêneas, conforme Tabela 7 e 8, com a finalidade de avaliar se as diferenças observadas são significativas com um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 7: Teste Post-Hoc de Tukey referente ao Módulo de Elasticidade.

p_{tukey}	PELBD/ 0,05rGO	PELBD/ 0,1rGO	PELBD/ 0,2rGO	PELBD/0,05rGO/ 0,05PP-g-MA	PELBD/0,1rGO/ 0,1PP-g-MA	PELBD/0,2rGO/ 0,2PP-g-MA
PELBD	0,815	0,190	0,084	0,039	0,087	0,091
PELBD/0,05rGO	-	0,919	0,741	0,540	0,750	0,760
PELBD/0,1rGO	-	-	1,000	0,992	1,000	1,000
PELBD/0,2rGO	-	-	-	1,000	1,000	1,000
PELBD/0,05rGO/ 0,05PP-g-MA	-	-	-	-	1,000	1,000
PELBD/0,1rGO/ 0,1PP-g-MA	-	-	-	-	-	1,000

Com base nos resultados significativos apontados pela ANOVA a um fator, realizou-se uma análise post-hoc de comparações múltiplas para identificar quais grupos de amostras apresentavam diferenças estatisticamente significativas entre si.

A análise post-hoc de Tukey para o Módulo de Elasticidade revelou que a significância estatística geral, indicada pela ANOVA ($p = 0,03$), foi impulsionada por uma comparação específica. Observou-se que a amostra contendo 0,05% de rGO e 0,05%

de PP-g-MA apresentou um p-valor de 0,039 ao ser comparada com o PELBD puro, indicando um aumento estatisticamente significativo na rigidez do material. Em contrapartida, as demais formulações, embora exibissem um aumento na média do módulo, não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação ao polímero puro. Adicionalmente, ao comparar as diferentes formulações de nanocompósitos entre si, não foram encontradas diferenças significativas para o Módulo de Elasticidade.

Tabela 8: Teste Post-Hoc de Tukey referente a Tensão de Flexão.

p_{tukey}	PELBD/ 0,05rGO	PELBD/ 0,1rGO	PELBD/ 0,2rGO	PELBD/0,05rGO/ 0,05PP-g-MA	PELBD/0,1rGO/ 0,1PP-g-MA	PELBD/0,2rGO/ 0,2PP-g-MA
PELBD	<0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
PELBD/0,05rGO	-	< 0,001	< 0,001	0,195	0,007	0,522
PELBD/0,1rGO	-	-	0,901	0,347	0,989	0,101
PELBD/0,2rGO	-	-	-	0,029	0,485	0,005
PELBD/0,05rGO/ 0,05PP-g-MA	-	-	-	-	0,797	0,995
PELBD/0,1rGO/ 0,1PP-g-MA	-	-	-	-	-	0,398

Para a propriedade de Tensão de Flexão, cujo resultado da ANOVA foi altamente significativo ($p < 0,001$), a análise de Tukey demonstrou um efeito de reforço mais generalizado. Constatou-se que todas as formulações contendo óxido de grafeno reduzido, com ou sem a presença do agente compatibilizante, exibiram uma resistência à flexão estatisticamente superior à do PELBD puro, com p-valores inferiores a 0,001 para todas as comparações. Este resultado evidencia de forma robusta a eficácia do rGO como agente de reforço para esta propriedade mecânica.

A análise aprofundada das comparações entre as formulações dos nanocompósitos para a Tensão de Flexão, contudo, revelou interações mais complexas. Foi observado que o aumento da concentração de rGO de 0,05% para 0,1% e 0,2% (nas amostras não compatibilizadas) resultou em ganhos de resistência estatisticamente significativos. De forma notável, um resultado contraintuitivo emergiu da comparação entre a amostra PELBD/0,2rGO e sua contraparte compatibilizada, PELBD/0,2rGO/0,2PP-g-MA. A amostra não compatibilizada apresentou uma resistência à flexão significativamente

maior ($p = 0,005$), sugerindo que, em concentrações mais elevadas, a presença do compatibilizante PP-g-MA pode não otimizar, ou até mesmo interferir negativamente no mecanismo de reforço para esta propriedade específica, possivelmente devido à formação de aglomerados, o que pode reduzir o ganho mecânico esperado.

5.2.2 Resistência ao Impacto

Ensaio de resistência ao impacto Izod foram realizados sobre as amostras PELBD, PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA, PELBD/0,1rGO/0,1PP-g-MA e PELBD/0,2rGO/0,2PP-g-MA na temperatura de 23 °C (Tabela 9). A partir da realização dos testes, não houve o rompimento de nenhum dos corpos de prova analisados, indicando que a tenacidade do PELBD a temperatura ambiente não foi afetada pela presença do rGO e agente compatibilizante.

Como não houve ruptura nos ensaios a 23 °C, novos testes de impacto foram realizados a -17 °C para avaliar o comportamento do material em condições mais extremas e verificar possíveis mudanças na tenacidade com a redução da temperatura (Tabela 9). Ao analisar os dados, observa-se que houve ruptura, mas os valores permanecem próximos aos do PELBD puro, sugerindo que a presença de rGO e do compatibilizante não influenciou consideravelmente a resistência ao impacto nessa temperatura.

Tabela 9: Resultados de resistência ao impacto Izod.

Amostras	Impacto [J/m ²] à 23°C	Impacto [J/m ²] à 17 °C	Variação (%)
PELBD	NR	12,3 ± 0,5	-
PELBD/0,05rGO	-	12,6 ± 0,05	2,5
PELBD/0,1rGO	-	12,7 ± 0,07	3,8
PELBD/0,2rGO	-	12,6 ± 0,24	2,7
PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA	NR	12,3 ± 0,67	0,4
PELBD/0,1rGO/0,1PP-g-MA	NR	12,7 ± 0,05	3,3
PELBD/0,2rGO/0,2PP-g-MA	NR	12,6 ± 0,25	2,7

NR: Não rompeu

De acordo com a literatura, a adição de grafeno pode não promover melhorias significativas na resistência ao impacto, especialmente em baixas concentrações ou quando a dispersão na matriz polimérica é insuficiente (60). Segundo o estudo de Rafiee

e colaboradores (61) a introdução de nanoplaquetas de grafeno na matriz de polipropileno, nas concentrações de 1%, 3%, 5% e 7% em massa, resultou em melhorias na rigidez e dureza do material, mas não promoveu aumentos significativos na resistência ao impacto, especialmente nas concentrações mais baixas.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Foram realizados estudos morfológicos da superfície de fratura das amostras por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para a amostra de PELBD (Figura 18a), observa-se uma superfície mais lisa, enquanto que na amostra contendo 0,05% de rGO (Figura 18b), é evidenciado um aspecto mais áspero, típico da presença de nanopartículas (62). A presença de vazios é indicativo da predominância de partículas aglomeradas, as quais foram arrancadas em razão da fratura criogênica, além de fissuras na interface com a matriz (63). A presença de pequenos vazios (*Voids*) indicados na figura PELBD/0,05rGO (Figura 18b) evidencia também que a presença de partículas aglomeradas que foram arrancadas.

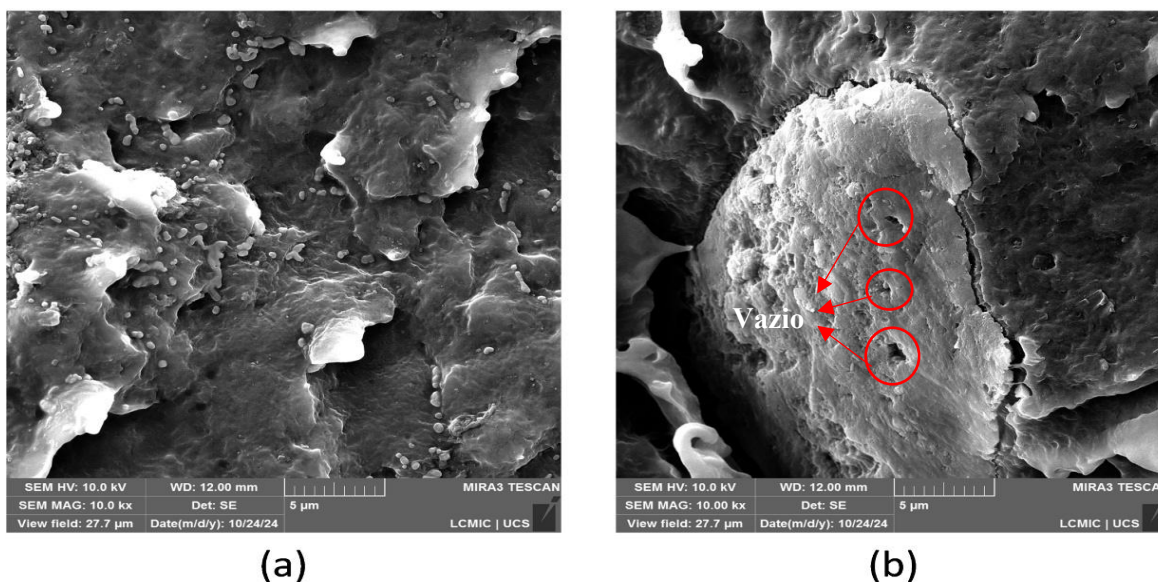


Figura 18. Micrografias de MEV para os compósitos de: (a) PELBD, (b) PELBD/0,05rGO.

Com relação a presença do agente compatibilizante visualiza-se na Figura 19b uma diminuição no tamanho das partículas arrancadas quando comparadas as amostras contendo 0,05% de rGO (Figuras 19a). Este comportamento pode ser atribuído à interação entre o rGO e o PP-g-MA, o que favorece uma distribuição mais homogênea do rGO ao longo da matriz de PELBD, (8,64). O uso de agentes compatibilizantes, como o PP-g-MA, tem demonstrado melhorar a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica,

contribuindo para uma maior estabilidade e propriedades mecânicas aprimoradas dos compósitos (8,45).

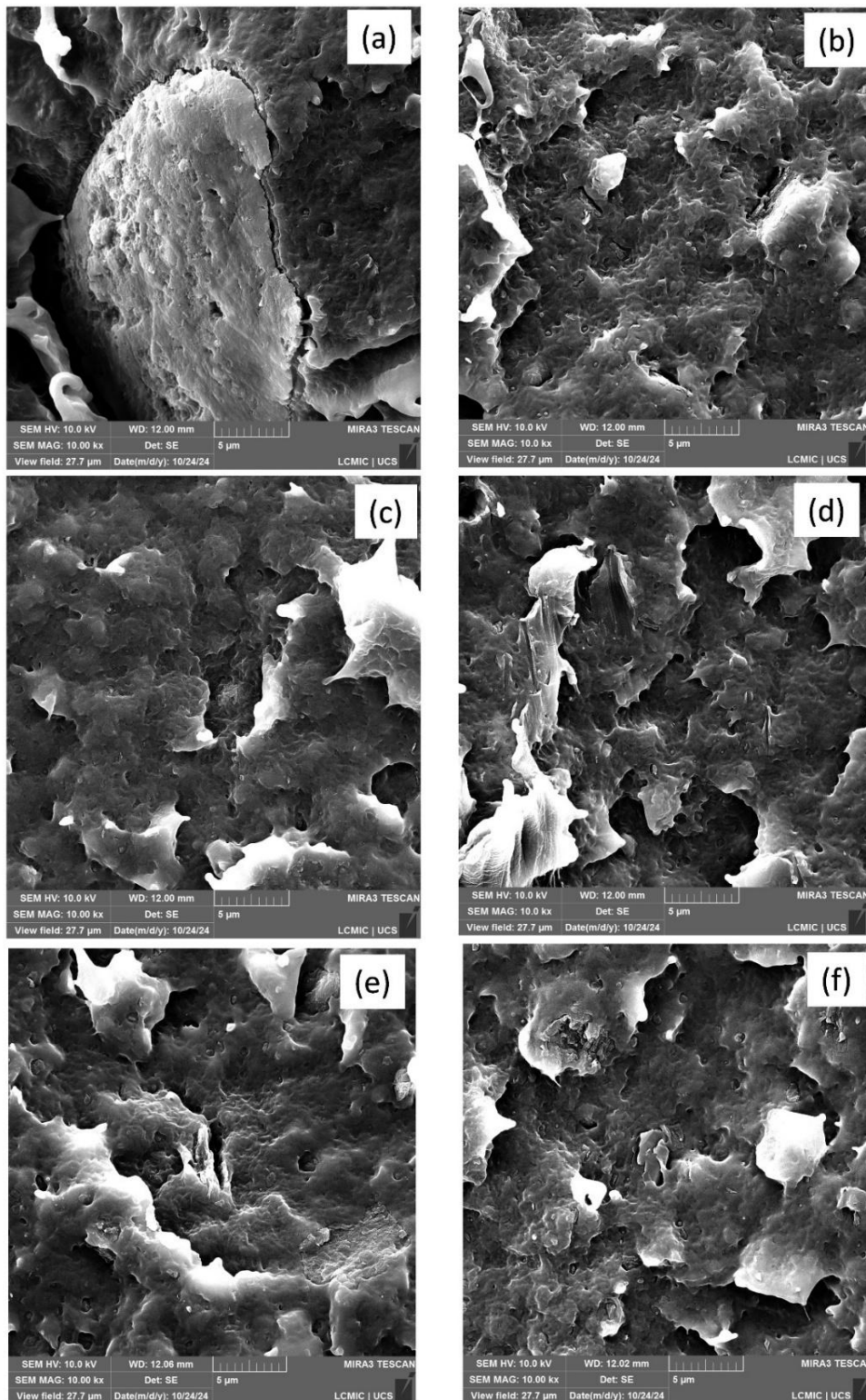


Figura 19. Micrografias de MEV para os compósitos de: (a) PELBD/0,05rGO, (b) PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA, (c) PELBD/0,1rGO, (d) PELBD/0,1rGO/0,1PP-g-MA, (e) PELBD/0,2rGO, (f) PELBD/0,2rGO/0,2PP-g-MA.

Contudo, este efeito não é visualizado para as amostras compatibilizadas contendo maiores concentrações de rGO (0,1 e 0,2%), uma vez que a superfície de fratura se mostra similar (Figura 19c-f). Tais resultados podem ser explicados pelo fato de que, em concentrações mais elevadas, o rGO tende a formar aglomerados, dificultando sua dispersão uniforme mesmo na presença de compatibilizantes. Conforme destacado por Hari *et al* (61), acima de um certo limite, o aumento na carga de nanopartículas pode levar à formação de domínios segregados que atuam como pontos de falha, ao invés de reforço.

Estas observações corroboram os resultados obtidos nas análises mecânicas, nas quais não foram identificados incrementos significativos na resistência à flexão e no módulo elástico com a adição de maiores concentrações de agente compatibilizante.

5.2.4 Propriedades Térmicas

Os resultados referentes às análises termogravimétricas (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PELBD e de seus nanocompósitos podem ser visualizadas na Tabela 10. Para todas as amostras foram observados valores superiores de $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e DTG quando comparadas ao PELBD puro, em virtude da incorporação de rGO e agente compatibilizante, indicando uma melhoria na estabilidade térmica. Contudo, a amostra contendo a menor concentração de rGO (0,05%), apresentou a maior estabilidade térmica, independente da presença do agente compatibilizante. Este aumento pode ser atribuído ao rGO, que ao atuar como uma barreira física reduz a liberação de voláteis decompostos e produtos de degradação durante a pirólise, aumentando a carbonização da matriz polimérica. A alta condutividade térmica do grafeno também pode estar atuando como um dissipador de calor eficiente, dispersando o calor externo de forma mais uniforme e eficiente, evitando o seu acúmulo e reduzindo a degradação térmica da amostra (31).

Liu e coautores observaram que a presença de nanoplaquetas de grafeno em compósitos de polietileno de alta densidade, na concentração de 5,52% em volume aumentou a temperatura inicial de degradação de 440,77 °C (PEAD puro) para 456 °C, enquanto que a temperatura de máxima taxa de degradação aumentou de 478 °C para 487 °C. Esse aumento na estabilidade térmica é atribuído ao efeito de barreira das nanoplaquetas, que dificultam a difusão de gases de decomposição e retardam a degradação térmica do polímero.

Tabela 10: Resultados de estabilidade térmica do PELBD e de seus nanocompósitos.

Amostras	TGA (°C)			DSC			
	T _{10%}	T _{50%}	DTG	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	X _c (%)
PELBD	434	473	483	112	128	138	47,1
PELBD/0,05rGO	456	489	496	115	129	140	47,8
PELBD/0,1rGO	455	487	493	115	129	140	47,8
PELBD/0,2rGO	452	486	494	116	128	139	47,5
PELBD/0,1rGO/0,1PP-g-MA	446	483	494	-	-	-	-
PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA	460	492	499	-	-	-	-
PELBD/0,2rGO/0,2PP-g-MA	451	484	495	116	128	141	48,2

Liang e colaboradores (65) analisaram compósitos de polipropileno (PP) reforçados com GNPs de diferentes tamanhos. Os resultados indicaram que a estabilidade térmica dos compósitos aumentou com o aumento da fração mássica e do tamanho lateral das nanoplaquetas de grafeno. A temperatura de início de decomposição aumentou com o aumento do tamanho lateral das GNPs, sugerindo que nanoplaquetas maiores proporcionam uma barreira mais eficaz contra a degradação térmica.

A adição das partículas de rGO, independente da concentração utilizada, não promoveram alterações nas temperaturas de fusão (T_m) e no teor de cristalinidade (X_c) dos nanocompósitos (Tabela 10). Com relação a temperatura de cristalização (T_c), todas as amostras testadas apresentaram um aumento de 3 a 4 °C em relação ao PELBD puro, evidenciando que o rGO atuou como núcleos de cristalização na matriz polimérica (32). Pavoski e coautores (23) observaram o mesmo comportamento com a adição de maiores teores (3-5%) de óxido de grafite e óxido de grafite reduzido preparados via polimerização *in situ*. De acordo com Daniel e coautores (45), a introdução de grafeno e seus derivados em matrizes poliméricas podem melhorar a organização estrutural, resultando em aumentos nas temperaturas de fusão e cristalização.

A amostra contendo 0,2% de rGO juntamente com 0,2% de PP-g-MA evidencia uma leve tendência de aumento no teor de cristalinidade. De acordo com Azisli e colaboradores (4) a adição de rGO na presença do agente compatibilizante também levou

a um aumento na temperatura de cristalização atribuída a uma nucleação mais eficaz. Esse aumento no grau de cristalinidade pode ser atribuído à melhor dispersão do rGO na matriz polimérica, promovendo uma estrutura mais ordenada e facilitando a formação de cristais (8). Esse aumento na dispersão é alcançado em razão da presença do PP-g-MA que promove uma maior interação entre o rGO e a matriz de PELBD.

5.2.5 Propriedades Reológicas

As curvas de viscosidade complexa (η^*) e do módulo de armazenamento (G') para o PELBD e seus nanocompósitos, analisados em função da frequência angular, são apresentadas nas Figuras 20 e 21, respectivamente. A viscosidade complexa diminui com o aumento da frequência, evidenciando uma transição de comportamento predominantemente viscoso em baixas frequências para um comportamento mais elástico em altas frequências. Esse fenômeno, amplamente documentado na literatura, está associado à reorganização molecular e ao relaxamento das cadeias poliméricas (66).

A adição de rGO promoveu aumentos na viscosidade complexa, independente da concentração aplicada, possivelmente devido à restrição dos movimentos das cadeias poliméricas em razão da forte interação interfacial com as nanopartículas de grafeno (67). De acordo com (66,67), os autores usam simulações de dinâmica molecular para investigar como as nanopartículas esféricas influenciam essas propriedades reológicas, incluindo a viscosidade complexa. Eles observam como a viscosidade muda com diferentes frequências de deformação e diferentes interações entre o polímero e as nanopartículas.

A compatibilização com PP-g-MA resultou em uma leve diminuição da viscosidade complexa apenas para amostra contendo 0,05% de rGO (PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA), evidenciando que em menores concentrações, a presença da nanopartícula não altera o comportamento do PELBD quando no estado fundido e conseqüentemente a sua processabilidade. Esse efeito é reforçado pelo comportamento pseudoplástico pronunciado, caracterizado pela redução da viscosidade sob cisalhamento, fenômeno típico de sistemas poliméricos reforçados com nanopartículas. Em altas frequências, as interações entre as cadeias poliméricas e as nanopartículas reduzem, facilitando o fluxo do material (68,69).

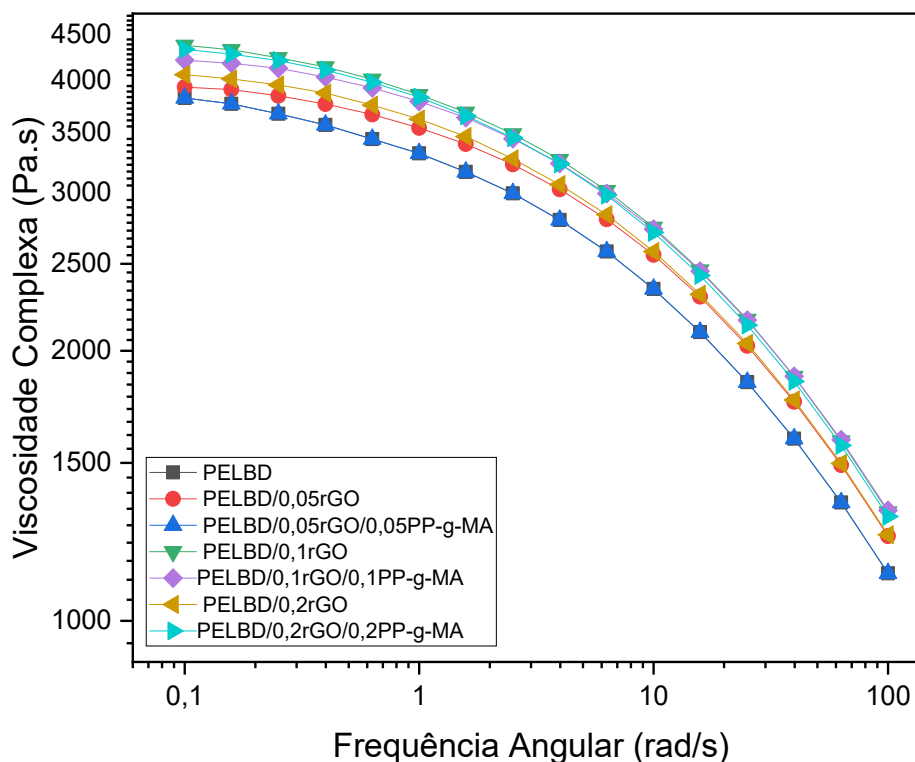


Figura 20. Viscosidade Complexa do PELBD e de seus nanocompósitos a 160 °C.

Com relação ao módulo de armazenamento (Figura 21), observa-se um aumento a partir da elevação da frequência angular, sendo um comportamento típico de materiais poliméricos viscoelásticos, conforme descrito por Ferry (1980). Esse fenômeno ocorre devido à redução da mobilidade molecular em frequências mais elevadas, resultando em um material com maior rigidez. Embora as curvas das diferentes composições estejam muito similares, pequenas variações podem ser identificadas, sugerindo que a incorporação de óxido de grafeno reduzido (rGO) e polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MA) influenciaram, ainda que de forma sutil, o módulo de armazenamento.

A inserção da ampliação no gráfico do módulo de armazenamento (Figura 21) destaca pequenas diferenças entre as amostras evidenciando, conforme apontado por Dasari e colaboradores (70), que a presença de nanoestruturas de carbono pode contribuir para o aumento da rigidez de materiais poliméricos devido ao seu efeito de reforço e à formação de redes estruturais dentro da matriz. Além disso, a literatura aponta que a presença do agente compatibilizante promove à formação de interações química, como

ligações de hidrogênio e forças de van der Waals, que se tornam mais relevantes à medida que a mobilidade da matriz diminui (72).

De maneira geral, os resultados indicam que a adição de rGO e PP-g-MA tem um efeito moderado na rigidez do material, sem provocar mudanças drásticas em seu comportamento viscoelástico global. O aumento do módulo de armazenamento com a frequência é esperado para polímeros viscoelásticos, já que a restrição progressiva da mobilidade molecular leva a uma resposta mecânica mais rígida (73,74).

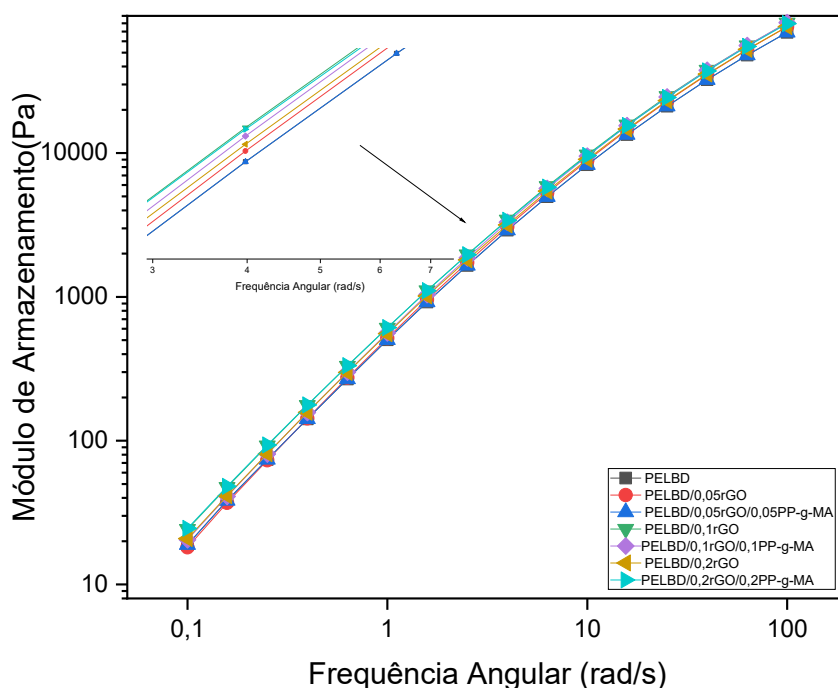


Figura 21. Módulo de armazenamento do PELBD e de seus nanocompósitos a 160 °C.

A partir dos resultados obtidos nesta primeira etapa evidenciou-se que o melhor desempenho foi alcançado para a amostra contendo menor concentração de rGO na presença do agente compatibilizante (PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA), sendo observado o melhor equilíbrio entre rigidez, estabilidade térmica e dispersão das nanopartículas, sem comprometer a processabilidade e a tenacidade do material. Na etapa 2, partiu-se para a produção de peças pelo processo de rotomoldagem, das quais foram obtidos corpos de prova para avaliação das propriedades mecânicas, morfológicas e dinâmico-mecânicas.

5.3 Nanocompósitos de PELBD- Etapa 2

5.3.1 Resistência ao Impacto por Queda de Dardo

A Tabela 11 apresenta os resultados dos ensaios de resistência ao impacto por queda de dardo, conduzidos a -40 °C. Para o PELBD-R observa-se fratura frágil, já a

partir da menor altura testada (1,0 m), sendo observada uma energia de 20 J/mm. Na Figura 22 é possível visualizar as placas após a realização dos testes, em que a predominância de falhas frágeis evidencia uma baixa tenacidade nessas condições.

Tabela 11: Resultado do ensaio de resistência ao impacto por queda de dardo.

Placas	Espessura (mm)	Altura (m)	Energia (J/mm)	Status
PELBD-R				
1	3.1	1,25	24.2	fratura frágil
2	3	1,20	24.0	fratura frágil
3	3.3	1,10	20.0	fratura frágil
4	3	1,00	20.0	fratura frágil
PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA-R				
1	3.2	1,05	20,0	não fratura
2	3	1,25	25.0	fratura dúctil
3	3.1	1,35	26.1	fratura dúctil
4	3.1	1,40	27.1	fratura dúctil

Para a amostra PELBD/0,05%rGO/0,05%PP-g-MA-R visualiza-se um desempenho superior, uma vez que a queda a partir de uma altura de 1,05 m cuja energia gerada foi de 20 J/mm, não houve fratura da placa. Além disso, mesmo na maior altura testada (1,4 m) com energia resultante de 27,1 J/mm visualizou-se apenas fratura dúctil, conforme pode ser visualizada na Figura 23.



Figura 22. Corpos de prova do PELBD-R após o ensaio de resistência ao Impacto por Queda de Dardo.

Sendo assim, a presença do rGO em conjunto com o PP-g-MA promoveu aumento na tenacidade ao impacto do PELBD, possibilitando maior capacidade de absorção de energia antes da falha. Contudo, em razão do limitado número de amostras para este ensaio não foi possível visualizar o ponto de transição entre fratura frágil e fratura dúctil para o PELBD-R e para o PELBD/0,05%rGO/0,05%PP-g-MA-R na temperatura de -40 °C.



Figura 23. Corpos de prova do PELBD/0,05%rGO/0,05%PP-g-MA-R após o ensaio de resistência ao Impacto por Queda de Dardo.

Ao avaliar a resistência ao impacto por queda de dardo de peças de PEAD rotomoldadas, em diferentes temperaturas, Ren e colaboradores (75) observaram que nas temperaturas de -40 e -30 °C, com energia resultante de 1 J/mm, ocorreu fratura do tipo frágil das peças, enquanto que em temperaturas superiores de -20 e 25 °C foi observada fratura dúctil, com energia resultante de 29 J/mm. Neste caso, os autores identificaram uma transição frágil-dúctil entre as temperaturas de -30 e -20°C.

A Figura 24 mostra as imagens de MEV da superfície de ambas as amostras, e em razão da fratura criogênica, a fratura mostra-se do tipo frágil. No entanto, para amostra contendo rGO e PP-g-MA visualiza-se a presença de estruturas fibrosas nas bordas, indicando uma tendência de maior absorção de energia antes da ruptura. Estas observações corroboram com os resultados visualizados nos testes de resistência ao impacto por queda de dardo.

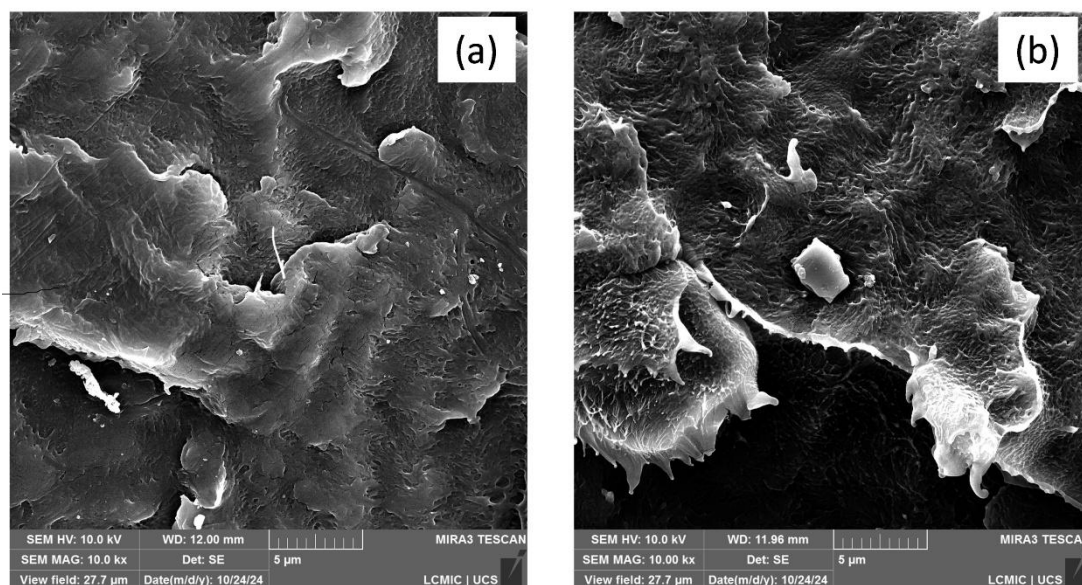


Figura 24. Micrografias de MEV dos corpos de prova preparados por rotomoldagem: (a) PELBD-R, (b) PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA-R.

5.3.2 Propriedades Dinâmico Mecânicas- DMA

A Figura 25 apresenta a variação do módulo de armazenamento (MPa) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para as duas amostras obtidas a partir do processo de rotomoldagem (PELBD-R e PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA-R). Ambas exibem uma redução do módulo de armazenamento à medida que a temperatura aumenta, um comportamento esperado para polímeros, já que o aquecimento promove maior mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo a rigidez do material (76).

No entanto, a adição de 0,05% de rGO e 0,05% de PP-g-MA resulta em um módulo de armazenamento superior ao do PELBD-R em temperaturas mais baixas, sugerindo um efeito de reforço estrutural proporcionado pela nanopartícula que restringe a movimentação das cadeias poliméricas, aumentando a rigidez do material (56,77).

Além disso, a presença do PP-g-MA, ao atuar de forma eficiente como agente compatibilizante, favorece a dispersão do rGO promovendo a sua interação com o PELBD-R, conforme visualizado nas imagens de MEV (78). Esse comportamento é consistente com estudos anteriores (79), que demonstraram que o uso de PP-g-MA em nanocompósitos de poliolefinas com grafeno melhora significativamente a dispersão das nanopartículas. Da mesma forma Kothari *et al*, (80) observaram que a incorporação de PP-g-MA promove uma interface mais compatível entre a matriz polimérica e o nanofiller, resultando em melhor distribuição e propriedades mecânicas superiores.

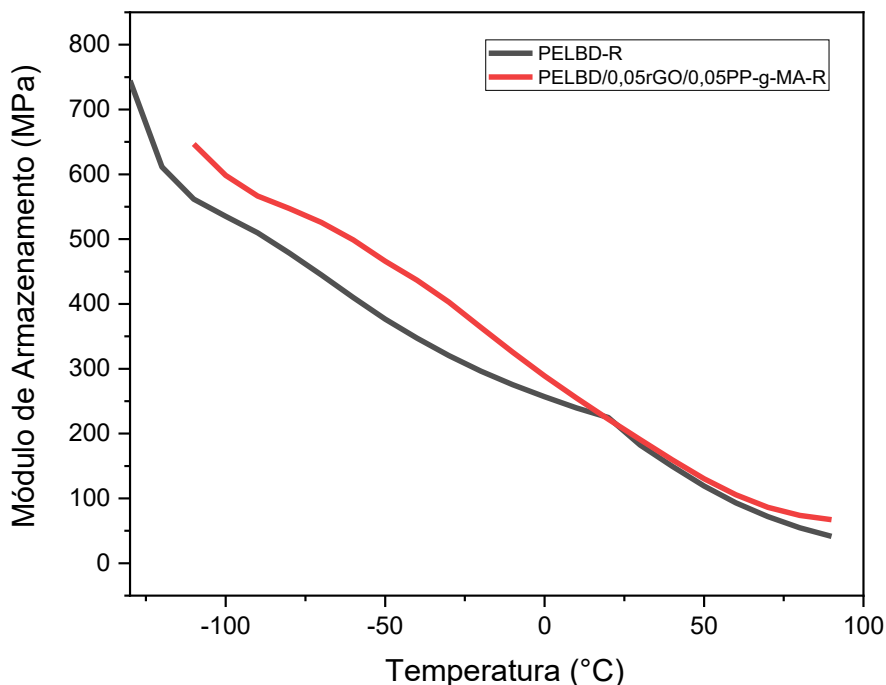


Figura 25. Módulo de armazenamento em função da temperatura.

Em temperaturas acima de 50 °C, a diferença entre os módulos de armazenamento de ambas as amostras diminui, indicando que o efeito de reforço do rGO e do PP-g-MA é mais evidente em temperaturas mais baixas. Esse comportamento sugere que, em temperaturas elevadas, a matriz polimérica passa a dominar as propriedades do material, reduzindo a influência dos aditivos no módulo de armazenamento (81).

O gráfico da Figura 26 mostra a variação do módulo de perda em função da temperatura, revelando que os valores são mais elevados em temperaturas mais baixas e diminuem gradativamente à medida que a temperatura aumenta. Esse comportamento é esperado, uma vez que o módulo de perda está associado à dissipação de energia mecânica e reflete transições moleculares importantes, como a transição vítrea (T_g).

Em temperaturas mais baixas (-130 °C a -50 °C), a amostra contendo rGO e PP-g-MA apresenta um módulo de perda menor em comparação ao PELBD puro, o que sugere que a adição de rGO restringe o movimento das cadeias poliméricas, reduzindo a dissipação de energia. Já em torno de 50 °C, ambas as amostras exibem um pico no módulo de perda, indicando uma possível transição molecular. No entanto, os valores próximos entre as duas formulações sugerem que, nessa faixa de temperatura, os efeitos da incorporação de rGO e PP-g-MA são menos expressivos.

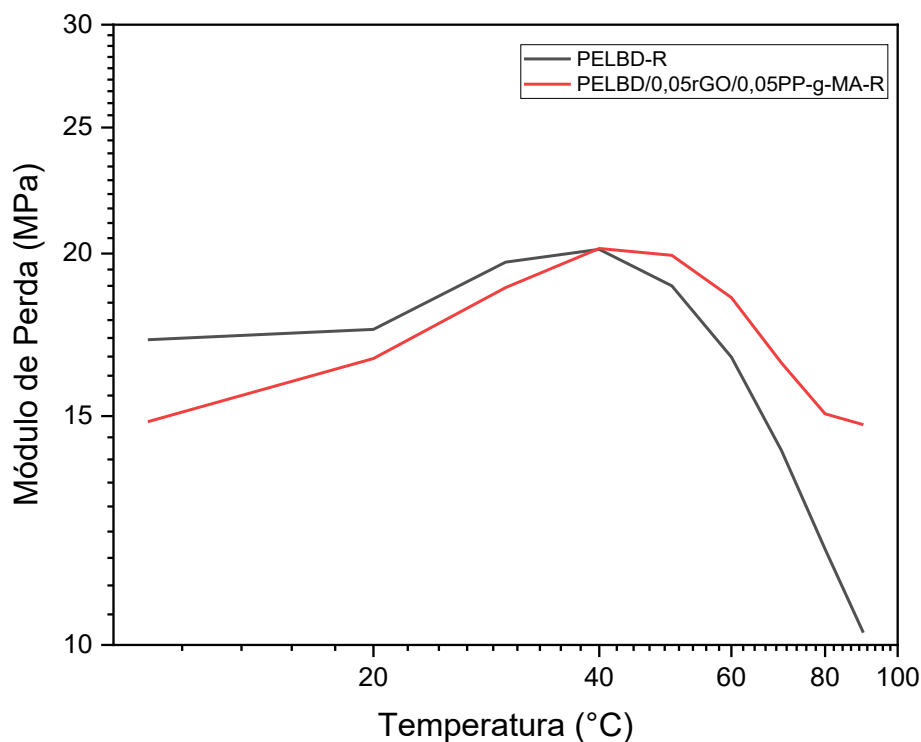


Figura 26. Módulo de Perda em função da temperatura.

A redução do módulo de perda em temperaturas mais baixas também indica que a presença de rGO e PP-g-MA diminui a histerese mecânica e proporciona maior estabilidade estrutural ao material. Estudos demonstram que o rGO atua como barreira física, limitando a mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, reduzindo a dissipação de energia mecânica (76).

O módulo de perda mede a dissipação de energia resultante do atrito interno das cadeias poliméricas. Materiais com menor módulo de perda apresentam menor amortecimento, enquanto valores mais elevados indicam maior absorção de energia mecânica. Assim, a menor dissipação observada na amostra contendo rGO e PP-g-MA sugere que esses aditivos conferem ao material um comportamento mais elástico e menos viscoso, o que pode ser vantajoso em aplicações que demandam maior resistência mecânica e menor fadiga estrutural (81).

Os resultados indicam que a incorporação de 0,05% de rGO e 0,05% de PP-g-MA reduz o módulo de perda em temperaturas mais baixas, reforçando a estrutura do material e minimizando a dissipação de energia. Em temperaturas mais elevadas, os valores do módulo de perda se tornam semelhantes entre as amostras, sugerindo que, nesse intervalo, as propriedades da matriz polimérica passam a dominar o comportamento mecânico.

Assim, o uso de nanocargas como o rGO se destaca como uma estratégia eficaz para aprimorar a resistência mecânica e a estabilidade térmica do PELBD (81).

Em virtude da limitação do equipamento, não foi possível realizar a análise em temperaturas inferiores a -120 °C, o que seria necessário para medir a transição vítrea (Tg) do PELBD.

5.3.3 Resistência à Flexão dos nanocompósitos rotomoldados

As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados de resistência à flexão das amostras rotomoldadas, referente ao módulo de elasticidade e a tensão de flexão, respectivamente. A adição de 0,05% de rGO e 0,05% de PP-g-MA ao PELBD-R aumentou a tensão de flexão em 13% e o módulo de elasticidade em 20,5%, indicando maior rigidez e menor deformação sob carga. O PELBD puro apresentou alta variabilidade nos resultados, enquanto que para a amostra modificada menor variação foi observada, sugerindo maior homogeneidade estrutural do compósito.

Tabela 12: Resultado do Módulo de Elasticidade à Flexão dos nanocompósitos rotomoldados

Módulo de Elasticidade [MPa]	Média	Variação em Relação ao PELBD	p de Shapiro- Wilk
PELBD-R	485,0 ± 124	-	0,139
PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA-R	585,9 ± 94	20,5	0,384

Tabela 13: Resultado da Tensão de Flexão dos nanocompósitos rotomoldados

Tensão de Flexão [MPa]	Média	Variação em Relação ao PELBD	p de Shapiro- Wilk
PELBD-R	17,1 ± 1,8	-	0,334
PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA-R	585,9 ± 94	13,0	0,426

Para a avaliação estatística dos corpos de prova obtidos por rotomoldagem, foi aplicado o Teste t para Amostras Independentes, a fim de comparar as médias do PELBD

puro (PELBD-R) e do nanocompósito (PELBD/0,05rGO/0,05PP-g-MA-R), sendo apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Teste t para amostras independentes dos nanocompósitos rotomoldados.

Propriedade	t	df	p
Módulo de Elasticidade [MPa]	-1,431	8	0,190
Tensão de Flexão [Mpa]	-2,222	8	0,057

A aplicação do Teste t para o Módulo de Elasticidade não revelou diferença estatisticamente significativa entre as médias dos dois grupos ($t(8) = -1,431$; $p = 0,190$). Embora os resultados descritivos tenham apontado um aumento percentual na rigidez do nanocompósito, a alta variabilidade dos dados, especialmente no grupo de controle, impediu a confirmação desta diferença com 95% de confiança. Desta forma, não se pode rejeitar a hipótese nula de que as médias dos grupos são iguais para esta propriedade.

No que tange à Tensão de Flexão, o resultado do Teste t foi de $p = 0,057$ ($t(8) = -2,222$). Este valor, embora pouco superior ao limiar de 0,05, é considerado como estatisticamente insignificante. A análise sugere a variabilidade inerente ao processo ou ao tamanho da amostra analisada não permitindo concluir uma correlação entre a adição do grafeno e as propriedades (82).

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho evidenciou que a incorporação de óxido de grafeno reduzido (rGO) à matriz de Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) promoveu melhorias nas propriedades finais dos nanocompósitos obtidos.

O aumento da concentração do rGO promoveu pequenos aumentos na resistência a flexão, módulo elástico e resistência ao impacto na temperatura de -17°C e na viscosidade complexa. Com relação a estabilidade térmica, não houve diferenças tanto nas temperaturas iniciais e finais de degradação quanto na temperatura máxima de degradação. Da mesma forma, não foi observado incrementos na temperatura de cristalização, fusão e teor de cristalinidade.

Contudo, a adição do agente compatibilizante promoveu uma maior interação do rGO com a matriz do PELBD, principalmente para a amostra preparada com a menor concentração de rGO (0,05%). De acordo com as imagens de MEV, uma dispersão mais homogênea foi observada, o que acarretou em incrementos na resistência a flexão e na estabilidade térmica da matriz polimérica.

Com relação as propriedades reológicas, tanto o uso do rGO quanto do PP-g-MA não promoveram efeitos significativos, indicando que o uso destes aditivos não interfere na processabilidade do PELBD.

Os resultados obtidos a partir das peças rotomoldadas, principalmente aqueles relacionados a resistência ao impacto pela queda de dardo, evidenciaram aumento na tenacidade pela presença do rGO e PP-g-MA, o que reduziu a ocorrência de falhas frágeis, melhorando a distribuição das tensões mecânicas dentro da estrutura polimérica. Este aumento na tenacidade foi corroborado pelas imagens de MEV, pela presença de bordas mais fibrosas.

Sendo assim, os resultados apresentados evidenciam a viabilidade do rGO como aditivo funcional, na presença do agente compatibilizante, mesmo em concentrações inferiores a 0,1%, no desenvolvimento de compósitos poliméricos de alto desempenho. Isso possibilita a aplicação na indústria de rotomoldagem para a produção de peças nos setores automotivo, sujeitos a esforços mecânicos severos e baixas temperaturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Islabão, G. I. de. Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molar (PEUAPM) com Polietileno Linear de Média Densidade (PELMD) para Rotomoldagem. 2005. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2005**.
2. López Gonzalez-Núñez, G. R., Vázquez-Fletes, C. R., Ortega-Gudiño, P., Vázquez-Lepe, O. M., Rodrigue, D., & González-Núñez, R. Rotational molding of compatibilized PA6/LLDPE blends. *Polymer Engineering & Science*, **2021**, 61, 1007.
3. Somberg, J., Gonçalves, G., Sánchez, M. S., & Emami, N. Chemically expanded graphite-based ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites with enhanced mechanical properties. *Materials & Design*, **2022**, 224, 111304.
4. de Oliveira Aguiar, V., Pita, V. J. R. R., Marques, M. D. F. V., Soares, I. T., Ferreira, E. M., Oliveira, M. S., & Monteiro, S. N. (2021). Ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites reinforced with novel surface chemically modified sonic-exfoliated graphene. *Journal of Materials Research and Technology*, **2021**, 11, 1932.
5. Sanes, J., Sánchez, C., Pamies, R., Avilés, M. D., & Bermúdez, M. D. Extrusion of polymer nanocomposites with graphene and graphene derivative nanofillers: An overview of recent developments. *Materials*, **2020**, 13, 549.
6. Bilisik, K., & Akter, M. Graphene nanocomposites: A review on processes, properties, and applications. *Journal of Industrial Textiles*, **2022**, 51, 3718.
7. Saravanan, N.; Rajasekar, R.; Mahalakshmi, S.; Sathishkumar, T. P.; Sasikumar, K. S. K.; Sahoo, S. Graphene and modified graphene-based polymer nanocomposites—a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **2014**, 12, 1158.
8. Zhan, D., Ni, Z., Chen, W., Sun, L., Luo, Z., Lai, L., et al. Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide. *Carbon*, **2011**, 49, 1362.
9. Kim, H., Abdala, A. A., & Macosko, C. W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, **2010**, 43, 6515.
10. Mhike, W., Focke, W. W., & Asante, J. K. O. Rotomolded antistatic and flame-retarded graphite nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **2018**, 31, 535.
11. Faria, G. S., Lima, A. M., Brandão, L. P., Costa, A. P. D., Nardecchia, S., Ribeiro, A. A., & Pinheiro, W. A. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. *Matéria (Rio de Janeiro)*, **2017**, 22, 11918.
12. Rasselet, D., Caro-Bretelle, A. S., Taguet, A., & Lopez-Cuesta, J.-M. Reactive compatibilization of PLA/PA11 blends and their application in additive manufacturing. *Materials*, **2019**, 12, 485.

13. Natarajan, S.; Rathanasamy, R.; Palaniappan, S. K.; Velayudham, S.; Subburamamurthy, H. B.; Pal, K. Comparison of MA-g-PP effectiveness through mechanical performance of functionalised graphene reinforced polypropylene. *Polímeros*, **2020**, 30, e2020035
14. Fiori, A. P. S. de M.; Gaboraba, V. P.; Praxedes, A. P. P.; Nunes, M. R. de S.; Balliano, T. L.; Silva, R. C. da; Ribeiro, A. S. Preparation and characterization of polymer nanocomposites based on chitosan and clay minerals. *Polímeros*, **2014**, 24, 628.
15. Pelegrini, K., Maraschin, T. G., Brandalise, R. N., & Piazza, D. Study of the degradation and recyclability of polyethylene and polypropylene present in the marine environment. *Journal of Applied Polymer Science*, **2019**, 136, 48215.
16. de Araujo, C. R., & Sampaio, M. S. Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com fibra de coco. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, **2020**, 6, 0688.
17. Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., & Lee, J. H. Effect of functionalized graphene on the physical properties of linear low density polyethylene nanocomposites. *Polymer Testing*, **2012**, 31, 31.
18. Coutinho, F., Mello, I. L., & Santa Maria, L. C. D. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, **2003**, 13, 01.
19. Pladis, P., & Kiparissides, C. 110th anniversary: nonideal mixing phenomena in high-pressure low-density polyethylene autoclaves: prediction of variable initiator efficiency and ethylene decomposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2019**, 58, 13093.
20. Marques, J. D. P. Incorporação de óxido de grafeno e sua influência no comportamento mecânico de compósito de matriz cimentícia. *Revista Tecnologia e Sociedade*, **2022**, 18, 275.
21. Li, D.; Zhou, L.; Wang, X.; He, L.; Yang, X. Effect of crystallinity of polyethylene with different densities on breakdown strength and conductance property. *Materials*, **2019**, 12, 1746.
22. Montanari, G. C., Laurent, C., Teyssedre, G., Campus, A., & Nilsson, U. H. From LDPE to XLPE: investigating the change of electrical properties. Part I. Space charge, conduction and lifetime. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **2005**, 12, 438.
23. apčík, L., Vašina, M., Lapčíková, B., Staněk, M., Ovsík, M., & Murtaja, Y. Study of the material engineering properties of high-density poly(ethylene)/perlite nanocomposite materials. *Nanotechnology Reviews*, **2020**, 9, 1491.
24. Sharma, N., & Liu, Y. A. 110th anniversary: an effective methodology for kinetic parameter estimation for modeling commercial polyolefin processes from plant data using efficient simulation software tools. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2019**, 58, 14209.

25. Oliveira, C. F. D. P. Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno. 2015. Tese de Doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2015**.
26. Irwanto, D.; Pidhatika, B.; Nurhajati, D. W.; Harjanto, S. Mechanical properties and crystallinity of linear lowdensity polyethylene based biocomposite film. *Majalah Kulit Karet dan Plastik*, **2020**, 35, 93.
27. Lamparelli, E. P., Marino, M., Szychlinska, M. A., Della Rocca, N., Ciardulli, M. C., Scala, P., & Santoro, A. The other side of plastics: Bioplastic-based nanoparticles for drug delivery systems in the brain. *Pharmaceutics*, **2023**, 15, 2549.
28. Comisso, T. B.; Lima, C. A. S. de; Carvalho, B. D. M. Estudo experimental do processo de rotomoldagem de PELBD: efeitos sobre a morfologia e estabilidade dimensional. *Polímeros*, **2013**, 23, 97.
29. Oliveira, M. J.; Cramez, M. C.; Crawford, R. J. Structure-properties relationships in rotationally moulded polyethylene. *Journal of Materials Science*, **1996**, 31, 2227.
30. ROTOLINE. Rototur Brasil 2024: Inovação na rotomoldagem com Rotoline. Chapecó: Rotoline, **2024**. Disponível em: <https://www.rotoline.com/br/blog/rototur-brasil-2024/>. Acesso em: 13 Fevereiro. 2025.
31. Ogila, K. O.; Shao, M.; Yang, W.; Tan, J. J. E. P. L. Rotational molding: A review of the models and materials. *Express Polymer Letters*, **2017**, 11, 778.
32. Ortega, Z.; Suárez, L.; Kelly-Walley, J.; Hanna, P. R.; McCourt, M.; Millar, B. Use of pressure in rotational molding to reduce cycle times: Comparison of the thermomechanical behavior of rotomolded reed/polyethylene composites. *Journal of Composites Science*, **2024**, 8, 17.
33. Masson, T. J.; Belino, W. V. L. Estudo das propriedades termomecânicas de nanocompósitos híbridos. *Brazilian Journal of Development*, **2021**, 7, 42618.
34. Bilisik, K.; Akter, M. Graphene nanoplatelets/epoxy nanocomposites: a review on functionalization, characterization techniques, properties, and applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **2022**, 41, 99.
35. Trivedi, D. N., & Rachchh, N. V. Graphene and its application in thermoplastic polymers as nano-filler—A review. *Polymer*, **2022**, 240, 124486.
36. Yang, G.; Li, L.; Lee, W. B.; Ng, M. C. Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and Technology of Advanced Materials*, **2018**, 19, 613.
37. Tiwari, S. K.; Sahoo, S.; Wang, N.; Huczko, A. Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **2020**, 5, 10.

38. Oliveira, A. F.; Pereira, A. C.; Bettio, G. B.; Tarley, C. T. Síntese, estudo e caracterização estrutural da redução térmica e com hidrazina do óxido de grafeno por espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho. *Revista Virtual de Química*, **2019**, 11, 866.
39. Idowu, A.; Boesl, B.; Agarwal, A. 3D graphene foam-reinforced polymer composites – A review. *Carbon*, **2018**, 135, 52.
40. Mehl, H.; Matos, C. F.; Neiva, E. G.; Domingues, S. H.; Zarbin, A. J. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Química Nova*, **2014**, 37, 1639.
41. Labarca, M.; Bejarano, N.; Eichler, M. L. Chemistry and philosophy: towards a fruitful collaboration. *Química Nova*, **2013**, 36, 1256.
42. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, **2004**, 27, 798.
43. Silva, D. D. D.; Santos, W. F. D.; Pezzin, S. H. Epoxy resin nanocomposites with reinforcements produced from natural graphite. *Matéria (Rio de Janeiro)*, **2013**, 18, 1216.
44. de Oliveira Santiago, T.; da Silva Oliveira, D.; Diniz, B. L.; da Silva, I. C.; Farias, C. T. T.; Cavalcanti, L. A. P. Avaliação das propriedades mecânicas de um nanocompósito polimérico de óxido de grafeno. *Revista Foco*, **2024**, 17, 6868.
45. Niyobuhungiro, D.; Hong, L. Graphene polymer composites: Art of review on fabrication method, properties, and future perspectives. *Advances in Science and Technology. Research Journal*, **2021**, 15, 37.
46. Oliveira, C. I. R. D.; Almeida, V. P. D.; Rocha, M. C. G.; Assis, J. T. D. Evaluation of the effect of compatibilizing agent (PP-g-MA) on PP/Thermoplastic starch blends. *Matéria (Rio de Janeiro)*, **2019**, 24, e12436.
47. Paz, R. A. D.; Leite, A. M. D.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. D.; Pessan, L. A.; Passador, F. R. Propriedades mecânicas e reológicas de nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica nacional. *Polímeros*, **2013**, 23, 682.
48. Oja, P. K.; Nanosiliko, A. Nanosilica-reinforced polymer composites. *Materials in Technologies*, **2013**, 47, 285.
49. Jin-hua, T.; Guo-qin, L.; Huang, C.; Lin-jian, S. Mechanical properties and thermal behaviour of LLDPE/MWNTs nanocomposites. *Materials Research*, **2012**, 15, 1050.
50. Mhike, W., Focke, W. W., & Asante, J. K. O. Rotomolded antistatic and flame-retarded graphite nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **2018**, 31, 535.
51. Funnel, S. Association of Rotational Molders International. *Association of Rotational Molders International*, **2010**.

52. Oliveira, A. G. B. A. M. D. Synthesis of aggregate and non-aggregate reduced graphene oxide lamellar membrane for application in nanofiltration. *Matéria (Rio de Janeiro)*, **2022**, 27, e20220154.
53. Oliveira, A. G. B. A. M. D. Synthesis of aggregate and non-aggregate reduced graphene oxide lamellar membrane for application in nanofiltration. *Matéria (Rio de Janeiro)*, **2020**, 22, 20220178.
54. Maraschin, T. G., Correa, R. D. S., Rodrigues, L. F., Balzaretto, N. M., Malmonge, J. A., Galland, G. B., & Basso, N. R. D. S. Chitosan nanocomposites with graphene-based filler. *Materials Research*, **2019**, 22, 20180829.
55. Camargos, J. S. F., de Oliveira Semmer, A., & da Silva, S. N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, **2017**, 3, 1118.
56. Shah, R., Kausar, A., Muhammad, B., & Shah, S. Progression from graphene and graphene oxide to high performance polymer-based nanocomposite: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **2015**, 54, 173.
57. Yuan, B., Bao, C., Song, L., Hong, N., Liew, K. M., Hu, Y. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 237, 411.
58. Varghese, A. M., Rangaraj, V. M., Mun, S. C., Macosko, C. W., Mittal, V. Effect of graphene on polypropylene/maleic anhydride-graft-ethylene-vinyl acetate (PP/EVA-g-MA) blend: mechanical, thermal, morphological, and rheological properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2018**, 57, 7834.
59. Kim, H., Abdala, A. A., & Macosko, C. W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, **2010**, 43, 6515.
60. Rafiee, M. A., Rafiee, J., Srivastava, I., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., Koratkar, N. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites. *Small*, **2010**, 6, 179.
61. Hari, B. S., KV, M. K., Krishnamurthy, K., Gobinath, V. K., Sachinbala, R., Rajasekar, R. Influence of graphene oxide on the morphological and mechanical behaviour of compatibilized low density polyethylene nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*, **2021**, 39, 1487.
62. Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., & Bhowmick, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*, **2011**, 36, 638.
63. Fu, X., Lin, J., Liang, Z., Yao, R., Wu, W., Fang, Z., ... Peng, J. Graphene oxide as a promising nanofiller for polymer composite. *Surfaces and Interfaces*, **2023**, 37, 102747.

64. Pötschke, P., Fornes, T. D., Paul, D. R. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer*, **2002**, 43, 3247.
65. Liang, J. Z., Wang, J. Z., Tsui, G. C., Tang, C. Y. Thermal properties and thermal stability of polypropylene composites filled with graphene nanoplatelets. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **2018**, 31, 246.
66. Govindaraj, P., Sokolova, A., Salim, N., Juodkazis, S., Fuss, F. K., Fox, B., Hameed, N. Distribution states of graphene in polymer nanocomposites: A review. *Composites Part B: Engineering*, **2021**, 226, 109353.
67. Li, H., Wu, H., Zhang, W., Zhao, X., Zhang, L., Gao, Y. Rheological mechanism of polymer nanocomposites filled with spherical nanoparticles: Insight from molecular dynamics simulation. *Polymer*, **2021**, 231, 124129.
68. Hattemer, G. D., & Arya, G. Viscoelastic properties of polymer-grafted nanoparticle composites from molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, **2015**, 48, 1240.
69. Ergün, R. K., & Adin, H. Investigation of the effects of nanoparticle reinforcement on the mechanical properties of woven composites. *Polymer Composites*, **2023**, 44, 1484.
70. Dasari, A., Yu, Z.-W., Cai, G.-P., & Mai, Y.-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, **2013**, 38, 1357.
71. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.-M., & Dubois, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **2009**, 63, 100.
72. Pinto, A. M., & Magalhães, F. D. Graphene-polymer composites. In: *Polymers*. Vol. 13. Basel: MDPI AG; **2021**. 1.
73. Long, W., Wei, J., Ma, H., & Xing, F. Dynamic mechanical properties and microstructure of graphene oxide nanosheets reinforced cement composites. *Nanomaterials*, **2017**, 7, 407.
74. Oliveira, C. I. R. D., Almeida, V. P., Rocha, M. C. G., Assis, J. T. D. Evaluation of the effect of compatibilizing agent (PP-g-MA) on PP/Thermoplastic starch blends. *Matéria (Rio de Janeiro)*, **2019**, 24, 12436.
75. Callister, W. D. *Ciência e engenharia de materiais*. Rio de Janeiro: LTC, **2016**. Disponível em: https://www.academia.edu/473965973/Ciencia_e_Engenharia_de_Materiais_CALLISTER_9a_Edicao_pdf. Acesso em: 16 jun. 2025.
76. Ren, Y., Sun, X., Li, Y., Chen, L., Sun, M., & Liang, W. Relationships between impact performance and structures of rotationally molded crosslinked high-density polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, **2021**, 61, 410.
77. Ren, Y.; Sun, X.; Li, Y.; Chen, L.; Sun, M.; Liang, W. Relationships between impact performance and structures of rotationally molded crosslinked high-density polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, **2023**, 61, 430.

78. Cosenza, C. S., Ribeiro, G., Oliveira, J. H. R., Carneiro, A. K. B., Piesiecki, V. P., L. Júnior, É. P., & Ramos, F. J. H. T. V. Análise de nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular com carbeto de boro. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, ed. especial, out. **2017**, 23.
79. Woo, S. C., & Kim, T. W. High-strain-rate impact in Kevlar-woven composites and fracture analysis using acoustic emission. *Composites Part B: Engineering*, **2014**, 60, 125.
80. Kothari, A., Kumar, A., Kumar, R., Vaish, R., & Chauhan, V. S. A study on epoxy-based 1–3 piezoelectric composites using finite element method. *Polymer Composites*, **2015**, 37, 1895.
81. Menard, K. P., & Menard, N. *Dynamic mechanical analysis*. Boca Raton: CRC Press, **2020**.
82. Montgomery, D. C. *Introduction to Statistical Quality Control*. 8. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, **2020**.