



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS
DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM CASCA DA CASTANHA-DO-
BRASIL E ÓXIDO DE GRAFENO.**

CARLOS PEREIRA SOARES

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientadora:

Dra. Esperidiana A. B. Moura

SÃO PAULO

2023

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS
DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM CASCA DA CASTANHA-DO-
BRASIL E ÓXIDO DE GRAFENO.**

Versão Corrigida

CARLOS PEREIRA SOARES

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientadora:

Dra. Esperidiana A. B. Moura

SÃO PAULO

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

SOARES, C. P. **PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM CASCA DA CASTANHA-DO-BRASIL E ÓXIDO DE GRAFENO.** 2023. 108 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Soares, Carlos Pereira

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM CASCA DA CASTANHA-DO-BRASIL E ÓXIDO DE GRAFENO. / Carlos Pereira Soares; orientador Esperidiana Augusta Barretos de Moura. -- São Paulo, 2023. 108 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. Compósito. 2. Grafeno. 3. Nanocompósito. 4. Sustentável . I. Moura, Esperidiana Augusta Barretos de, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Auto: Carlos Pereira Soares

Titulo: PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM CASCA DA CASTANHA-DO-BRASIL E ÓXIDO DE GRAFENO.

Tese apresentada ao programa de Pós Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data: 17 / 11 / 2023

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Hélio Wiebeck
Instituição: PMT POLI – USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Fabio José Esper
Instituição: PMT POLI – USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dra.: Minelly Azevedo da Silva
Instituição: Instituto Federal de Educação de Rondonia Julgamento: Aprovado

Dedico este trabalho à minha família – meus pais Eleticia e Júlio, meus irmãos Edilene, Edileide, Eduardo e Júlio e meus familiares - dedico este trabalho como uma expressão sincera de gratidão pelo apoio incondicional, amor e encorajamento ao longo de toda a minha jornada acadêmica. Vocês foram meu alicerce, minha fonte de inspiração e minha força motriz para superar desafios e perseguir meus sonhos. Sou profundamente grato por ter vocês ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Dra. Esperidiana Augusta Barretos de Moura, expresso minha gratidão pela sua orientação acadêmica, pela paciência, sabedoria e dedicação em me conduzir durante esta pesquisa. Seu conhecimento e experiência foram inestimáveis, ajudando-me a moldar e aprimorar este trabalho.

Gostaria de expressar a minha mais profunda gratidão aos membros da banca de defesa de tese, Dr. Hélio Wiebeck, Dr. Fábio Esper, Dra. Minelly da Silva e Dr. Francisco Valenzuela. Suas sugestões e críticas construtivas certamente moldaram não apenas esta tese, mas também o meu crescimento como pesquisador. Estou imensamente grato pela paciência, incentivo e dedicação demonstrados ao longo deste processo.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e ao Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos meus colegas, Julyana, Marcos, Pedro, Janetty, Ariana, Márcio, Suellen e Luiz, agradeço pela colaboração e apoio mútuo durante todo o percurso acadêmico. Nossas discussões, troca de ideias e trabalho em equipe foram fundamentais para o meu crescimento pessoal e profissional. Cada um de vocês contribuiu de maneira significativa para o meu aprendizado e enriqueceu minha experiência.

Agradeço aos funcionários Rene, Bruna, Djalma e Heloisa por sua dedicação e apoio administrativo ao longo deste processo. Sua eficiência e presteza contribuíram para que todas as etapas fossem concluídas de forma tranquila e organizada.

Também gostaria de estender meus agradecimentos aos meus colegas do IFRO Valéria e Jaqueline. Nossa troca de conhecimento e experiências enriqueceu minha formação e contribuiu para minha evolução acadêmica e pessoal. Cada interação com vocês foi valiosa e inspiradora.

A todos que mencionei, minha sincera gratidão. Seu apoio, confiança e colaboração foram fundamentais para o meu sucesso acadêmico. Este trabalho é o resultado de um esforço coletivo, e serei eternamente grato por cada pessoa que fez parte dessa jornada.

RESUMO

SOARES, C. P. **Processamento e caracterização de compósitos híbridos de polipropileno reforçado com casca da castanha-do-brasil e óxido de grafeno**. 2023. 108p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEM/SP. São Paulo.

Este trabalho pesquisou a produção um compósito híbrido, com matriz polimérica e com características ambientalmente amigáveis e ganhos de propriedades para torná-lo comercialmente viável. O polipropileno (PP), foi definido como matriz. Como fonte renovável foi escolhida a fibra vegetal oriunda da casca da castanha-do-brasil (FC), que foi testada com percentuais de 5%, 10% e 20% de carga em massa. Visando ganhos de propriedades o grafeno e seus derivados óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) foram selecionados como nanocargas, e foram produzidos durante a pesquisa. Foram testados como agente de compatibilização o anidrido maleico e o polipropileno irradiado (PPI). O processamento do material envolveu a mistura mecânica em estado sólido e homogeneização no estado fundido em extrusora com duas passagens. Para caracterização das cargas foi WDXRF, DRX, MEV-FEG, FTIR e TG. Estes ensaios apontaram a superfície da fibra vegetal como porosa e sem cera, condições ideais para interação com o polímero. O ensaio MEV-FEG apresentou boa interação entre carga e matriz, sem descolamento na interface. Os ensaios térmicos TG, DSC, HDT e Amolecimento Vicat indicaram que não houve perda de estabilidade térmica nos compósitos. As caracterizações mecânicas indicaram aumento da rigidez, que implicou em perda resistência ao impacto e ganhos para resistência a tração e flexão. Este estudo se alinha com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente com o ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) e o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis), ao promover a produção de materiais sustentáveis com melhorias de propriedades.

Palavras-chave: compósito híbrido; grafeno; ambientalmente amigável; nanocompósitos; sustentável.

ABSTRACT

SOARES, CP **Processing and characterization of hybrid polypropylene composites reinforced with Brazil nut shell and graphene oxide**. 2023. 105p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEM/SP. São Paulo.

This work investigated the production of a hybrid composite, with a polymeric matrix and with environmentally friendly characteristics and property gains to make it commercially viable. Polypropylene (PP) was defined as the matrix. As a renewable source, vegetable fiber derived from the nutshell of the Brazil nut (FC) was chosen, which was tested with percentages of 5%, 10% and 20% of mass load. Aiming to gain properties, graphene and its derivatives graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) were selected as nanofillers, and were produced during research. Maleic anhydride and irradiated polypropylene (PPI) were tested as a compatibilizing agent. The processing of the material involved mechanical mixing in solid state and homogenization in the molten state in a two-pass extruder. To characterize the fillers, WDXRF, DRX, SEM-FEG, FTIR and TG were used. These tests indicated the surface of the vegetable fiber as porous and without wax, ideal conditions for interaction with the polymer. The SEM-FEG test showed good interaction between load and matrix, without detachment at the interface. The thermal tests TG, DSC, HDT and Vicat softening indicated that there was no loss of thermal stability in the composites. The mechanical characterizations indicated an increase in stiffness, which resulted in loss of impact resistance and gains in tensile and flexural strength. This study aligns with the Sustainable Development Goals (SDGs), especially SDG 9 (Industry Innovation, Infrastructure) and SDG 12 (Responsible Consumption and Production), by promoting the production of sustainable materials with improved properties.

Keywords: hybrid composite; graphene; environmentally friendly; nanofiller; sustainable.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Percentuais dos principais componentes de usuais fontes de fibras vegetais	27
Tabela 2 - Propriedades mecânicas das principais fibras naturais e sintéticas	28
Tabela 3 - Formulação dos compósitos com fibra	49
Tabela 4 - Formulação dos nanocompósitos com GO/RGO.....	49
Tabela 5 - Composição orgânica da fibra da casca de castanha-do-brasil	59
Tabela 6 - Teor de umidade e densidade da fibra da casca de castanha-do-brasil (FC)	60
Tabela 7 - Composição inorgânica da fibra da casca de castanha-do-brasil	61
Tabela 8 - Tamanho do Cristalito e Número de camadas	66
Tabela 9 - Resultados dos ensaios TG do PP, FC e compósitos.....	66
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de Resistência à tração do PP e compósitos com PPI, MAPP e FC	68
Tabela 11 - Resultados dos ensaios de Resistência à Tração do PP e nanocompósitos de PP com GO e RGO	72
Tabela 12 - Resultados dos ensaios TG do PP, RGO e compósitos	75
Tabela 13 - Resultados obtidos por DSC para o PP e compósitos	77
Tabela 14 - Resultados dos ensaios de HDT e Amolecimento Vicat para o PP e compósitos	77
Tabela 15 - Resultados dos cálculos do índice de isotaticidade e cristalinidade para o PP e compósitos	81
Tabela 16 - Resultados dos ensaios de resistência à tração do PP e compósitos	82
Tabela 17 - Resultados dos ensaios de resistência à flexão do PP e compósitos	86
Tabela 18 - Resultados dos ensaios de impacto Izod do PP e compósitos	88

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Tipos de compósitos em função do reforço	14
Figura 2 - Cadeia de produção de polímeros	17
Figura 3 - Representação de moléculas de polímeros comuns	18
Figura 4 - Tipos de Copolímeros	19
Figura 5 - Tipos de cadeias poliméricas.....	20
Figura 6 - Degradação ambiental por detritos plásticos	22
Figura 7 - Consumo mundial de termoplásticos	24
Figura 8 - Classificação das fibras vegetais	30
Figura 9 - Castanha-do-Brasil	31
Figura 10 - Interface fibra/matrix	32
Figura 11 - Faixas de degradação térmica em compósitos polímero/fibra vegetal	33
Figura 12 - Micrografia de crescimento do esferolitos	34
Figura 13 - Representação estrutural dos alótropos de carbono	37
Figura 14 - Separação da fibra por granulometria	45
Figura 15 - Grafite (a), solução com grafite e agentes oxidantes(b), ultrassom (c), liofilizador (d), câmara UV (e) e extração do RGO após liofilização (f)	46
Figura 16 - PP virgem (a), PP irradiado (b)	47
Figura 17 - Materiais do compósito (a), extrusora haake (b) e compósito processado (c)	51
Figura 18 - Injetora (a) e Corpos de prova injetados (b)	52
Figura 19 - Equipamento de ensaios CEAST HDT 6 VICAT	53
Figura 20 - Microscópio MEV FESEM JEOL JSM-7401F	54
Figura 21 - Injetora (a) e Corpos de prova injetados (b)	56
Figura 22 - Equipamentos de ensaio de impacto	57
Figura 23 - Curvas de DRX para a Grafite e RGO	62
Figura 24 - Micrografias obtidas por MEV das fibras da casca de castanha-do-brasil.....	64

Figura 25	- Micrografias obtidas por MEV- FEG da superfície do RGO, com diferentes ampliações	65
Figura 26	- Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR no modo reflexão total atenuada (ATR)	65
Figura 27	- Curvas TG para o PP e compósitos de PP com FC	65
Figura 28	- Diagrama Tensão x Deformação para o PP e seus compósitos com fibras de casca de castanha-do-brasil (FC)	69
Figura 29	- Curvas do GO, RGO, PP e dos nanocompósitos de PP com GO e RGO	70
Figura 30	- Diagrama Tensão x Deformação para PP e seus nanocompósitos com GO e RGO	73
Figura 31	- Curvas obtidos por DRX para o RGO, PP e compósitos	73
Figura 32	- Curvas de TG para o PP, RGO, nanocompósitos PP/PPI/RGO. E nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC	75
Figura 33	- Curvas de DSC para o PP, nanocompósitos PP/PPI/RGO e nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC	77
Figura 34	- Micrografias obtidas por MEV- FEG do compósito PP/PPI/FC (a) e do nanocompósito híbrido PP/PPI/RGO/FC (b, c e d)	78
Figura 35	- Espectros de FTIR-ATR para o PP puro, PP/PPI, compósito PP/PPI/FC, nanocompósito PP/PPI/RGO e nanocompósito híbrido PP/PPI/RGO/FC	79
Figura 36	- Resultados dos cálculos do índice de isotaticidade e cristalinidade para o PP puro, PP/PPI, compósito PP/PPI/FC, nanocompósito PP/PPI/RGO e nanocompósito híbrido PP/PPI/RGO/FC	80
Figura 37	- Resistência à tração máxima do PP puro, compósitos de PP/FC e nanocompósitos híbridos de PP com RGO e FC	83
Figura 38	- Resistência à tração na ruptura do PP, compósitos de PP/FC e nanocompósitos híbridos de PP com RGO e FC	83
Figura 39	- Elongação na ruptura para o PP, compósitos de PP/FC e nanocompósitos híbridos de PP com RGO e FC	84

Figura 40	- Módulo elástico para o PP, compósitos de PP/FC e nanocompósitos híbridos de PP com RGO e FC	85
Figura 41	- Resistência à flexão para o PP, nanocompósitos PP/PPI/RGO e nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC	87
Figura 42	- Módulo elástico da flexão para o PP, nanocompósitos PP/PPI/RGO, e nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC	88

LISTA DE ABREVIATURA E/OU SIGLAS

ACV	- Avaliação de ciclo de vida
ANOVA	- Análise de Variância
API	- American Petroleum Institute
ASTM	- American Society for Testing and Materials
CNEM	- Comissão Nacional de Energia Nuclear
CNT	- Nanotubos de carbono
CO ₂	- Dióxido de Carbono
CQMA	- Centro de Química e Meio Ambiente
CTR	- Centro de Tecnologia das Radiações
CVD	- Deposição de vapor químico
DMF	- Dimetilformamida
DRX	- Difração de Raio-X
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
EVOH	- Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico
FC	- Fibra da casca de castanha-do-brasil
FTIR	- Microscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
GLP	- Gás liquefeito de petróleo
GO	- Óxido de Grafeno
GUA	- Gesellschaft für Umfassende Analysen
H ₂ O ₂	- Peroxido de Hidrogênio
H ₂ SO ₄	- Ácido Sulfúrico
HCl	- Ácido Clorídrico
HDPE	- Polietileno de alta densidade
HDT	- Temperatura de deflexão térmica
IPEN	- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
KMnO ₄	- Permanganato de potássio
LDPE	- Polietileno de baixa densidade
MAPP	- Polipropileno enxertado com anidrido maleico
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura

OCDE	- Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
ODS	- Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PE	- Polietileno
PET	- Politereftalato de etileno
PMMA	- Polimetilmetacrilato
POTAFOS	- Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato
PP	- Polipropileno
PPI	- Polipropileno Irradiado
PS	- Poliestireno
PTFE	- Politetrafluoretileno
PVA	- Álcool Polivinílico
PVC	- Policloreto de Vinila
RGO	- Óxido de Grafeno Reduzido
SiC	- Carbetto de Silício
TG	- Termogravimetria
USP	- Universidade de São Paulo
UV	- Ultra Violeta
WDXRF	- Espectrometria de Fluorescência de Raio X

SUMARIO

	Página
1	INTRODUÇÃO 11
2	ASPECTOS DE ORIGINALIDADE DO TRABALHO 13
3	OBJETIVO 13
4	REVISAO BIBLIOGRAFICA 14
4.1	Materiais compósitos 14
4.1.1	Polímeros 17
4.1.1.1	Polipropileno 26
4.2	Fibras vegetais 27
4.2.1	Castanha-do-brasil 32
4.3	Grafeno 36
4.4	Radiação 42
4.5	Ultrassom 43
5	MATERIAIS E MÉTODOS 45
5.1	Materiais principais 45
5.2	Metodologia 45
5.2.1	Preparação das fibras 45
5.2.2	Preparação e redução do oxido de grafeno (RGO) 46
5.2.3	Preparação do polipropileno irradiado (PPI) 48
5.2.4	Preparação dos nanocompósitos 49
5.3	Caracterização 53
5.3.1	Espectrometria de fluorescência de Raio-X 53
5.3.2	Difração de Raio-X 53
5.3.3	Espectroscopia Vibracional de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 54
5.3.4	Análise termogravimétrica (TG) 54
5.3.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 54
5.3.6	Temperatura de deflexão térmica (HDT) 55
5.3.7	Temperatura de amolecimento Vicat 55
5.3.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) 55
5.3.9	Ensaio mecânico de resistência a tração 57
5.3.10	Ensaio mecânico de resistência a flexão 58
5.3.11	Ensaio mecânico de impacto IZOD 58

6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1	Caracterização do RGO e FC	59
6.1.1	Caracterização física e química	59
6.1.2	Espectrometria de fluorescência de Raio X – WDXRF	60
6.1.3	Difração de Raio X – DRX	61
6.1.3.1	Calculo do Tamanho do Cristalito	61
6.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	63
6.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)	64
6.1.6	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR no modo reflexão total atenuada (ATR)	66
6.2	Caracterização do PP e compósitos com fibras da casca da castanha-do-brasil (PP/FC)	68
6.1	Análise Termogravimétrica – TG	68
6.2.2	Resistência à tração	70
6.3	Caracterização dos nanocompósitos de PP com GO e RGO.	71
6.3.1	Difração de Raios X – DRX	71
6.3.2	Resistência à tração	74
6.4	Caracterização do PP e dos nanocompósitos híbridos PP/FC/RGO	75
6.4.1	Difração de Raios X - DRX	75
6.4.2	Análise Termogravimétrica (TG)	76
6.4.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	77
6.4.4	Temperatura de deflexão térmica - HDT e Amolecimento Vicat ..	78
6.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo - MEV-FEG	80
6.4.6	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR no modo reflexão total atenuada (ATR)	81
6.4.7	Cálculo do índice de isotaticidade de índice de cristalinidade	82
6.4.8	Resistência à tração	83
6.4.9	Resistência a flexão	88
6.4.10	Resistencia ao impacto Izod	90
7	CONCLUSÃO	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	93

1 INTRODUÇÃO

A preocupação da sociedade com o meio ambiente e o seu anseio por produtos “ecologicamente corretos” tem levado, atualmente, a um aumento do interesse tanto por parte da indústria como da academia, por materiais que tenham um ciclo de vida mais curto como os polímeros biodegradáveis, que não gerem resíduos após o seu uso, e também por materiais poliméricos convencionais ou biodegradáveis reforçados com micro e nanocargas de origem renováveis, ou seja, materiais compósitos ecologicamente corretos, os eco-compósitos ou biocompósito. Estes novos materiais podem reduzir a quantidade de polímeros de origem fóssil e não biodegradável em um produto final, sem redução das suas propriedades (JAYAVANI et al., 2016; FOTOUH et al., 2015).

Dentre os polímeros considerados *commodities*. Ou seja, polímeros utilizados em larga escala, o polipropileno (PP) se destaca como matriz de materiais compósitos devido a sua elevada resistência química, fácil moldagem, alta resistência mecânica, boa estabilidade térmica e miscibilidade (GHASEMI et al., 2016; LIANG et al., 2015).

Como carga de origem renovável a literatura tem apontado as fibras vegetais como opção viável as fibras sintéticas. Estas são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, possui alta resistência mecânica, baixa densidade, neutralização de gás carbônico (CO₂), biodegradabilidade, disponibilidade abundante e facilidade em processamento o que permite a sua utilização como reforço em compósitos poliméricos (YAN et al., 2014; FONSECA-VALERO et al., 2015; GUVEN et al., 2017).

Diversas fontes de origem vegetal vem sendo estudadas e utilizadas, com destaque para juta, sisal, rami entre outros. Dentre a flora brasileira, temos castanheira-do-brasil (*Bertholletia Excelsa* Bonpl.), uma árvore nativa da região amazônica que produz frutos de forma esférica, os quais contêm entre 20 a 25 sementes, as amêndoas (castanha-do-brasil) recobertas por uma casca rígida (HOMMA, 2014; KLUCZKOVSKI et al., 2015). A indústria de beneficiamento da amêndoa da castanha-do-brasil gera um resíduo da ordem de duas toneladas/mês de casca de castanha. O reaproveitamento racional desse resíduo pode contribuir para o fortalecimento da cadeia produtiva da castanha-do-brasil e para o

desenvolvimento econômico sustentável da região amazônica (VÄISÄNEN et al., 2016; INAMURA et al., 2013).

O grafeno, um arranjo bidimensional de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 têm despertado grande interesse tanto da academia como da indústria (NOVOSELOV et al., 2004; GEIM & NOVOSELOV, 2007; YUAN et al., 2014). A incorporação do grafeno ou seus derivados, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) em pode promover ganhos consideráveis na condutividade elétrica, a estabilidade mecânica, a estabilidade térmica, as propriedades de barreira a gases e as propriedades retardadoras de chama do polímero puro (YUAN et al., 2014; DU & CHENG 2012; BIAN et al., 2017)

Os estudos de Menbari et al.(2016) demonstraram que o compósito híbrido (PP/ $CaCO_3$ /grafeno) apresentou melhores propriedades de resistência à tração e impacto do que os compósitos contendo apenas as nanocargas de grafeno e de $CaCO_3$ separadamente. O compósito híbrido de PP/Kenaf/grafeno funcionou de forma eficiente como retardante de chama (IDUMAH et al., 2017).

Um dos grandes desafios na combinação entre materiais sintéticos e naturais é a compatibilização destes produtos de origens e características distintas. O polipropileno quando tratado por radiação ionizante na presença de ar sofre preferencialmente degradação. De acordo com a literatura, o polipropileno degradado por irradiação (PPI) é um eficiente agente compatibilizante para nanocompósitos de PP (GÜVEN & ZENGIN, 2011; THAKUR et al., 2010).

Este estudo analisou a produção de um biocompósito híbrido utilizando polipropileno como matriz, fibra vegetal da casca da castanha-do-brasil e óxido de grafeno reduzido como cargas e polipropileno irradiado como agente de compatibilização.

2 ASPECTOS DE ORIGINALIDADE DO TRABALHO

A contribuição original deste trabalho reside na proposta do desenvolvimento de um material compósito híbrido de polipropileno (PP) utilizando como micro reforço resíduos de casca da castanha-do-brasil e como nanoreforço os derivados de grafeno (óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido). Embora a literatura reporte o desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno com fibras vegetais e grafeno (IDUMAH et al., 2017), não foi encontrado na literatura trabalhos sobre compósitos poliméricos que estudem o efeito da incorporação conjunta de resíduos de fibras vegetais e grafeno na melhoria tanto das propriedades mecânicas de resistência à tração quanto de resistência ao impacto. Quando se trata do reaproveitamento dos resíduos da casca de castanha-do-brasil, como reforço juntamente com o grafeno em matriz de polipropileno, mesmo uma revisão minuciosa da literatura não apresentou quaisquer resultados.

3 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento e caracterização de um material compósito híbrido, baseado na matriz de polipropileno contendo micropartículas de fibra da casca da castanha-do-brasil, nanofolhas de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Obtenção de nanofolhas de oxido de grafeno (GO) a partir da grafite em pó, utilizando-se um método baseado no de Hummers (Hummers, 1958) modificado;
- Redução do óxido de grafeno por UV-C (RGO);
- Produção, caracterização e seleção de compósitos com GO e RGO;
- Obtenção de particulados a partir da fibra da casca da castanha-do-brasil com granulometria menor igual a 125 µm, utilizando moinho de bolas (FC);
- Obtenção de compósito híbrido pelo método de mistura mecânica estado fundido, baseado em matriz de PP contendo particulados da fibra da casca da castanha-do-brasil (FC) e nanofolhas de RGO;
- Testar a eficácia do polipropileno irradiado (PPI) como agente de acoplamento;

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Materiais compósitos

Os materiais compósitos podem ser definidos de diferentes maneiras, segundo Callister (2007), um material compósito pode ser definido como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases. Geralmente os compósitos apresentam duas fases, uma fase matriz, que é contínua e envolve a outra fase, a fase dispersa, cuja junção leva a obtenção de um novo material, com propriedades não exibidas pelos seus componentes individualmente. Quando a fase dispersa tem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, o compósito passa a ser chamado de nanocompósito (BAFANA, et al., 2017).

Na natureza temos a madeira, como exemplo de compósito, com fibras de celulose fortes e flexíveis envolvidas e mantidas unidas por um material mais rígido chamado lignina. No corpo humano há o osso, um composto do colágeno proteico forte e flexível combinado com a hidroxiapatita, um mineral duro e quebradiço (CALLISTER, 2007).

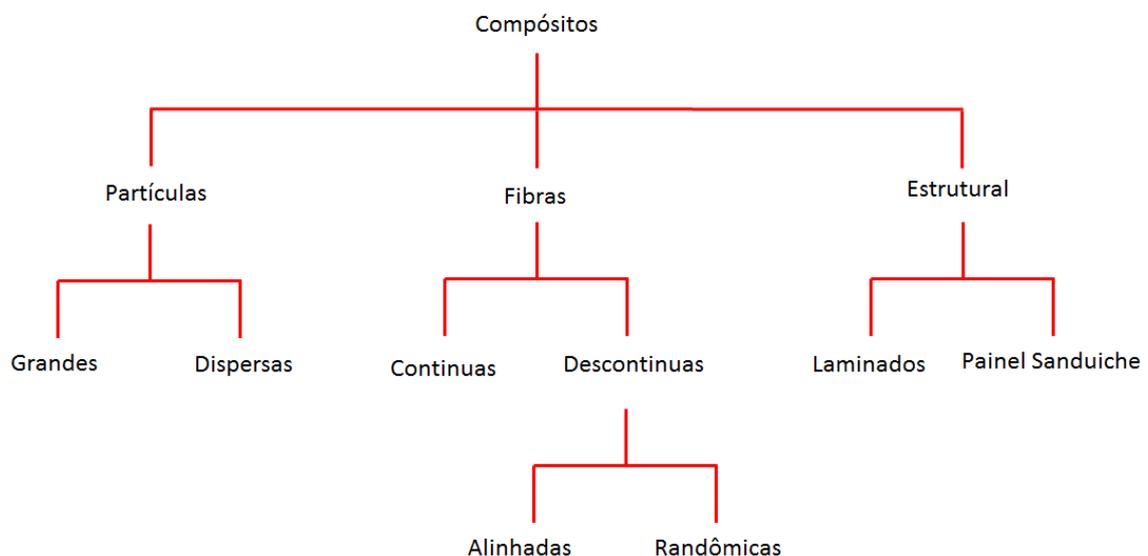
Neste estudo o termo compósito é mais restrito, focado no material sintético, onde o material multifásico é feito artificialmente, em oposição a um que ocorre ou se forma naturalmente. Nesse contexto, as fases devem ser quimicamente diferentes e separadas por uma interface distinta. Portanto a maioria das ligas metálicas e muitas cerâmicas não se enquadram nessa definição porque suas múltiplas fases são formadas como consequência dos fenômenos naturais (VENTURA et al., 2009).

As fases além de composição diferentes também executam função distintas no compósito. As pequenas partículas dispersas, chamadas de reforço, impedem o movimento de deslocamentos, funcionando como uma ancoragem, enquanto a matriz suporta a maior parte da carga aplicada, restringindo a deformação plástica de modo que o rendimento e a resistência à tração, além da rigidez, melhorem (WIEBECK e HARADA, 2005).

Os compósitos podem ser reforçados por partículas, fibras ou estruturais (fig. 1). A característica principal dos compósitos reforçados com partículas é que

esta fase dispersa é equiaxiada (isto é, as dimensões das partículas são próximas em todas as direções); para compósitos reforçados com fibra, a fase dispersa tem a geometria de uma fibra (uma grande proporção comprimento/diâmetro). Compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos (CALLISTER, 2007).

Figura 1 - Tipos de compósitos em função do reforço



Fonte: Adaptado de CALLISTER, (2007)

Na antiguidade os construtores já utilizavam materiais compósitos, ao misturar fibras naturais com elementos de ligas tais como argila e barro em construções. Contudo, os materiais compósitos modernos possuem uma fase matriz usualmente cerâmica, metálica ou polimérica e uma fase dispersa que pode ser constituída de materiais convencionais como fibra de vidro, fibra de aramida, entre outros materiais, e, mais recentemente, fibras vegetais. Um compósito moderno de uso regular na indústria é o fiberglass. Neste compósito a fibra de vidro é utilizada como carga, para aumentar a resistências mecânica, enquanto o polímero é a matriz, que influencia o conjunto com flexibilidade, evitando que o material se torne muito duro e quebradiço (CALLISTER, 2007).

Materiais à base de carbono, como carbono amorfo e nanotubos de carbono (CNTs), são cargas convencionais para aprimorar as propriedades

eletrônicas, mecânicas e térmicas das matrizes poliméricas. Os CNT tem sido considerado um dos materiais de enchimento mais eficazes, mas com um custo relativamente alto. Os enchimentos à base de grafeno são, portanto, esperados como um substituto ou suplemento promissor para as CNTs (KUILLA et al., 2010).

Além da combinação padrão do compósito com matriz e carga é possível adicionar mais de um tipo de carga, tornando um compósito híbrido. Geralmente se consegue melhores resultados com a combinação de propriedades do híbrido do que os compostos que contêm apenas um único tipo de carga. As fibras de carbono de custo elevado tem por característica sua força mecânica e relativa rigidez, fornecem um reforço de baixa densidade. As fibras de vidro são menos rígidas que o carbono e apresentam menor valor. O híbrido vidro-carbono apresenta mais vantagens do que qualquer um dos plásticos reforçados com apenas carbono ou apenas vidro. A combinação dos dois materiais em um compósito híbrido é mais forte e mais resistente, possui maior resistência ao impacto e pode ser produzido a um custo mais baixo, do que qualquer combinação dos dois materiais usados de forma independente (XIE et al., 2018).

Nanocompósitos de matriz polimérica são uma das aplicações mais importantes das nanocargas de carbono, incluindo grafeno. Um nanocompósito de polímero é um material sólido multifásico, em que uma das fases possui uma, duas ou três dimensões menores que 100 nanômetros (nm), dispersas em diferentes polímeros matrizes. Os nanocompósitos são apropriados para aplicações como compósitos de alto desempenho, onde através da nanoescala é possível obter uma boa dispersão da carga e suas propriedades da carga são consideravelmente diferentes ou melhores que as da matriz. Os dois fatores determinantes nas propriedades físico-químicas de um compósito ou nanocomposito é a distribuição da carga na matriz e a ligação interfacial entre estas duas fases (KUILLA et al., 2010; ANADÃO et al., 2011).

4.2 Polímeros

Depois da era das pedras e metais estamos atualmente na idade dos polímeros. A utilização destes se estendem pelos mais diversos seguimentos como transporte, saúde e alimentação (BHATTACHARYA, 2000). Os polímeros são materiais constituídos de uma cadeia regular de moléculas, muitos deles são

compostos orgânicos que são quimicamente baseados em carbono, hidrogênio, e outros elementos não metálicos; além disso, eles têm grandes estruturas moleculares. Estes materiais têm tipicamente baixas densidades e podem ser extremamente flexíveis. Sua estrutura complexa permite grande versatilidade e larga aplicação (CALLISTER, 2007).

Os primeiros registros do uso de polímeros como adesivos e vedações pelos egípcios e romanos vem da antiguidade. Na época das grandes navegações, quando os europeus chegaram as Américas já havia o uso regular da borracha natural da seringueira (*havea brasiliensis*), que teve sua produção elevada para escala industrial alguns séculos depois, quando Charles Goodyear descobriu a vulcanização em 1839. O primeiro polímero sintético foi o fenol formaldeído, obtido em 1912, nomeado comercialmente como baquelite pelo seu descobridor Leo Baekeland (CANEVAROLO JR, 2006).

O polipropileno foi descoberto em 1954 por Giulio Natta e sua produção comercial começou em 1957. É o termoplástico mais amplamente utilizado no mundo. O polietileno foi descoberto antes, em março de 1933, no Reino Unido, por Reginald Gibson e Eric Fawcett, e foi sintetizado pela primeira vez como uma resina de baixa densidade (LDPE) em 1935. A produção comercial de PS foi iniciada na década de 1930 pela empresa alemã BASF (IG Farben).

O poliestireno está disponível em duas formas principais: uma classe de uso geral e uma classe de alto impacto na qual o PS é modificado com Polibutadieno. Em 1954, a The Dow Chemical Company inventou o PS expandido, amplamente reconhecido como um excelente meio isolante para edifícios (ANDRADY et al., 2009).

O cloreto de polivinila (PVC) teve sua primeira produção por Eugen Baumann em 1872, mas foi apenas no final da década de 1920 que chegou a produção comercial nos EUA. Nas décadas seguintes a produção em larga escala seguiu na Europa (ANDRADY et al., 2009).

O grande salto de desenvolvimento da indústria dos polímeros se deu em função da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), que devido a limitação de comercio dos produtos naturais foram criado similares sintéticos, como a borracha SBR pela Alemanha na Segunda Guerra Mundial (CANEVAROLO JR, 2006).

A grande variedade de propriedades, juntamente com seu baixo custo, que levou a demanda mundial anual de plásticos aumentar de 2 milhões de

toneladas em 1950 para 460 milhões de toneladas em 2019. Nas últimas décadas a produção tem aumentado em velocidade exponencial, a produção atual é o dobro de 20 anos atrás (OCDE, 2020).

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade). Assim, um polímero é uma macromolécula composta pela ligação de milhares de meros. (CALLISTER, 2007; CANEVAROLO JR, 2006).

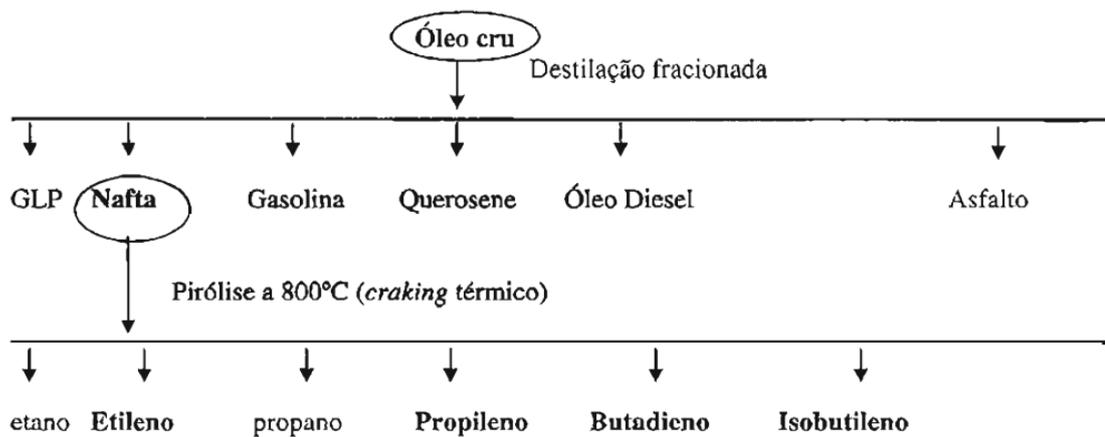
Os polímeros podem ser naturais e sintéticos. A celulose, presente em quase todos os vegetais, é um polímero natural chamado de carboidrato, Sua longa cadeia é formada constituída por unidades de glicose ligadas por átomos de oxigênio.

A borracha natural é outro produto de origem vegetal, oriunda da seringueira (*Hevea brasiliensis*) foi o nosso maior produto de exportação, da metade do século XIX até o início do século XX. Com a produção em outras regiões nossa produção foi minguando até 1% da produção mundial, a metade do que consumimos atualmente (CANEVAROLO JR, 2006).

Os sintéticos podem ser produzidos em alta escala e suas propriedades podem ser administradas a um grau tal que muitos são superiores às suas contrapartidas naturais. Em algumas aplicações partes de metal e de madeira foram substituídas por plásticos, que têm propriedades satisfatórias e podem ser produzidos a um custo mais baixo. (CALLISTER, 2007).

A produção de um produto plástico envolve toda uma cadeia produtiva que começa na indústria petroquímica de primeira geração, responsável por extrair por meio da destilação fracionada do óleo cru os diversos subprodutos do petróleo (GLP, nafta, gasolina, querosene, óleo Diesel, graxas parafínicas, óleos lubrificantes e, por fim, piche), conforme figura 2, sendo a nafta a fração que segue para a indústria de segunda geração onde será feita a polimerização e geração dos diversos tipos de plásticos (CANEVAROLO JR, 2006).

Figura 2 - Cadeia de produção de polímeros



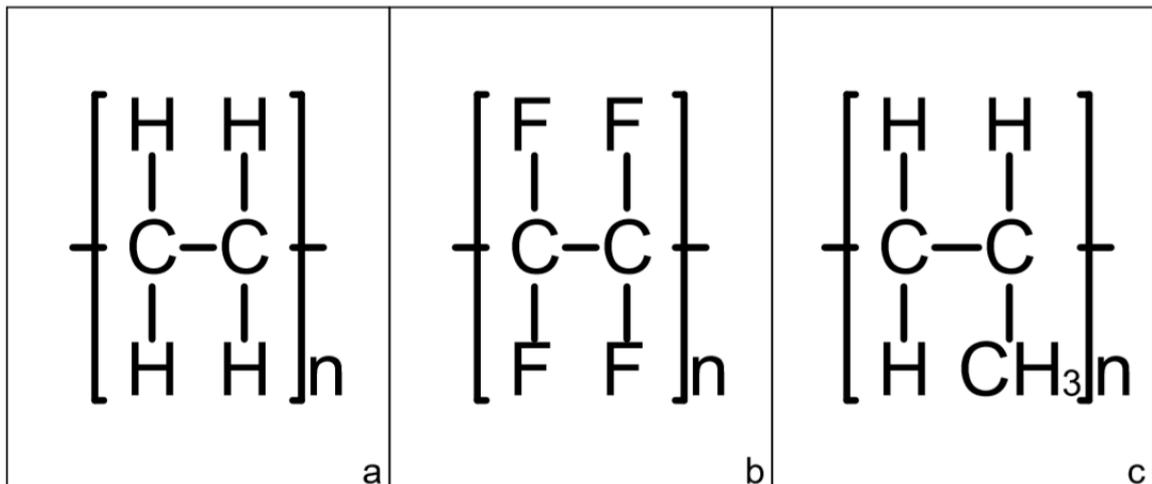
Fonte: CANEVAROLO JR, 2006.

As características de um dado material são definidas pelos elementos que o compõem e suas ligações. O menor conjunto de átomos que definem um material é chamado de molécula, por isso as ligações são moleculares (FELTRE, 2004).

Há 2 tipos de ligações moleculares: primárias e secundárias. As ligações primárias necessariamente envolvem os elétrons posicionados nas camadas mais externas das orbitas, chamados elétrons de valência. Embora ligações intermoleculares secundárias sejam muito mais fracas do que as ligações covalentes primárias, elas são, entretanto, efetivas em inibir movimento relativo da cadeia. De fato, as propriedades mecânicas de polímeros são altamente dependentes da magnitude destas fracas forças intermoleculares. São 2 tipos, Van der Waals e ponte de hidrogênio (CANEVAROLO JR, 2006).

A molécula básica dos polímeros possui a configuração da figura 3 a seguir:

Figura 3 - Representação de moléculas de polímeros comuns

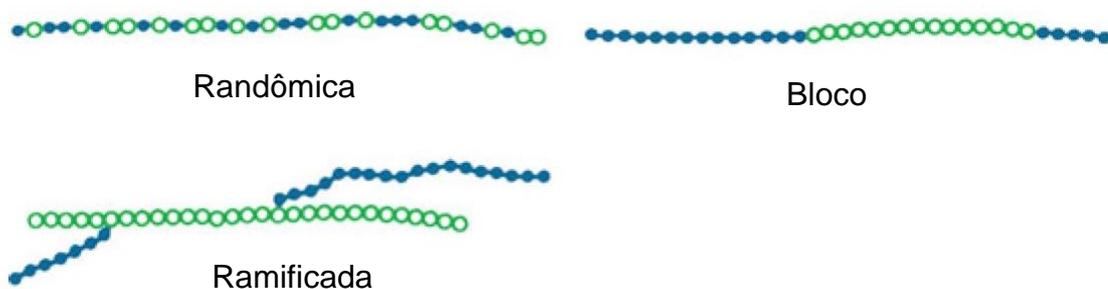


(a) Mero de PE; (b) mero de PTFE; (c) mero de PP.

Fonte: Adaptado CANEVAROLO JR, 2006; MANO, 2000; WIEBECK e HARADA, 2005.

A figura 3a apresentada é a representação da molécula ou mero do polietileno (PE), que se forma ao submeter o gás etileno as condições apropriadas de temperatura e pressão, resultando em um material polimérico sólido. Os principais plásticos da indústria são variações desta molécula. Substituindo o hidrogênio no polietileno pelo flúor, teremos o politetrafluoroetileno (PTFE), comercialmente conhecido por Teflon, deixando de ser um hidrocarboneto e passando a família dos fluorcarbonos; seu mero e suas estruturas de cadeia estão mostrados na figura 3b. Os dois exemplos citados são homopolímeros, pois seus meros são todos iguais. Quando o polímero é composto por unidades diferentes ele é um copolímero, que pode ter suas unidades distribuídas randomicamente, em blocos ou ramificadas, conforme figura 4 (CHAWLA, 2012).

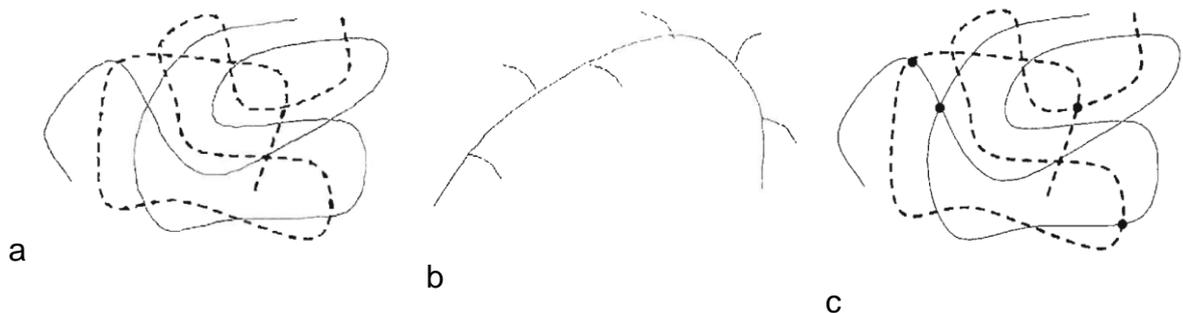
Figura 4 – Tipos de Copolímeros



Fonte: CHAWLA, 2012

Em função do tipo de ligações moleculares as cadeias poliméricas podem ser classificadas em lineares, ramificadas e com ligações cruzadas, representados na figura 5 a seguir:

Figura 5 - Tipos de cadeias poliméricas



(a) cadeia linear; (b) cadeia ramificada; (c) cadeia com ligações cruzadas.

Fonte: CANEVAROLO JR, 2006

Cadeias lineares: em que a cadeia polimérica é constituída apenas de uma cadeia principal. Alguns dos polímeros lineares são polietileno, cloreto de polivinila, poliestireno, polimetil metacrilato, nylon e fluorcarbonos.

Cadeias ramificadas: da cadeia principal partem prolongamentos de meros, que podem ser longos ou curtos, formando diferentes arquiteturas

Cadeias com ligações cruzadas: as cadeias poliméricas estão ligadas entre si através de segmentos de cadeia unidos por forças primárias covalentes fortes. Em função da quantidade de ligações cruzadas podemos ter polímeros como borrachas vulcanizadas com baixa densidade de ligações ou termorrígidos, com alta densidade. As ligações cruzadas impedem o livre deslizamento das cadeias (CANEVAROLO JR, 2003).

Substâncias formadas por pequenas moléculas (por exemplo, água e metano) são normalmente totalmente cristalinas (como sólidos) ou totalmente amorfas (como líquidos). Como uma consequência de seu tamanho e às vezes de sua complexidade, moléculas de polímeros são geralmente parcialmente cristalinas (ou semicristalinas), tendo regiões cristalinas dispersas dentro do remanescente material amorfo. Qualquer desordem da cadeia ou desalinhamento da cadeia

resultará numa região amorfa, uma condição que é bastante comum, de vez que torcimento, retorcimento e embobinamento das cadeias previnem o ordenamento estrito de todo segmento de toda cadeia.

Para polímeros lineares, cristalização é facilmente realizada porque virtualmente não existem restrições para prevenir o alinhamento da rede. Quaisquer ramos laterais interferem na cristalização, de maneira que polímeros ramificados nunca são altamente cristalizados; de fato, excessiva ramificação pode prevenir qualquer cristalização seja ela qual for. Polímeros em rede são quase totalmente amorfos, enquanto que vários graus de cristalinidade são possíveis para aqueles que são cruzadamente ligados. Numa certa extensão, as propriedades físicas de materiais poliméricos são influenciadas pelo grau de cristalinidade. Polímeros cristalinos são usualmente mais fortes e mais resistentes à dissolução e amolecimento por calor (CANEVAROLO JR, 2006)..

Os polímeros podem ser classificados quanto ao comportamento mecânico em:

Termoplásticos: polímero que, quando sob altas temperaturas e marginal da pressão, se tornam viscosos e fluem, podendo ser moldados nestas condições. Retirada as condições de elevada Temperatura e Pressão se solidificam adquirindo a forma do molde. Estes processos podem ser repetidos, portanto são recicláveis. São solúveis e possuem cadeia linear ou ramificada. Exemplos: PE, PP, PVC, etc. (WIEBECK e HARADA, 2005).

Termorrígidos: Também conhecidos por termofixos, polímero em rede ou em retículo, são plásticos que, assim como os termoplásticos, se tornam líquidos e fluem sob elevada temperatura e pressão, mas por tem preferencialmente ligações cruzadas o processo não pode ser repetido. Assim, os termorrígidos são moldados quando ainda na forma de pré-polímero (antes da cura, sem ligações cruzadas). Exemplos: resina de fenol-formaldeído (baquelite), epóxi (araldite), etc (YAN et al., 2014).

Elastômeros: Moldados na forma líquida, tem como característica principal a capacidade de deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, em temperatura ambiente, retomando ao comprimento original rapidamente depois de retirado o esforço. Estas características se devem as cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com uma baixa densidade de ligação cruzada.

De acordo com a utilização ainda pode haver outras classificações como a seguir:

Termoplásticos convencionais (Commodities): são polímeros de baratos, produção em escala industrial, exigência mecânica baixa, facilidade de processamento, etc. Estes polímeros correspondem a aproximadamente 90% da produção total mundial.

Termoplásticos de engenharia (TE): Com custo mais alto são utilizados na produção de peças com desempenho confiável para aplicações em dispositivos mecânicos (CANEVAROLO JR, 2003; WIEBECK e HARADA, 2005).

Apesar da principal matéria prima dos plásticos ser o petróleo, ele consome apenas 4%, do produzido. A maior parte é queimada para fins de climatização (39%), transporte (29%), geração de energia (22%) e outras aplicações. Apesar de os combustíveis fósseis serem a principal matéria-prima, também são utilizados recursos renováveis, como açúcar e milho (YAN et al., 2014).

Da segunda metade do século passado para os dias atuais tem havido diversas mudanças na superfície do nosso planeta, a onipresença e abundância de detritos plásticos em especial, pertinente a este estudo, tem se destacado (figura 6). De fato, a presença e atividade humanas, tem espalhado detritos de todos os tipos pelo globo, mas a sempre crescente produção em massa do plástico tem sido significativo. No período entre 2000 e 2019 o descarte de resíduos de plásticos dobrou (THOMPSON et al., 2004; OCDE, 2020; WHANG et al., 2016).

Figura 6 – Degradação ambiental por detritos plásticos



Fonte: BARNES et al., 2009; GREGORY, 2009).

Com propriedades atrativas de baixo custo, leves e resistentes em relação ao seu peso levaram o plástico a ser muito mais descartável do que os produtos sintéticos anteriores (GREGORY, 1999).

A resistência química e mecânica do plástico que é valorizada durante seu uso passa a ser um inconveniente após seu descarte. Esta resistência foi recentemente ilustrada por relatos de que o plástico engolido por um albatroz havia se originado de um avião abatido 60 anos antes, a quase 10.000 km de distância (WEIS, 2006).

A maioria dos resíduos de plásticos é descartada em aterros sanitários. No entanto, o plástico persiste nos aterros sanitários e durabilidade do plástico garante que, onde quer que esteja, não desapareça; isto é, colocando plásticos em aterros, podemos simplesmente estar armazenando um problema para o futuro (BARNES et al., 2009).

O apelo ecológico tem levado a busca de reforços provenientes de fontes renováveis, com intuito de mitigar o impacto ambiental. Paralelamente a consciência ambiental, as legislações de alguns países como os EUA e países da União Europeia também começam a impor a obrigatoriedade do uso de materiais de fontes renováveis em substituição aos materiais tradicionais. (YAN et. al., 2014; KORONIS, 2014).

No seguimento de embalagens o consumo de plástico é proporcionalmente menor que os materiais concorrentes. Por exemplo, são necessários 2 g de filme plástico para embalar 200 g de queijo; 1,5 l de líquido pode ser armazenado em um frasco de 38 g e um pote contendo 125 g de iogurte pesa apenas 4,5 g (API, 1996).

A GUA (Gesellschaft für umfassende Analysen GmbH) estabeleceu que as bebidas embaladas em PET versus vidro ou metal reduzem o consumo de energia em 52% (GUA, 2005).

O desperdício de alimentos é reduzido pelo tipo de embalagens, que propicia uma atmosfera modificada que prolongam a vida de carnes e vegetais (MULLAN, 2002).

Devido ao seu peso leve, os plásticos reduzem os custos de transporte e, portanto, as emissões atmosféricas de dióxido de carbono. Os veículos de transporte público e privado podem conter até 20% de plástico, normalmente como prateleiras de encomendas, forros de portas, volantes e peças eletroeletrônicas.

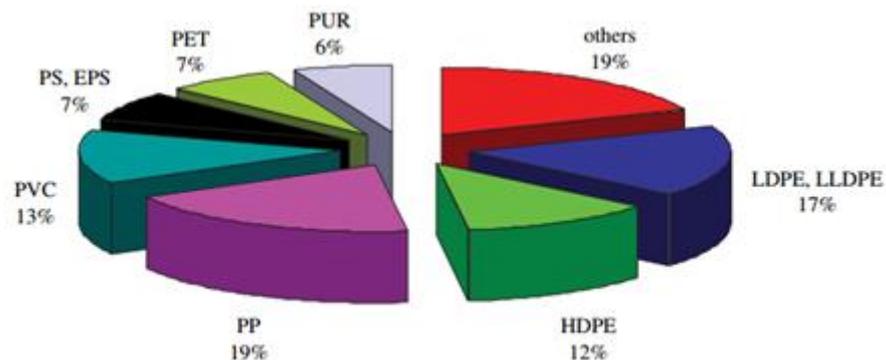
Quando se usa os termoplásticos combinados com outros materiais, formando compósitos, as perspectivas se ampliam. O novo Boeing 787, por exemplo, terá uma fuselagem com 100% de materiais compósitos e o interior com 50%, permitindo uma economia de até 20% nos custos de combustível. No setor automotivo a substituição de componentes metálicos por materiais plásticos, que pesam menos de 50% do original, contribui para uma economia significativa de energia (GEHM, 2006).

No seguimento de energias renováveis como solar, eólica, calor geotérmico e biomassa, há uma alta dependência de baixo peso, moldabilidade, resistência aos raios UV e isolamento que o plástico proporciona. Os plásticos capturam cerca de metade do carbono usado para produzi-los. 40% de todas as garrafas PET disponíveis para coleta foram recicladas na UE em 2006 (PETCORE, 2007)

O gerenciamento de resíduos da indústria de plásticos e sua conversão em produtos de valor agregado é um dos maiores desafios que se apresentam ante a comunidade científica (PANDEY et al., 2018).

Centenas de materiais plásticos estão disponíveis comercialmente, mas apenas alguns deles se qualificam como termoplásticos de commodities em termos de alto volume e preço relativamente baixo. Polipropileno (PP), Polietileno de baixa densidade (LDPE), PE de alta densidade (HDPE), cloreto de polivinil (PVC), Poliestireno (PS) e tereftalato de polietileno (PET) representam aproximadamente 90% da demanda total, conforme figura 7.

Figura 7 – Consumo mundial de termoplásticos



Fonte: PlasticsEurope, 2008

O perfil de utilização parece ser consistente nas regiões desenvolvidas do mundo. Mais de um terço do consumo é em aplicações de embalagem (com produtos comuns, como recipientes e sacolas plásticas). Este perfil varia um pouco nos países em desenvolvimento, por exemplo, as embalagens correspondem a 42%, na Índia (ANDRADY, et al., 2009). No Brasil também o setor de embalagens é o segmento que mais utiliza plásticos, correspondendo a mais de um terço de todo o consumo nacional (CANEVAROLO JR, 2006).

4.2.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é uma parafina da família das olefinas e é um termoplástico semicristalino pela polimerização do mero propeno, obtido tradicionalmente por sistema catalítico estereo-específico do tipo zigler-natta, formando cadeias longas. A maior parte (90-95%) do PP comercial é do tipo isotático (i-PP), estando as unidades de PP com as cabeças unida as caudas, formando uma cadeia com todos os grupos metila orientados para o mesmo lado (CANEVAROLO JR, 2006).

A forma isotática do PP apresenta-se como sólido semicristalino, se destaca entre outros termoplásticos como matriz de materiais compósitos para diferentes aplicações, devido a sua elevada resistência química, fácil moldagem, fácil coloração, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, boa resistência ao impacto acima de 15 °C, boa estabilidade térmica e miscibilidade. Outra característica do PP é a baixa densidade (0,905 g/cm³), que torna os seus produtos relativamente leves. Seu percentual de cristalinidade oscila entre 50 a 80%, conforme as condições de processamento. As propriedades mecânicas são utilizadas para prever as propriedades dos produtos finais a partir do PP (GHASEMI et al., 2016; LIANG et al., 2015).

Hoje, o PP encontra uso significativo como matriz polimérica para compósitos poliméricos e nanocompósitos. WAMBUA e colaboradores (2001), em seu trabalho, obtiveram bons resultados com compostos poliméricos de PP e kenaf, uma fibra natural. Considerando o custo e o impacto ambiental, com base na análise do ciclo de vida (ACV) e no custo do ciclo de vida (CCV), o uso de nanocompósitos de PP, possui vantagens sobre outras alternativas poliméricas, como o polietileno de baixa densidade (LDPE), sem causar muitos danos ao meio ambiente (ROES et al. 2020; BAFANA et al., 2017).

4.3 Fibras vegetais

Além dos polímeros sintéticos como os termoplásticos, os polímeros também podem ser naturais. A celulose, presente em quase todos os vegetais, é um polímero natural chamado de carboidrato, sua longa cadeia é formada constituída por unidades de glicose ligadas por átomos de oxigênio. O óleo de mamona e o óleo de soja são outros produtos de origem vegetal que podem produzir polímeros (CALLISTER, 2007).

A fibra vegetal, foco desta pesquisa, é um dos tipos de fibras naturais. As outras são fibras minerais e animais. As fibras vegetais podem ser obtidas de diferentes partes das plantas como sementes, frutos, caule e folhas. (MOHANTY et al., 2005).

O uso de fibras vegetais como reforço em polímeros termoplásticos não é novo, contudo, nos últimos anos, em função da maior consciência ambiental global, tem-se observado um grande crescimento da demanda e aprimoramento das técnicas de processamentos desses compósitos. As fibras vegetais são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (tabela 1), possui alta resistência mecânica, baixa densidade, neutralização de gás carbônico (CO₂), biodegradabilidade, disponibilidade abundante e facilidade em processamento o que permite a sua utilização como reforço em compósitos poliméricos. O uso de fibras vegetais em compósitos pode reduzir o custo de produção e levar a obtenção de materiais compósitos ambientalmente mais amigáveis, também são utilizadas por apresentar baixa abrasão e melhorar a resistência mecânica dos materiais poliméricos (YAN et al., 2014; FONSECA-VALERO et al., 2015; GUVEN et al., 2017).

Entre as fibras vegetais mais estudadas como reforço para a fabricação de eco-compósitos pode-se citar a juta, linho, kenaf, cânhamo, sisal e rami, entre outras, na tabela 1, estão demonstrados os valores percentuais dos principais componentes destas fibras (KORONIS et al., 2015; JAYAVANI et al., 2016).

Tabela 1 – Percentuais dos principais componentes de usuais fontes de fibras vegetais

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Linho	71	18,6-20,6	2,2
Cânhamo	75-78,3	4-5,4	2-2,9
Juta	45-71,5	12-26	13,6-21
Kenaf	31-57	21,5-23	15-19
Rami	68,6-91	5-16,7	0,6-0,7
Sisal	73,1	13,3	11

Fonte: FOTOUH, 2015

Do látex da seringueira (*havea brasiliensis*), é extraída a borracha natural. Este já foi nosso produto de maior peso nas exportações, gerando o chamado Ciclo da Borracha na Amazônia (de 1827 a 1915). Hoje, a produção que era extrativista no período do ciclo mudou para o formato de plantação agrícola, e se deslocou para outros centros do agronegócio. Destaque para as plantações do oeste do Estado de São Paulo, região de São José do Rio Preto, Barretos, Catanduva, etc., responsáveis pela metade da produção nacional. O Brasil contribui com apenas 1% da produção mundial e não é autossuficiente, produzindo apenas metade do seu consumo (LOPES, 2017).

Os materiais compósitos vem amplamente sendo aplicado nas áreas de construção civil, aeroespacial, indústria automobilística etc., porém, a fibra majoritária nesse ramo é a fibra de vidro, que dentre as sintéticas é a mais econômica. Em comparação com a fibra vegetal, várias características são desfavoráveis a variante de vidro, principalmente quando se analisa pela perspectiva ambiental, sua produção demanda um alto gasto de energia, seus resíduos não são renováveis, não são recicláveis, e nem biodegradáveis. Já a fibra vegetal, vai na direção oposta em todos estes quesitos, baixo consumo de energia no processamento, renovável, reciclável, não produz riscos à saúde e é totalmente biodegradável, mas nem todas as características são favoráveis a variedade vegetal, suas propriedades mecânicas por exemplo são comprometidas pela absorção de umidade (LOPES, 2017).

As características de baixa densidade e boa resistência mecânica das fibras vegetais, conforme tabela 2, que podem ser transferidos aos compósitos e permitem a produção de peças mais leves, tem atraído o interesse das montadoras automotivas, que já começam a incorporação das fibras vegetais em peças plásticas, utilizadas em diversas partes de acabamento dos veículos (GUVEN et al., 2017; BEDIN, 2014). Na indústria automobilística os biocompósitos além de ajudarem na redução do peso do veículo, também podem reduzir em até 80 % o consumo de energia necessário para a produção de uma determinada peça (YAN et al., 2014; FOTOUH, 2015).

Tabela 2 - Propriedades mecânicas das principais fibras naturais e sintéticas.

Fibra	Densidade (g/cm ²)	Elongação (%)	Tensão na Ruptura (Mpa)	Modulo de Young (GPa)
Juta	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5
Linho	1,5	2,7-3,2	500-1.500	27,6
Cânhamo	1,47	2,0-4,0	690	70,0
Kenaf	1,45	1,6	930	53,0
Rami	1,5	3,6-3,8	400-938	61,4-128,0
Sisal	1,5	2,0-2,5	511-635	9,4-22
Vidro-E	2,5	0,5	2.000-3.500	70,0
Aramida	1,4	3,3-3,7	3.000-3.150	63,0-67,0
Carbono (padrão)	1,4	1,4-1,8	4.000	230-240

Fonte: FOTOUH, 2015

O uso de fibras vegetais em compósitos pode reduzir o custo de produção e levar a obtenção de materiais compósitos ambientalmente mais amigáveis. Estes materiais podem ser mais competitivos à medida que se utiliza como matérias-primas o grande volume de resíduos gerados na indústria madeireira e na agroindústria em todo o mundo (VÄISÄNEN et al., 2016). Borsoi e colaboradores (2011) demonstraram que as fibras de origem vegetal resultam em um impacto muito menor ao meio ambiente em comparação as fibras de vidro.

Além dos benefícios após uso, na fase da produção, as fibras vegetais tem diversos benefícios ambientais e mesmo sociais, uma vez que é fonte de

emprego em regiões menos industrializadas como as zonas rurais. (SATYANARYANA et. al., 2007).

O Brasil é quinto maior país em extensão territorial, favorecido pelo clima e relevo, também possui uma das maiores áreas cultiváveis. Sendo um país rico em biodiversidade, possui um vasto campo para pesquisa de vegetais (LOPES, 2017; MARINELLI et al., 2008).

Ainda no campo ambiental a utilização de fibras vegetais em compósitos apresenta grande potencial econômico, uma vez que é agente do sequestro de carbono. Este ganho econômico ocorre através do comercio de credito de carbono, pois compósito polimérico com fonte renovável em sua produção e utilização, diminui a emissão de dióxido de carbono (CO₂), com estudos apontando que em sua vida útil o compósito com fibra vegetal e polímero podem armazenar até 365kg de carbono por tonelada (MARINELLI et al., 2008).

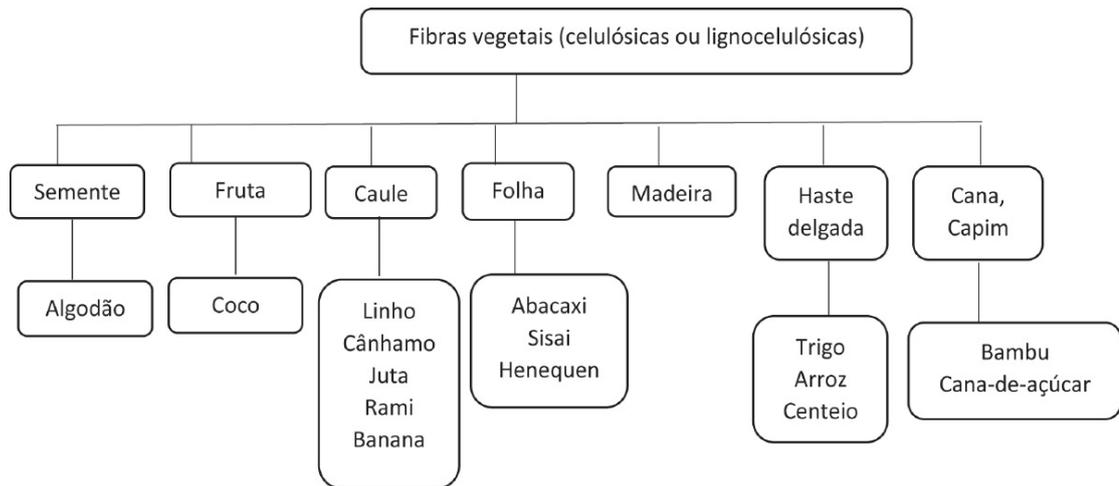
Um dos grandes problemas na utilização das fibras vegetais é sua falta de padronização, com suas características químicas e físicas sofrendo grande influencias das condições de cultivo como solo e clima. A composição heterogênea das fibras pode implicar variações no comportamento durante o processamento, afetando o produto final. Outra desvantagem das fibras vegetais são a baixa molhabilidade pelo polímero, que compromete a compatibilidade. E também é problemática a absorção de umidade elevada, devido aos grupos hidroxilas contidos na celulose e hemicelulose (BEG e PICKERING, 2008).

Tratamentos físicos e químicos podem ser utilizados para aumentar a compatibilidade entre as fibras vegetais e o polímero. Plasma e radiação são exemplos de tratamentos físicos, enquanto os tratamentos químicos podem utilizar anidrido maleico, silanos, hidróxido de sódio e peróxido entre outros (MARCONCINI et al., 2007).

As fontes de fibras vegetais são bem diversas como abacaxi (folha), algodão (semente), esponja (fruto), coco (fruto), juta (caule/talo), sisal (folhas), piaçava (folhas), curauá (folha) e linho (caule/talo), entre outras (KORONIS et al., 2015; JAYAVANI et al., 2016). A quantidade de estudos e aplicações destas fontes variam conforme as características apresentadas. Um dos fatores determinantes para as pesquisas está relacionado ao custo menor, em comparação com as fibras sintéticas em geral (LOPES, 2017).

As fibras vegetais podem ser extraídas de diversas partes das plantas, conforme mostra a figura 8. O caule e a folhas são as maiores fontes de fibras vegetais para uso em compósitos poliméricos (MOHANTY et al., 2005).

Figura 8 – Classificação das fibras vegetais



Fonte: MOHANTY et al., 2005

Fibra vegetal é uma expressão genérica que se refere a matéria de origem vegetal, independente do formato ou estado que se apresenta (MOHANTY et al., 2005; GUVEN et al., 2017; JAYAVANI et al., 2016). Já para os compósitos o termo fibra tem uso mais restrito, se referindo a matérias com geometria de grande razão entre comprimento e largura. Neste estudo o material de enchimento será utilizado em estado de pó, configurada como partícula, na nomenclatura de ciência dos materiais, onde a proporção entre comprimento e largura estão próximas, se assemelhando a uma esfera irregular (CALLISTER, 2007). No entanto por sua origem, seguindo o padrão da literatura, o material de reforço, será referido como fibra vegetal, ou mais especificamente fibra da casca da castanha-do-brasil (FC).

4.3.1 Castanha-do-brasil

A fonte de fibra vegetal deste estudo é casca do fruto da castanheira-do-brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl.), pertencente à família Lecythidaceae, também conhecida como castanheira-do-pará, é uma das mais exuberantes árvores da

Floresta Amazônica. Os frutos da castanheira são lenhosos de forma esférica (arredondada), e chamados popularmente de ouriços, os quais contêm entre 20 a 25 sementes, as amêndoas (castanha-do-brasil ou Brazil nut), recobertas por uma casca rígida (figura 9). As castanheiras ocorrem em agrupamentos chamados castanhais, concentrados principalmente na Amazônia Brasileira. Atualmente, cerca de 2 % da produção brasileira já é proveniente de áreas cultivadas (HOMMA, 2014). Este é um produto extrativista e não-madeireiro (KLUCZKOVSKI et al., 2015).

Figura 9 – Castanha-do-brasil



(A) Ouriço fechado; (B) ouriço aberto mostrando as sementes; (C) semente (amêndoas) da castanha-do-brasil. Fonte: MAUÉS et al., 2017.

A castanha-do-brasil possui grande utilidade e valor econômico, servindo para fins alimentícios, devido ao seu alto valor biológico, face à quantidade e qualidade dos aminoácidos que contêm, pois é um alimento rico em proteínas, lipídios e vitaminas podendo ser consumida ou usada para extração de óleo. Embora seu comércio tenha sido estabelecido há mais de 120 anos, somente após a decadência da borracha, na década de 1920, o seu comércio alavancou. Cerca de 80 % da produção de castanha foi destinada à exportação e passou a constituir o principal produto extrativo para exportação da Região Norte do Brasil (HOMMA, 2014; MAUÉS et al., 2017).

Muito embora a castanha-do-brasil tenha sua demanda em crescimento contínuo, a indústria de beneficiamento da amêndoa da castanha-do-brasil gera um resíduo da ordem de duas toneladas/mês de casca de castanha. O não reaproveitamento desse resíduo somado ao descarte realizado de modo inadequado tem acarretado danos diretos ao meio ambiente gerando problemas ambientais consideráveis. Portanto, o reaproveitamento racional desse resíduo pode contribuir para o fortalecimento da cadeia produtiva da castanha-do-brasil e

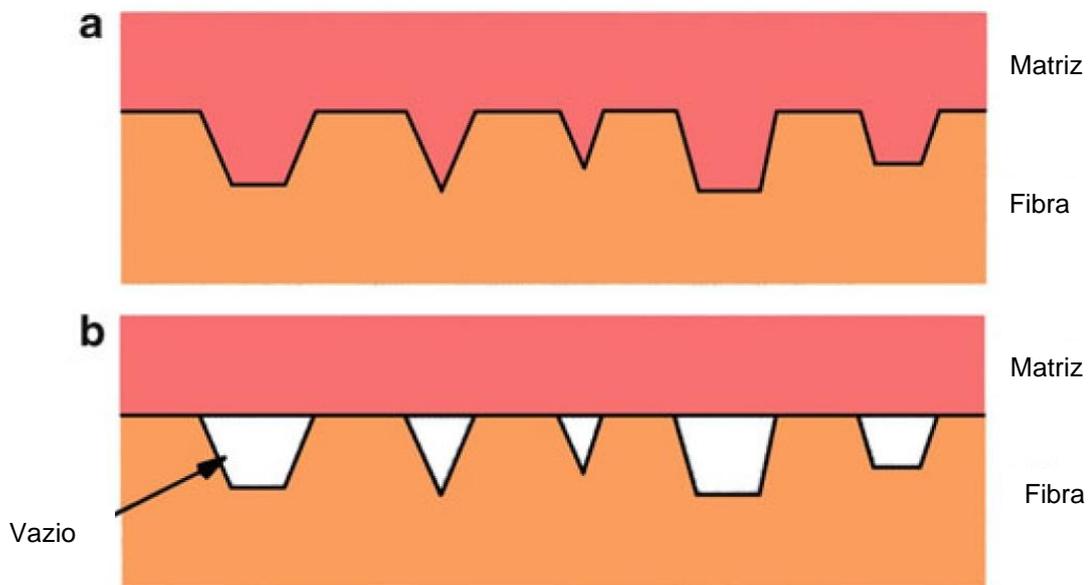
para o desenvolvimento econômico sustentável da região amazônica. Assim, a busca por alternativas tecnológicas para o reaproveitamento do resíduo gerado no beneficiamento da castanha-do-brasil é crucial tanto para reduzir o descarte e a necessidade do gerenciamento do resíduo como para potencializar a sua aplicação para o desenvolvimento de produtos de maior valor agregado (VÄISÄNEN et al., 2016; INAMURA et al., 2013).

A incorporação de fibras vegetais a plásticos tem sido reportada por diversos pesquisadores, que estudam a viabilidade do desenvolvimento de compósitos poliméricos de baixo custo reforçados por fibras vegetais por meio da avaliação das propriedades mecânicas, reológicas, elétricas e viscoelásticas desses compósitos (ROSÁRIO et al, 2011).

O processo de incorporação tem uma fase inicial de mistura das partes, que pode ser feita mecanicamente com os materiais sólidos ou com o polímero fundido. A homogeneização ocorre por meio de extrusão, usualmente em extrusora de dupla rosca (BEDIN, 2014; LOPES, 2017).

Um dos pontos críticos na produção de compósitos é a região de interface entre a carga e a matriz, a má adesão por baixa compatibilidade compromete a transferência de esforços, prejudicando as propriedades físicas conforme ilustrado na figura 10 (KUILLA et al., 2010; LI; HU; YU, 2008). A literatura tem mostrados resultados promissores de tratamentos físicos e químicos para a modificação superficial das fibras, reduzindo a diferença de polaridades e permitindo melhor interação e compatibilização entre fibras vegetais e matrizes poliméricas (MARCONCINI et al., 2007).

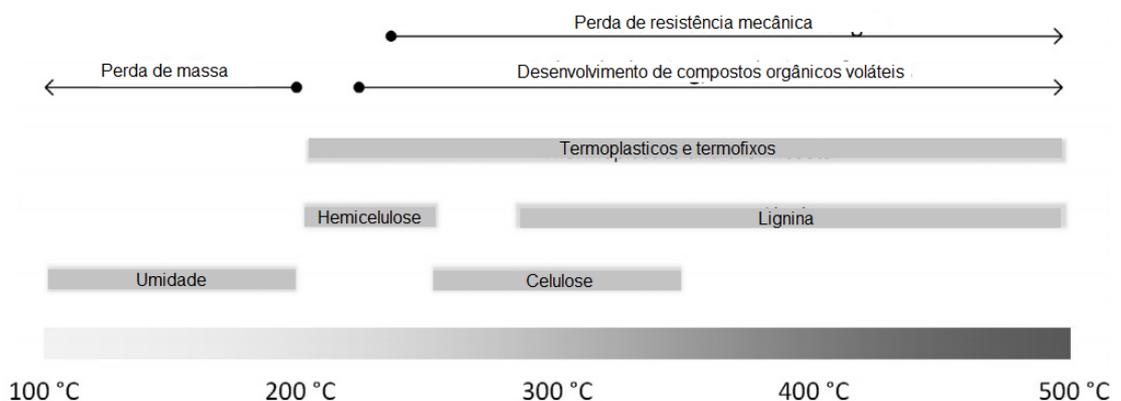
Figura 10 – Interface fibra/matriz



(a) Boa adesão; (b) má adesão. Fonte: CHAWLA, 2012

A temperatura é outro ponto nevrálgico na definição da fibra e do polímero utilizados. A incorporação é feita em estado fundido do polímero, que varia consideravelmente em função do material. O polímero LDPE possui temperatura de fusão de 110°C enquanto a temperatura do PET é de 270°C. Uma faixa de mais de 150°C. (CANEVAROLO JR, 2006). Considerando que os componentes das fibras começam a se degradar em temperaturas moderadas, este é um limitante na combinação da fibra e do polímero (VELDE e KIEKENS, 2001). Na figura 11 são representadas as temperaturas de degradação e algumas características afetadas pela temperatura.

Figura 11 – Faixas de degradação térmica em compósitos polímero/fibra vegetal



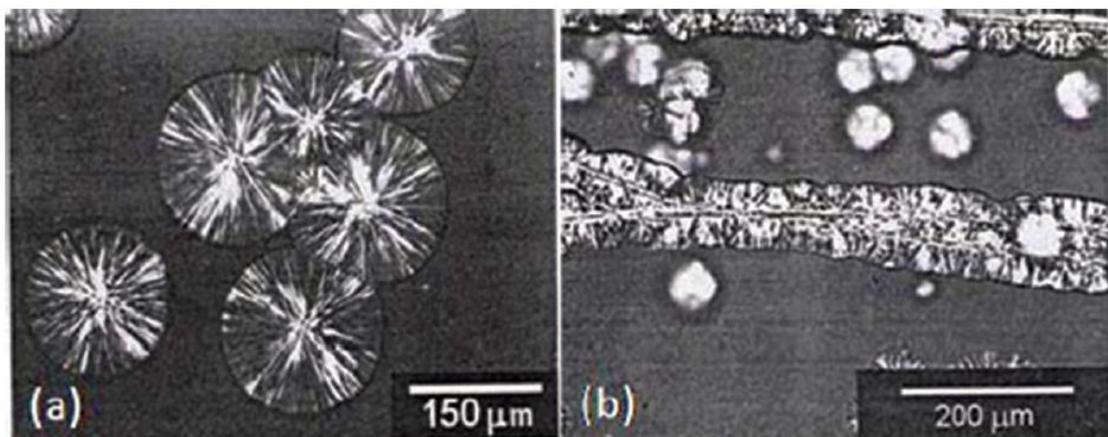
Fonte: (VÄISÄNEN et al., 2016)

A morfologia do polímero vai determinar suas características físicas e químicas. O PP é um polímero semicristalino, com o índice de cristalinidade variando entre 50 a 80%, conforme condições de processamento. A inserção de outras moléculas na composição tem forte influência no nível de cristalinidade, que afeta propriedades como estabilidade dimensional e térmica, rigidez e transparência (CANEVAROLO JR, 2006).

Em escala micrométrica as cadeias poliméricas do PP se organizam em cristalitos, que formam uma estrutura lamelar, organizada em uma estrutura maior chamada de esferulito (figura 12a).

A presença da fibra vegetal, entre as cadeias do polímero, vai impedir a solidificação da estrutura esferulítica normal do PP, mudando para uma estruturação em colunas, ocorrendo o fenômeno de transcristalização na interface entre a fibra e o polímero, na superfície da fibra, conforme observado na figura 12b. A transcristalização ainda é um fenômeno que não foi completamente esclarecido, mas estudos apontam que este mecanismo pode gerar ganho de propriedades em compósitos poliméricos com fibras como reforço (MANCHADO et al., 2001).

Figura 12 – Micrografia de crescimento do esferulitos



(a) PP puro depois de 2430s; (b) Compósito PP/linho (80/20 wt%), fenômeno de transcristalização, depois de 180s. Fonte: Manchado et al., 2003.

4.4 Grafeno

O grafeno, um arranjo bidimensional de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 que tem a espessura de um átomo de carbono, considerado a unidade estrutural básica de outros alótropos de carbono, é um novo nanomaterial que surge no século XXI. Este novo nanomaterial com propriedades excepcionais tais como alta estabilidade térmica, elevada área superficial, elevada transmitância ótica, propriedades retardadoras de chama do polímero puro, entre outras, mostrou um grande potencial para várias aplicações, tais como transistores de efeito de campo, supercapacitores, baterias de íon de lítio, e compósitos de alto desempenho, entre outras. O grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004, por A. Geim e K. Novoselov cientistas da Universidade de Manchester, trabalho pelo qual, ambos os cientistas receberam o prêmio Nobel de física de 2010 (NOVOSELOV et al., 2004; GEIM & NOVOSELOV, 2007; YUAN et al., 2014).

O grafeno se apresenta como uma folha de carbono de camada única com uma estrutura de treliça embalada hexagonal, mostra muitas propriedades únicas como alta área específica da superfície teórica ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), boa transparência óptica ($\sim 97,7\%$), módulos de Young de alta ($\sim 1 \text{ TPa}$) e excelente condutividade térmica ($3000\text{-}5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) (HUANG et al. 2018).

As características do grafeno se devem principalmente as ligações covalentes do tipo carbono-carbono as quais produzem uma relação força / peso excepcionalmente alta. Esta ligação (sp^2) é de aproximadamente $0,142 \text{ nm}$. Dependendo do grupo de pesquisa, a espessura da camada de grafeno varia de $0,35$ a 1 nm em relação ao substrato SiO_2 . Em uma projeção teórica uma rede com 1 metro quadrado de grafeno poderia suportar um gato de 4 kg . A rede seria praticamente invisível, “pesaria $0,77$ miligramas - menos do que o peso do bigode de um gato” (VAN NOORDEN, 2011).

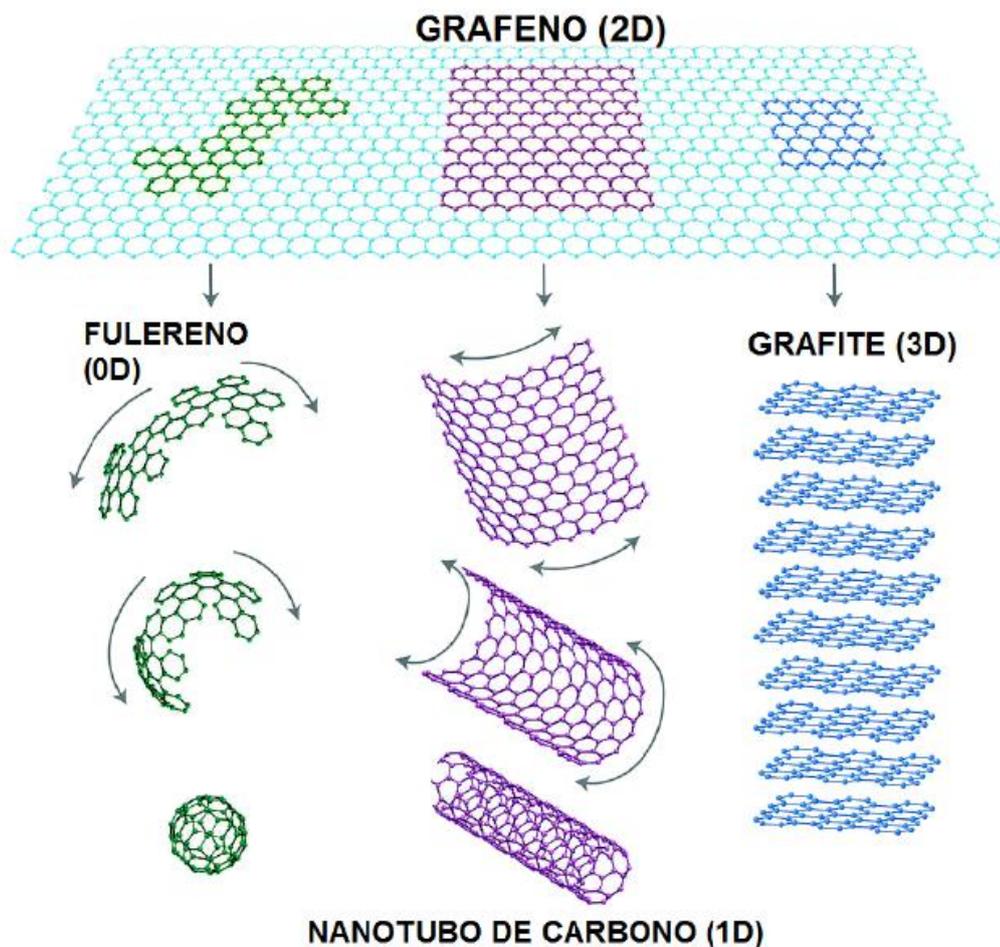
Por muito tempo a folha plana de grafeno foi apenas um material de especulações teóricas, sua produção era considerada inviável, uma vez que esses cristais 2D seriam instáveis termodinamicamente ou poderiam se enrolar (YOUNG et al. 2012).

Em 1940, foi estabelecido teoricamente que o grafeno é o alicerce da grafite. Em 2004, Geim e colaboradores da Universidade de Manchester identificaram com sucesso camadas únicas de grafeno e outros cristais em 2D (GOMEZ-NAVARRO et al., 2008) em um experimento simples de bancada, que antes eram considerados termodinamicamente instáveis e não podiam existir sob

condições ambientais. Na literatura de ciências da superfície, existem vários relatórios, que datam de mais de 40 anos, reivindicando a preparação e observação de finas camadas gráficas em substratos metálicos. Brodie (1859) primeiro relatou, há mais de 150 anos, a preparação de óxido de grafite (YOUNG et al. 2012).

O grafeno é a terceira e mais recente descoberta das estruturas formadas por carbono. Primeiramente vieram os fulerenos em forma de bola de futebol, descobertos em 1985, e em seguida os nanotubos de carbono, caracterizados pela primeira vez em 1991 (figura 13). Os dois primeiros tiveram até agora um impacto limitado na indústria. Mas agora o grafeno, uma folha plana de carbono com um átomo de espessura, parece estar cercado por presságios favoráveis (YOUNG et al. 2012).

Figura 13 - Representação estrutural dos alótropos de carbono



Fonte: GEIM e NOVOSELOV, 2007

A resistência à tração do grafeno é semelhante ou ligeiramente superior à do nanotubo de carbono (CNT), mas muito maior que o aço, Kevlar, HDPE e borracha natural. A única desvantagem das CNTs como nanofiller é o maior custo de produção em relação às cargas tradicionais (KUIILLA et al., 2010).

As pesquisas sobre os fulerenos não levaram a aplicações pertinentes, e embora os nanotubos tenham se saído melhor, eles têm alto custo e sistemas de produção difíceis de controlar. Seu impacto industrial moderado tem mostrado quão complexo é partir de dados teóricos promissores e chegar a um produto comercialmente viável. O tempo de maturação de um produto da teoria até causar impacto na indústria pode levar 20 anos ou mais apontam muitos fabricantes de nanotubos. Sobre o grafeno as perspectivas são similares (VAN NOORDEN, 2011).

No primeiro ano de sua descoberta o grafeno foi objeto de estudo de cerca de 3.000 pesquisas e mais de 400 pedidos de patentes. A Coreia do Sul vem tendo um papel de destaque com um investimento previsto de US\$ 300 milhões para comercializar o material, com empresas como Samsung focadas em possíveis produtos derivados do grafeno. (VAN NOORDEN, 2011)

O grafeno pode ser preparado usando quatro métodos diferentes. O primeiro é a deposição de vapor químico (CVD) e crescimento epitaxial, como a decomposição do etileno nas superfícies de níquel. A segunda é o crescimento epitaxial em superfícies eletricamente isolantes, como o carbeto de silício (SiC). O terceiro método é a esfoliação micromecânica da grafite, que também é conhecida como método de 'scotch tape' ou clivagem e o quarto é a redução baseada em solução de óxido de grafeno (KUIILLA et al. 2010). Os dois primeiros tipos são técnicas denominadas "bottom-up", em oposição, os dois últimos são "top-down". (YOUNG et al. 2012).

O método de crescimento epitaxial na superfície de pastilhas de carbeto de silício tem se mostrado mais promissor em termos de qualidade, na síntese do grafeno. Essa técnica gera resultados mais homogêneos evitando problemas com as variedades de lote para lote do que a síntese de nanotubos, e as folhas planas produzidas são maiores e também mais fáceis de manusear do que os nanotubos.

Uma aplicação óbvia de grafeno está no campo dos nanocompósitos e os pesquisadores que trabalham com outras formas de nanocompósitos, como os reforçados por nanotubos ou nanoargilas, agora reorientam seus esforços para os nanocompósitos de grafeno. (YOUNG et al. 2012).

Os nanocompósitos polímero/grafeno têm despertado grande interesse tanto da academia como da indústria. A incorporação de grafeno em polímeros melhora consideravelmente a condutividade elétrica, a estabilidade mecânica, a estabilidade térmica, as propriedades de barreira a gases e as propriedades retardadoras de chama do polímero puro (YUAN et al., 2014; DU & CHENG 2012; BIAN et al., 2017; LIANG et al., 2015).

No entanto, a produção de nanocompósitos polímero/grafeno ainda apresentam grandes desafios, principalmente para o processamento de nanocompósitos pelo método clássico de mistura mecânica no estado fundido. Devido ao pequeno tamanho, a elevada área de superfície específica e a presença de elétrons “ π ”, as nanofolhas de grafeno se tornam suscetíveis as forças de van der Waals, as quais promovem a formação de agregados irreversíveis durante os processos de preparação e aplicação (KUILLA et al., 2010).

Por outro lado, as folhas de óxido de grafeno (GO), são alternativas interessantes. No caso do GO, há diversos grupos funcionais óxidos presentes entre as folhas de grafeno. Estes grupos funcionais (hidroxil, epóxido, dióis, cetonas e carboxílicos) podem alterar significativamente as interações de Van der Waals e serem mais compatíveis com polímeros orgânicos. Os grupos carbonila e carboxílicos adicionais localizados na borda das folhas, tornam as folhas de óxido de grafeno acentuadamente hidrofílicas, permitindo que elas inchem e se dispersem rapidamente em água. Por esse motivo, o GO vem atraindo considerável atenção como nanocarga para nanocompósitos de polímero (DU & JIAN, 2019, ZHANG et al. 2019).

Muito antes do recente aumento de interesse em materiais à base de grafeno, considerável conhecimento foi desenvolvido na preparação da oxidação de grafite, que é composta de folhas de óxido de grafeno individuais. Brodie primeiro relatou, há mais de 150 anos, a preparação de óxido de grafite. O material resultante era altamente oxidado com uma razão C/O/H de cerca de 2,2/1/0,8, característico dessas rotas químicas. O método Brodie foi modificado por Staudenmaier e depois refinado por Hummers e Offeman, empregando uma mistura de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio (HUMMERS & OFFEMAN, 1958) .

O espaçamento entre camadas das folhas de óxido de grafeno no óxido de grafite está entre 0,6 nm e 1,0 nm, dependendo da umidade relativa. Sua

estrutura é semelhante à da grafite, que é composta de pilhas de folhas de grafeno mais espaçadas, mas uma diferença importante é que o óxido de grafite pode ser facilmente esfoliado por sonicação para produzir suspensões coloidais de folhas de óxido de grafeno usando uma variedade de solventes diferentes (PARK & RUOFF, 2009; PARK, 2017).

A vantagem do óxido de grafeno em relação ao grafeno puro é a capacidade de produzir material em grandes quantidades. A redução pode melhorar as propriedades do óxido de grafeno, embora ainda não tenha sido possível reduzir o material totalmente de volta ao grafeno (STANKOVICH et al., 2007).

A redução do GO pode ser realizada por uma variedade de agentes químicos redutores fortes, tóxicos e venenosos, tais como hidrazina e boro-hidreto de sódio, temperaturas elevadas por longos períodos ou tratamento térmico a altas temperaturas numa atmosfera inerte; por métodos solvotérmicos que requerem altas temperaturas, acima de 100 °C e altas pressões (DU & JIAN, 2019). A redução química com uso da hidrazina é um dos métodos mais populares, que pode levar a uma redução significativa, na resistência elétrica, mas a relação C/O ainda não é muito melhor que 6/1 (DREYER et al., 2010).

A redução do GO pode também ser realizada por métodos mais amigáveis. Entre estes métodos destacam-se a redução eletroquímica, e o uso de diferentes fontes de irradiação como radiação ultravioleta, laser de excimer KrF e a radiação ionizante (feixe de elétrons, raios gama) (ZHANG et al., 2012).

A literatura apresenta compósitos de polímero e grafeno/GO com diferentes matrizes poliméricas, tais como o PMMA, PVA, EVOH, PE, PC, e PP, entre outras. As propriedades mecânicas combinadas com propriedades elétricas, térmicas, de barreiras e muitas outras têm sido extensivamente investigadas (LIANG et al., 2015; ZHONG et al., 2016).

Ahmad e colaboradores (2016) afirmaram que é clara a modificação da microestrutura e ganhos de propriedades mecânicas do polipropileno devido a adição do grafeno. A estabilidade térmica também é significativamente melhorada, assim como a temperatura de fusão é aumentada.

4.5 Radiação Ionizante

A Radiação Ionizante é uma das formas de compatibilizar os polímeros com as cargas na produção de compósitos. Radioatividade é o fenômeno de emissão de partículas e radiações eletromagnéticas por um átomo em função da deterioração do núcleo. A radiação é ionizante quando é capaz de retirar um elétron de um átomo ou molécula, ionizando a matéria (PRZYBYTNIAK, 1968).

O átomo é composto por partículas de prótons e nêutrons no núcleo, e elétrons na parte externa. A radiação depende dos fenômenos ocorridos no núcleo do átomo, onde há maiores energias envolvidas. Há 3 tipos destas emissões radioativas, alfa, beta e gama (FELTRE, 2004).

As radiações podem ser prejudiciais pois podem afetar o funcionamento das células humanas por exemplos, levando ao câncer. Mas com o conhecimento acumulado sobre os princípios da radiação, é possível utilizar a radiação de forma segura e esta é utilizada nos mais diversos campos como agricultura, medicina e geração de energia.

O resultado da radiação ionizante nos polímeros depende do tipo de radiação, tipo de polímero e das condições de processo (atmosfera e temperatura). De acordo com os fatores citados pode ocorrer a reticulação e cisão das cadeias poliméricas com umas das duas características se sobrepondo, levando a alterações das propriedades mecânicas e térmicas (DRISCOLL et al., 2009; FERREIRA et al., 2014).

A reticulação, ou *crosslinking*, é a formação de redes tridimensionais por duas ou mais ligações moleculares, do tipo covalente.

O processo de cisão, que é um tipo de degradação, é a ruptura de parte das ligações das cadeia principal da macromolécula, e formação de novas ligações com redução das propriedades físico mecânicas (JAE BYUN et al., 2007; CANEVAROLO JR., 2006).

No caso do PP que é utilizado nesta pesquisa, o processo predominante é o de cisão da cadeia principal da macromolécula. A presença de oxigênio favorece a cisão pela formação de peróxidos, que impedem a recombinação de radicais poliméricos (MIRANDA, et al, 2009; VERTES 2003). A degradação rompe as cadeias poliméricas permitindo que o PP hidrofóbico forme novas ligações com partículas hidrofílicas. De acordo com a literatura, o polipropileno irradiado com

raios gama na presença de ar é um eficiente agente compatibilizante para nanocompósitos de PP (GÜVEN & ZENGIN, 2011; THAKUR et al., 2010).

O uso de radiação ionizante para modificação da estrutura do PP pode ser feita a temperatura ambiente, sem uso de iniciadores químicos e livres de solventes, portanto, não poluentes, tornando o processo menos ambientalmente agressivo (YASIN, et al, 2013)

Além disso, muitos materiais tratados pelos processos de radiação, apresentam melhores resultados àquela obtida pelos processos convencionais. Devido a estas vantagens muitas pesquisas são realizadas sobre o uso da radiação como opção aos processos tradicionais de compatibilização e desenvolvimento de compósitos de polímeros sintéticos e naturais reforçados com fibras vegetais modificados por radiação ionizante (CZVIKOVSKY, 1996; KHAN, et al., 2008).

4.6 Ultrassom

O ultrassom é uma parte do espectro do som que vai de 20 KHz até 10 MHz gerado por um transdutor que converte energia mecânica PI elétrica em energia acústica de alta frequência. Os efeitos químicos do ultrassom derivam primariamente da cavitação acústica. Bolhas colapsam nos líquidos resultando em uma enorme concentração de energia a partir da conversão de energia cinética do líquido em movimento. Os efeitos químicos do ultrassom caem nas seguintes áreas: sonicação de sistemas homogêneos de líquidos, emulsificação de sistemas heterogêneos de líquidos, sonocatálise e sonicação de sistemas líquidos-sólidos para homogeneizar, desagregar, cisalhar e dispersar partículas (WANG e CHENG, 2009).

A cavitação acústica é responsável pelos mecanismos primários dos efeitos da sonicação. Quando líquidos de sonicação em altas intensidades, as ondas sonoras que se propagam nos meios líquidos resultam em ciclos alternados de alta pressão (compressão) e baixa pressão (rarefação). Durante o ciclo de baixa pressão, as ondas ultrassônicas de alta intensidade geram micro bolhas. Quando as bolhas atingem um volume no qual não conseguem mais absorver energia, elas colapsam violentamente durante um ciclo de alta pressão. Este fenômeno é denominado cavitação. Durante a explosão, são alcançadas, temperaturas muito

altas (~5.000 k) e pressões (~2.000 atm). A implosão do lado da bolha de cavitação resulta em jatos líquidos de velocidade de até 280 m/s (SUSLICK, 1998).

O líquido em movimento também gera forças de tensão e cisalhamento; causadas pelo rápido fluxo das moléculas do solvente ao redor da bolha cavitada, bem como uma intensa onda de choque emanada no colapso da bolha. Esta onda de choque de alta pressão que emana do lugar antes ocupado pela bolha é capaz de causar danos às células ou macromoléculas circundantes e induzir a esfoliação. Este efeitos são proporcionais ao tempo de sonicação (JOERSBO, 1992)

O tratamento com ultrassom ou sonicação do óxido de grafeno (GO) e grafeno podem ser realizados a partir da esfoliação da grafite em solventes orgânicos. A sonicação da grafite e seus derivados, como o GO e RGO é considerada como um tratamento não destrutivo; muito embora o material sonicado possa ainda apresentar alguns defeitos estruturais (CIESIELSKI e SAMORÌ, 2014).

Processos químicos utilizam fortes oxidantes e redutores. Este caminho muita vezes geram muitos defeitos. No entanto, o ultrassom é uma alternativa comprovada para produzir grafeno de alta qualidade e em grandes quantidades. As pesquisas desenvolveram maneiras ligeiramente diferentes usando o ultrassom, e no geral, a produção de grafeno é um processo simples de uma etapa. (AN et al., 2010)

O ultrassom permite a preparação de grafeno em solventes orgânicos, surfactantes / soluções de água ou líquidos iônicos. Isso significa que o uso de fortes agentes oxidantes ou redutores podem ser evitado. Stankovich e colaboradores (2007) produziram grafeno por esfoliação por ultrassom. Essas amostras bem esfoliadas de óxido de grafeno não continham folhas com espessura maior que 1nm, levando a uma conclusão de que a esfoliação completa do óxido de grafeno até as folhas individuais de óxido de grafeno foi realmente alcançada nessas condições (STANKOVICH et al., 2007).

A modificação de nanomateriais tais como as nanocargas de óxidos metálicos, argila, grafeno, GO entre outros, através da sonicação vem se tornando mais comum, devido à alta eficiência, menor tempo de reação e facilidade (CIESIELSKI e SAMORÌ, 2014).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais principais:

- Polipropileno (PP) H301, fornecido pela Brasken S/A;
- Fibras da casca da castanha-do-brasil – resíduos provenientes das indústrias de beneficiamento da castanha-do-brasil (FC);
- Grafite – Química Ltda. (São Paulo, Brasil);
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 , 98%);
- Permanganato de Potássio ($KMnO_4$, 99,9%);
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2 , 30%);
- Dimetilformamida (DMF);
- Água Destilada;
- Ácido Clorídrico (HCl, 40%);
- Álcool etílico absoluto – (Etanol – C_2H_6O – 99,5% Synth).

5.2 Metodologia

5.2.1 Preparação e caracterização das fibras (FC)

O processo envolveu fragmentação das fibras da casca da castanha-do-brasil, lavagem com água destilada, secagem para retirada da umidade utilizando um forno com passagem de ar à temperatura de 60 ± 2 °C por 24 h, moagem em moinhos de bola e classificação granulométrica do pó obtido de FC (figura 14). Os particulados de FC com tamanho de partículas ≥ 125 μm foram usadas na preparação dos nanocompósitos híbridos.

Figura 14 - Separação da fibra por granulometria

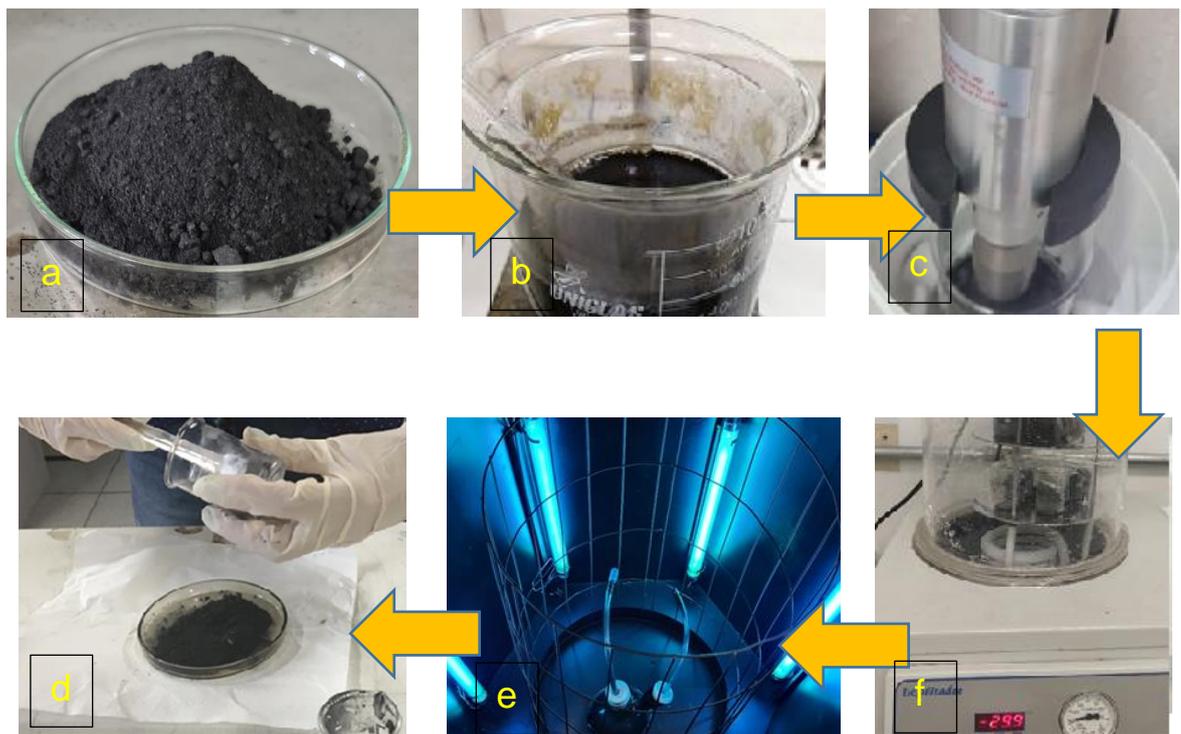


Fonte: Autor da tese.

5.2.2 Preparação e redução do óxido de grafeno (RGO)

O óxido de grafeno foi sintetizado a partir da grafite em pó com base no método originalmente apresentado por Hummers (HUMMERS, 1958) e modificado pelo nosso grupo de pesquisa com base em diferentes artigos publicados na literatura (ZHANG, et al., 2012; DAUD et al., 2017; GEBREEGZIABHER, et al., 2019; DU, et al., 2019). A redução foi feita por radiação UVC, em atmosfera de nitrogênio, por 2h. Após a irradiação, o material foi congelado e liofilizado, resultando no oxido de grafeno reduzido (RGO).

Figura 15 - Grafite (a), solução com grafite e agentes oxidantes(b), ultrassom (c), liofilizador (d), câmara UV (e) e extração do rgo após liofilização (f)



Fonte: Autor da tese.

5.2.3 Preparação do polipropileno irradiado (PPI)

Parte do polipropileno foi submetido à irradiação gama, no Irradiador Multipropósito pertencente ao CTR-IPEN/CNEN-SP e utilizado como agente de compatibilização. As irradiações do PP foram realizadas à temperatura ambiente, na presença de ar, com dose de radiação de 40 kGy.

Figura 16 - PP virgem (a), PP irradiado (b)



Fonte: Autor da tese.

5.2.4 Preparação dos nanocompósitos

Primeiramente foram realizados ensaios preliminares conforme a formulação apresentada na Tabela 3, para selecionar as porcentagens ideais de FC, avaliar o uso de PPI ou MAPP como agente de compatibilização, bem como a incorporação do GO ou do RGO nos nanocompósitos híbridos de PP.

Tabela 3 - Formulação dos compósitos com fibra

Compósitos	PP puro (%) ^(b)	PPI ^(a) (%) ^(b)	Fibra (%) ^(b)	MAPP (%) ^(b)
PP	100	-	-	-
PP/MAPP/FC	94,75-89,5		5-10	0,25-0,5
PP/PPI/FC	90-60	5-20	5-20	-

(a) Irradiado com dose de radiação de 40 kGy; (b)% em massa;

Tabela 4 - Formulação dos nanocompósitos com GO/RGO

Nanocompósitos	PP puro (%) ^(b)	PPI ^(a) (%) ^(b)	FIBRA (%) ^(b)	GO (%) ^(b)	RGO (%) ^(b)
PP	100	-			
PP/GO	99,8	-	-	0,2	-
PP/PPI/GO	94,8	5	-	0,2	-
PP/RGO	99,8	-	-	-	0,2
PP/PPI/RGO	94,8	5	-	-	0,2

(a) Irradiado com dose de radiação de 40 kGy; (b)% em massa;

Os compósitos e nanocompósitos, de acordo com as composições apresentadas nas Tabelas 3 e 4, foram obtidos pelo processo de extrusão, utilizando uma extrusora dupla rosca com diâmetro de 16 mm e L/D = 25 da Haake Rheomix, pertencente ao Laboratório de Polímeros e Nanotecnologia do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN (CQMA/IPEN). As misturas foram feitas mecanicamente com, uma pré mistura das partes em estado sólido e posterior mistura e homogeneização no estado fundido na extrusora. Foram realizadas duas passagens do material para melhor homogeneização do compósito. As temperaturas utilizadas ao longo da rosca foram 190/200/200/190/190/180°C, e velocidade média de 50rpm.

As temperaturas variaram durante o processo, sendo necessário menores temperaturas e maiores velocidades para PP puro, enquanto adição de fibra, seguia no sentido contrário, maiores temperaturas com baixa velocidade. Considerando que a temperatura e tempo de exposição ao calor são fatores que afetam a degradação do material, a menor temperatura com a maior velocidade possível para PP com 20% de fibra foi o padrão definido, e replicados aos demais processamentos.

Figura 17 – Componentes do materiais do compósito (a), extrusora haake (b) e material compósito processado (c)



Fonte: Autor da tese.

Após extrusão os materiais foram alimentados ao funil de injeção da injetora de laboratório pertencente ao Laboratório de Polímeros e Nanotecnologia do CQMA/IPEN, para a confecção dos corpos-de-prova para a posterior caracterização. Foram produzidos os corpos de prova para ensaios de resistência mecânica a tração, flexão e impacto, e ensaios termomecânicos HDT e Amolecimento VICAT. O equipamento utilizado foi uma injetora de laboratório AX Plásticos®, modelo AX16l. As temperaturas seguiram o padrão da extrusão, com ligeira diferença 200/190/180°C.

Figura 18 - Injetora (a) e Corpos de prova injetados (b)



Fonte: Autor da tese.

5.3 Caracterização

5.3.1 Espectrometria de fluorescência de Raio-X (WDXRF)

Esta técnica utiliza um feixe de raio-x sobre a amostra, os diversos elementos da amostra vão emitir, como reação ao feixe de raio x, raio x fluorescente com frequência específica para cada elementos, permitindo a identificação dos elementos presentes.

As análises WDXRF das fibras vegetais, para determinação dos compostos inorgânicos, foram realizados no equipamento RIGAKU, modelo RIX 3000. Foram utilizados o método de parâmetros fundamentais com pastilha prensada do pó da fibra.

5.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de DRX é uma técnica vastamente utilizada no estudo de materiais, esta técnica utiliza o espalhamento da radiação X por estrutura cristalina, permitindo o estudo morfológico, fornecendo informações qualitativas e quantitativas das fases cristalinas presentes, permitindo determinar seu teor de cristalinidade.

As análises de raios X foram realizadas em um difratômetro marca Rigaku modelo Multiflex. O ângulo de varredura 2θ utilizado, dos espectros de difração esteve na faixa de 3 a 70° .

5.3.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio FTIR, utiliza ondas eletromagnéticas na frequência do infravermelho para determinar a vibração molecular das ligações químicas e identificar os grupos funcionais presentes na amostra.

As análises foram realizadas em um equipamento PerkinElmer Frontier, utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR), com a região do espectro analisada entre 500 e 4000 cm^{-1} .

5.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

Os ensaios de termogravimetria buscam conhecer o comportamento do material ante altas temperaturas, mediante taxa de aquecimento constante, indicando a temperatura de degradação térmica do material, sendo um bom indicador da sua temperatura de trabalho. Os ensaios foram realizados no equipamento Metler Toledo TGA, Módulo TGA/SDTA851e, operando com intervalo de temperatura de 30°C até 600°C, taxa de aquecimento 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50ml/min.

5.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios DSC buscam conhecer o comportamento térmico do material, através de ciclos de aquecimento e resfriamento, para encontrar a temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão ΔH_f , entalpia de cristalização ΔH_c , temperatura de transição vítrea (t_g) e percentual de cristalinidade. Os ensaios foram realizados no equipamento Metler Toledo DSC822e, operando no intervalo de temperatura de -30°C até 220°C, taxa de aquecimento 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50ml/min.. Em 3 ciclos de aquecimento/resfriamento, sendo utilizados os dados do 2º aquecimento.

5.3.6 Temperatura de Deflexão Termica (HDT)

Assim como os outros ensaios térmicos, HDT busca determinar a temperatura de trabalho do material, o teste consiste em manter pressão de flexão constante e elevar a temperatura até o corpo atingir a deformação padrão do ensaio. Os ensaios HDT foram realizados conforme norma ASTM D648-07, no equipamento CEAST HDT 6 VICAT, figura 19, operando com 1,8MPa, elevação de temperatura de 2°C/min até deformação de 0,25mm, com amostras submersas em óleo. ,

Figura 19 - Equipamento de ensaios CEAST HDT 6 VICAT.



Fonte: Autor da tese.

5.3.7 Temperatura de amolecimento VICAT

No ensaio VICAT o corpo é imerso em óleo e aquecido, uma agulha pressiona até com pressão constante até penetração da agulha atingir o valor padrão. Os ensaios VICAT foram realizados conforme norma ASTM 1525, no equipamento CEAST HDT 6 VICAT, figura 21, operando com carga de 10 MPa e elevação de temperatura de 120°C/h, até penetração de 1,00 mm da agulha, com amostras submersas em óleo.

5.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)

A análise MEV-FEG utiliza um feixe de elétrons para escanear a superfície de uma amostra, com a leitura do desvio dos elétrons, o aparato cria uma imagem do objeto, em escalas que não estariam acessíveis a microscopia ótica. As análises foram realizados em amostras dos compósitos fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro. As imagens foram obtidas com aumento de até 200.000 vezes em equipamento da marca JEOL modelo MEV FESEM JEOL JSM-7401F (Figura 20).

Figura 20 - Microscópio MEV FESEM JEOL JSM-7401F



Fonte: Autor da tese.

5.3.9 Ensaio mecânico de resistência a flexão

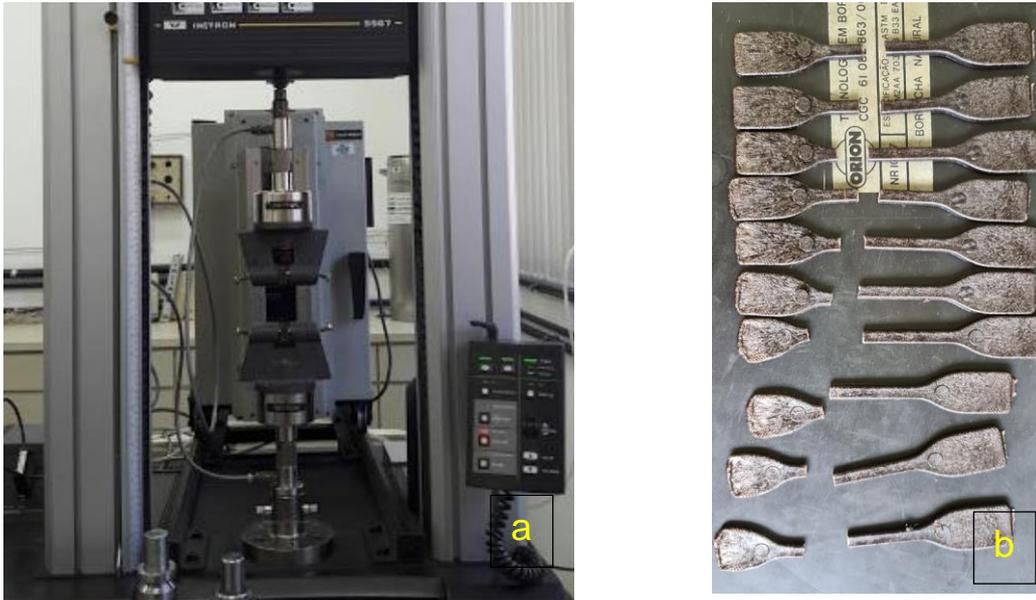
Os ensaios de resistência a flexão utilizaram a metodologia de três pontos, sendo dois pontos de apoio ao corpo de prova, que é pressionado pelo terceiro ponto no centro do corpo, no sentido transversal. Os ensaios seguiram a metodologia da norma ASTM D790. Foram realizados em uma máquina Emic DL2000, com avanço de 1,55mm/min, limitado a 5% de deformação específica.

5.3.10 Ensaio mecânico de resistência tração

O ensaio de resistência a tração consiste em prender um corpo de prova entre garras que irão tracionar o corpo no sentido longitudinal.

Os ensaios de resistência a tração seguiram a metodologia da norma ASTM D638, foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos, modelo instron 5567 (fig. 21). A velocidade de subida da garra foi de 50mm/min, com medida inicial entre garras de 50mm.

Figura 21 - Injetora (a) e Corpos de prova injetados (b)

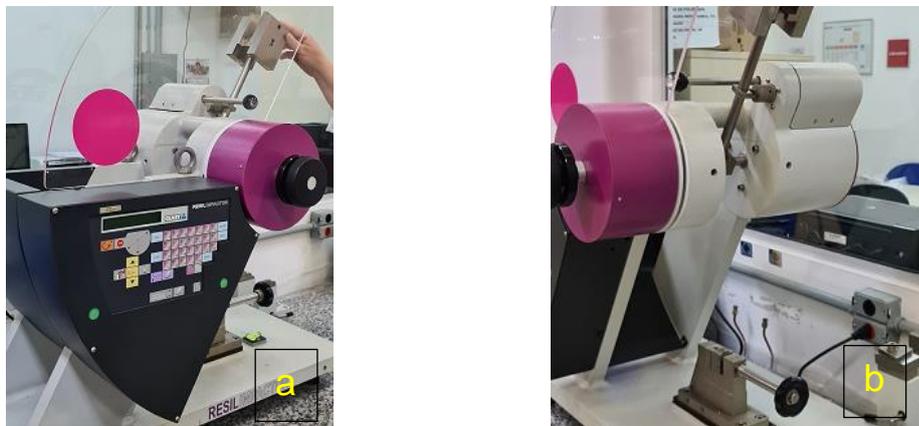


Fonte: Autor da tese.

5.3.11 Ensaio mecânico de impacto IZOD

Nos ensaios de resistência ao impacto um corpo de prova com um corte padronizado é preso e atingido por um pendulo, a quebra do corpo deve absorver parte da força do movimento do pendulo, indicando sua resistência ao impacto. Os ensaios seguiram a metodologia da norma ASTM D256-10. O equipamento utilizado foi um Resil Impactor (figura 22).

Figura 22 – Equipamento de ensaio de impacto



Fonte: Autor da tese.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização do RGO e FC

6.1.1 Caracterização física e química

A seguir na tabela 5, são apresentados os resultados da análise química de composição orgânica para as fibras vegetais da casca de castanha-do-brasil.

Tabela 5 – Composição orgânica da fibra da casca de castanha-do-brasil

Composto	Quantidade* (%)
Celulose	38,2 ± 1,0
Lignina	54,1 ± 1,1
Extrativos	3,9 ± 0,2

Fonte: Autor da tese.

Os valores apresentados são específicos desta amostra, pois a composição orgânica pode ser afetada por diversos fatores como clima, local, idade, condições do solo entre outros. A lignina é um polímero de estrutura amorfa, hidrofóbico, que forma a parede celular, protegendo os carboidratos (celulose) (SATYANARAYANA, 2007). Os resultados apresentaram 54% de lignina, uma grande quantidade quando comparada a outras fibras vegetais comumente utilizadas como reforços em compósitos, como juta com ~15% de lignina, o rami com ~0,7%, e o sisal com 11% de lignina (KORONIS et al., 2013; JAYAVANI et al., 2016). De acordo com AGRAWAL et al., 2000 e ROZMAN et al., 2000, o alto teor de lignina torna a fibra bastante flexível; além disso, os grupos hidroxila e anéis aromáticos presentes na lignina proporcionam boa compatibilização entre a fibra e a matriz.

A celulose é o polímero natural mais abundante da natureza, formado pelo mero celobiose, o qual é responsável pela resistência mecânica, apresentando o maior módulo de Young entre os materiais lignocelulósicos. O nível de celulose apresentados na tabela é 38,2%, este nível fica abaixo da fibra do sisal com 73,1% e acima da fibra da piaçava com 31,6% (FENGEL; WEGENER, 1989 apud MORAES, 2010; MULINARI et al., 2010).

O teor de umidade e densidade da fibra são apresentados na tabela 6. O teor de umidade é um fator de grande influência para as fibras vegetais utilizadas como reforço em compósitos, altos níveis podem prejudicar todas as propriedades mecânicas. O teor de umidade de 14,7% encontrado para a fibra da casca da castanha-do-brasil é próximo ao verificado para as fibras de juta (10 %) e de curauá (9,1%) (SPINACE et al., 2009), usadas como reforço em compósitos poliméricos (BLEDZKI et al., 1996).

Tabela 6 – Teor de umidade e densidade da fibra da casca de castanha-do-brasil (FC)

	Teor de umidade (%)	Densidade (g/cm ³)
FC	14,7 ± 0,1	1,33 ± 1,0

Fonte: Autor da tese.

O valor da densidade de 1,33 g/cm³ apresentada na tabela 6 para a fibra é próximo aos valores registrados para outras fibras vegetais, tais como as fibras de rami (1,50 g/cm³), juta (1,45 g/cm³) e curauá (0,92 g/cm³). Em comparação com as fibras sintéticas, a densidade da fibra da casca da castanha-do-brasil é próxima a registrada para a aramida (1,4 g/cm³) e muito menor que a registrada para a fibra de vidro (tipo E) (2,5 g/cm³) (SATYANARAYANA, 2007).

6.1.2 Espectrometria de fluorescência de Raio X - WDXRF

A seguir na tabela 7, são apresentados os resultados da análise de fluorescência de raio X, para as fibras da casca de castanha-do-brasil.

O metabolismo e crescimento das plantas estão diretamente ligados à presença de 16 nutrientes fundamentais, três não minerais (C, H, O) e treze minerais, estes divididos em nutrientes primários, secundários e micronutrientes. Entre os três maiores percentuais encontrados nas amostras, cerca de 70% do total, estão o potássio (K), nutriente primário, com 46,5%, o cálcio e o enxofre, nutrientes secundários, com 12,6% e 9,0%, respectivamente. Estes elementos são fundamentais para o crescimento das plantas, e são absorvidos diretamente do solo (POTAFOS, 1998).

Tabela 7 – Composição inorgânica da fibra da casca de castanha-do-brasil

Composto	Quantidade ($\mu\text{g/g}$)	Incerteza ($\mu\text{g/g}$)	Quantidade* (%)
K ₂ O	34381	± 500	46,5
SO ₃	9356	± 100	12,6
CaO	6684	± 100	9,0
Al ₂ O ₃	6533	± 100	8,8
Fe ₂ O ₃	6380	± 100	8,6
MgO	3214	± 100	4,3
BaO	2711	± 100	3,7
SiO ₂	2019	± 100	2,7
P ₂ O ₅	1735	± 100	2,3
OUTROS	980	-	1,3

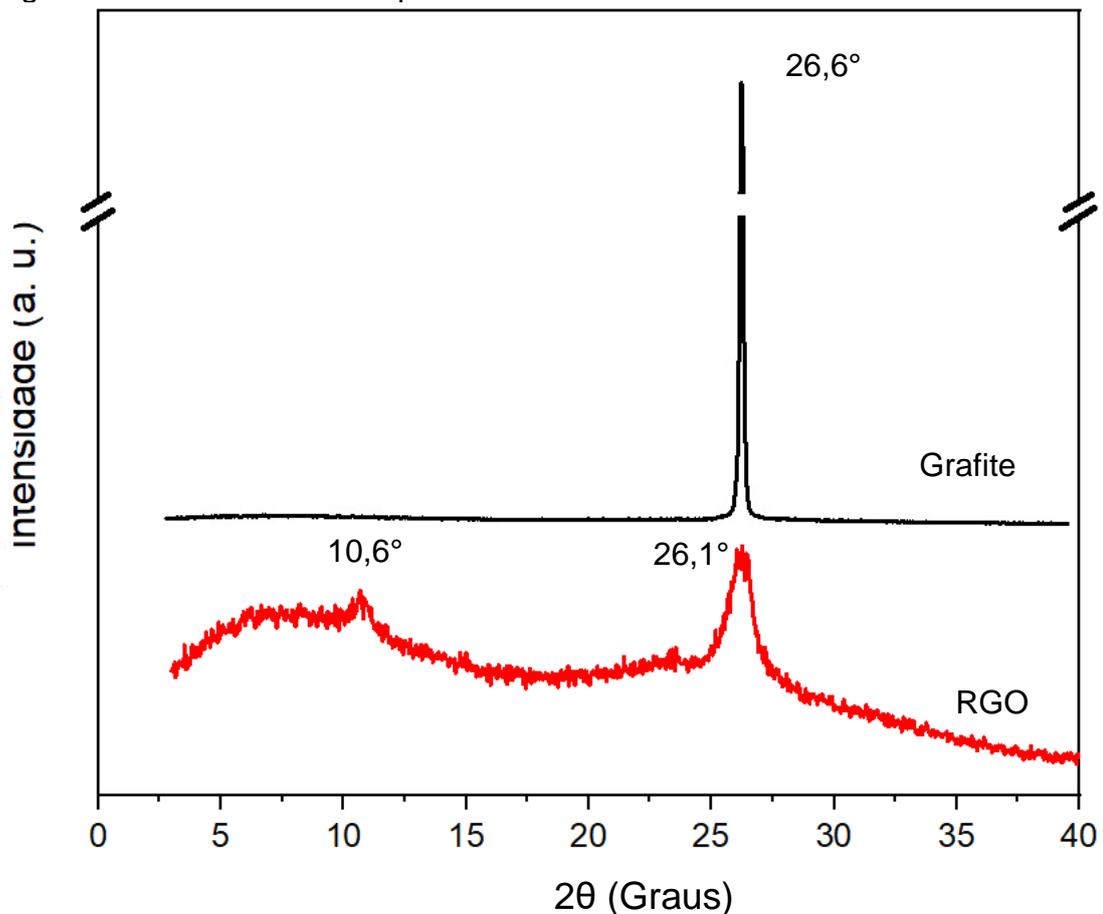
Fonte: Autor da tese.

*Entre composições inorgânicas encontradas

5.1.3 Difração de Raio X – DRX

As curvas de DRX para grafite e o RGO são mostrados na figura 23. Conforme a literatura, a grafite exibe um pico agudo em $26,6^\circ$, plano basal (002), e espaçamento 0,335 nm, entre as folhas de grafeno, o qual desaparece devido ao processo de oxidação e pode reaparecer após a redução. A partir da figura 4, pode-se observar que o pico $26,6^\circ$ reapareceu no espectro do RGO, levemente deslocado para $26,1^\circ$, espaçamento 0,364 nm. A diferença de 0,019 nm no espaçamento do RGO, em relação aquele do GO, se deve a permanência de grupos funcionais ou ao enrugamento das folhas, observados nas imagens obtidas por MEV- FEG da superfície do RGO (figura 23), ou ainda, a ambos os fenômenos. No espectro do RGO observa-se também um pico em 10° , isto ocorre em função dos grupos funcionais óxidos (epóxi, hidroxila, carboxílico e carbonila), que se alojam entre as camadas e quebram as ligações de Van Der Waals. Para o RGO os picos transitaram entre 10° e 26° , dependendo do nível de grupos funcionais remanescentes (HUANG et. al., 2018). Enquanto os picos são agudos para GO e grafite, no RGO ele foi mais largo, com sua base podendo ir de 10° até 26° e seu centro oscilando conforme o nível de redução (figura 23).

Figura 23 – Curvas de DRX para a Grafite e RGO



Fonte: Autor da tese.

5.1.3.1 Tamanho do Cristalito

A tabela 8 apresenta o tamanho dos cristalitos e a quantidade de camadas, calculados de acordo com as equações 1, 2 e 3, descritas em materiais e métodos. Conforme mostrado na Tabela 8, a grafite apresentou, proporcionalmente, um cristalito de tamanho grande, com dezenas de camadas agrupadas. O que está de acordo com a literatura (HUANG et al., 2018; MARASCHIN, 2016; MUTHOOSAMY et al., 2015). Como mostrado na figura 4, a amostra de RGO, ainda apresenta características de GO, indicando que parte da amostra não foi completamente reduzida. Neste caso o ensaio apresenta dois picos. No pico 10,6°, com apenas duas camadas e espaçamento entre camadas de 0,84 nm segue parâmetros da literatura para GO. O pico 26,1°, com três camadas e espaçamento de 0,36 nm é característico de RG com redução eficiente.

Tabela 8 – Tamanho do Cristalito e Número de camadas

Amostra	2 θ ($^{\circ}$)	FWHM ^a ($^{\circ}$)	d ^b (nm)	Lc ^c (nm)	Número de camadas
Grafite	26,6	0,19	0,33	43,4	38
RGO	10,6	4,25	0,84	1,90	2
RGO	26,1	2,36	0,36	3,50	3

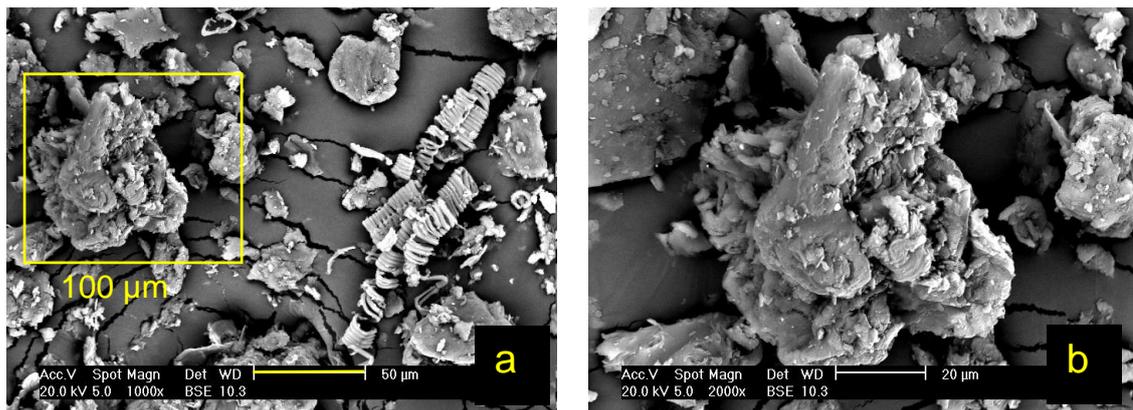
Fonte: Autor da tese.

(a) largura a meia altura do pico, (b) distância entre camadas, (c) tamanho do cristalito.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Nas figuras 24a e 24b são apresentadas as imagens obtidas por MEV da fibra da casca da castanha-do-brasil, com ampliação 1.000x e 2.000x, respectivamente

Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV das fibras da casca de castanha-do-Brasil



Fonte: Autor da tese.

Ampliação: (a) 1000x; (b) 2000x

A imagem 24b é a ampliação da região demarcada na figura 24a. As amostras utilizadas nas análises MEV, foram previamente fragmentadas, lavadas, secas e processadas em moinho de bolas até consistência de pó. Neste trabalho foi utilizado o pó da casca da castanha-do-brasil com tamanho de partículas iguais ou menores que 125 μm , selecionadas por. Nas figuras 24a e 24b pode-se observar partículas de diferentes tamanhos, chegando até aproximadamente 70 μm

Algumas fibras vegetais apresentam uma superfície lisa, devido a uma camada de cera, que recobre a fibra, esta cera prejudica a adesão, por afetar

diretamente a região de interface entre a fibra e a matriz, a qual por ser a área mais fraca do compósito, prejudica a transferência de esforços entre a matriz e o reforço. Em algumas situações é necessário realizar o tratamento de mercerização ou similar para atenuar este problema (LI; HU; YU, 2008; MULINARI et al., 2010)

Este problema não foi observado neste estudo. As partículas usadas apresentaram uma morfologia como a mostrada na figura 24b, onde a partícula em destaque apresenta uma superfície rugosa, com poros e protuberâncias que auxiliam o ancoramento mecânico (PAIVA et al., 1997; CAMPOS, 2015)

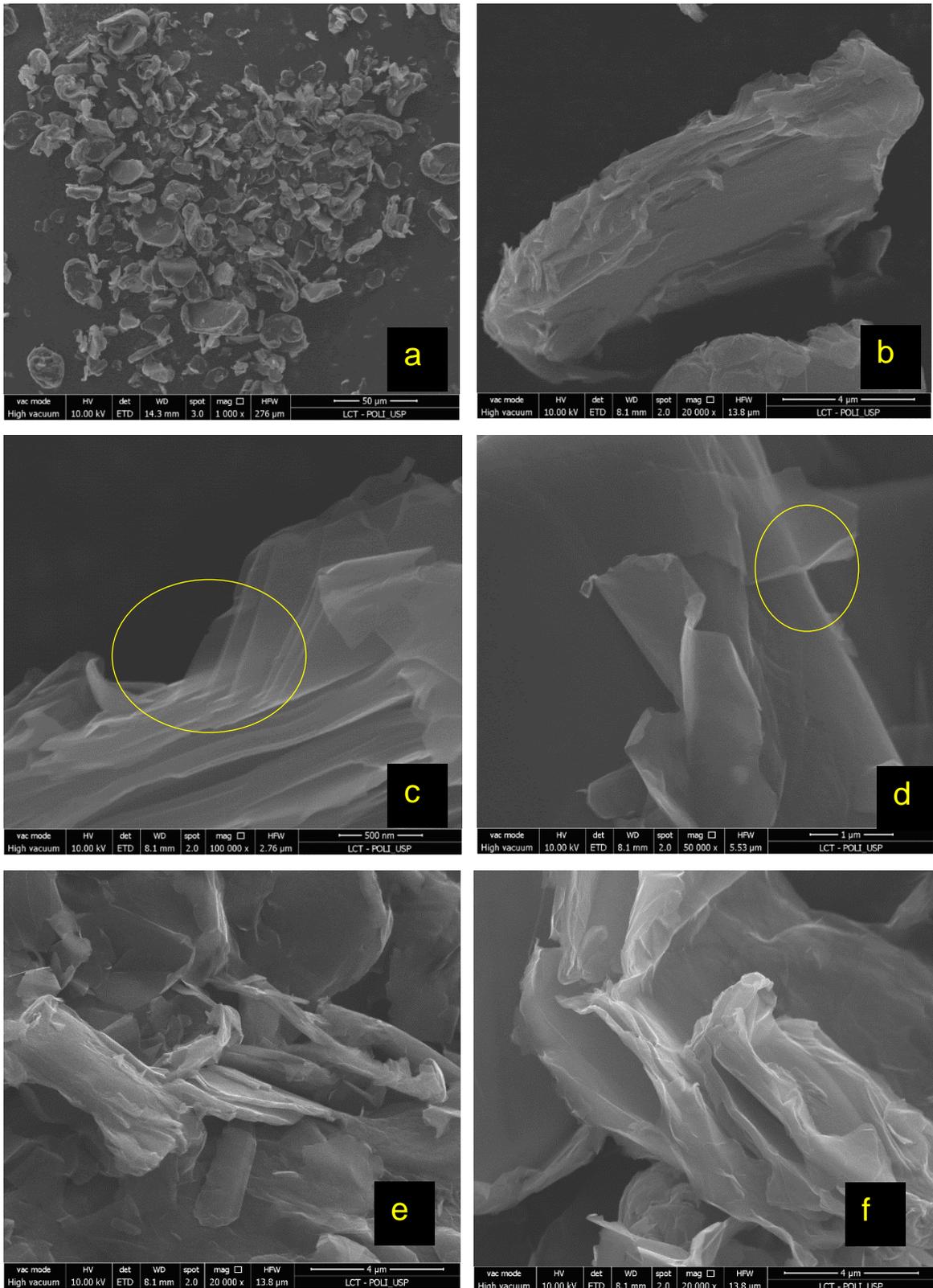
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo – MEV-FEG

A figura 25 mostra as imagens obtidas por MEV-FEG da amostra de óxido de grafeno reduzido (RGO). Na figura 25a, com uma magnificação de 1000x é possível observar diversas partículas de RGO com uma variedade de tamanho e espessura, com as maiores partículas medindo aproximadamente 30 μm de extensão.

Na figura 25b, em escala nanométrica, é possível identificar as bordas das folhas. Na ampliação de 100.000x, figura 25c, é possível distinguir as bordas individuais das folhas. Na figura 25d, a folha apresenta um aspecto unitário em sua maior parte, com pequenas variações de camadas em algumas posições.

Nas figuras 25e e 25f é possível observar que os padrões de enrugamento das bordas, característicos das bordas das nanofolhas de GO e RGO são mantidos. As nanofolhas observadas nestas figuras não apresentam furos ou fissuras internas nas regiões centrais, indicando RGO de boa qualidade (DU, JIAN, 2019)

Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV- FEG da superfície do RGO, com diferentes magnificações:



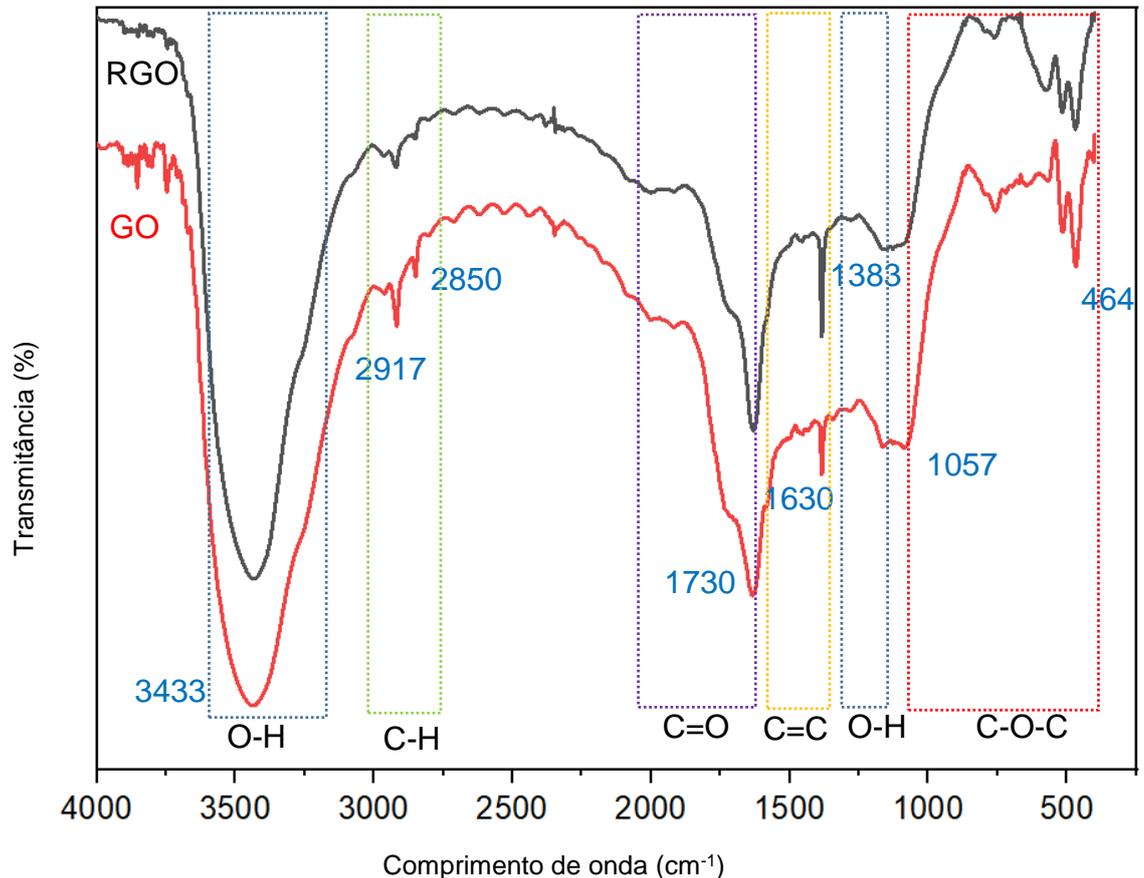
Fonte: Autor da tese.

Ampliação: (a) 1.000x, (b) 20.000x, (c) 50.000x, (d) 100.000, (e) 20.000x e (f) 20.000x

5.1.6 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR no modo reflexão total atenuada (ATR)

Os resultados das análises por FTIR no modo reflexão total atenuada (ATR) do GO e RGO são apresentados na Fig. 26.

Figura 26 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR no modo reflexão total atenuada (ATR)



Fonte: Autor da tese.

É possível observar a presença das bandas típicas, como a banda 3433 cm⁻¹, referente ao estiramento O-H, a banda 1730 cm⁻¹ é atribuído aos grupos carbonila C=O e a banda 1630 cm⁻¹, indica a presença da ligação C=C do anel aromático. A deformação O-H é indicada pela presença do pico 1383. Os picos no intervalo de 1057 a 464 cm⁻¹ são atribuídos aos grupos epóxi C-O-C (NUNES, 2013; LIU et al., 2017). As bandas discretas foram identificadas em 2917 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ e correspondem respectivamente, aos modos de vibração assimétrica do alongamento C-H, e estiramento simétrico de C-H. A redução por UV, atuou de modo discreto, conforme fica visível no gráfico do RGO. Os grupos C-H, foram os

mais afetados pela redução, como indica as bandas 2917cm^{-1} e 2850cm^{-1} (XU et al., 2017; MUTHOOSAMY et al., 2015; GEBREEGZIABHER et al., 2019).

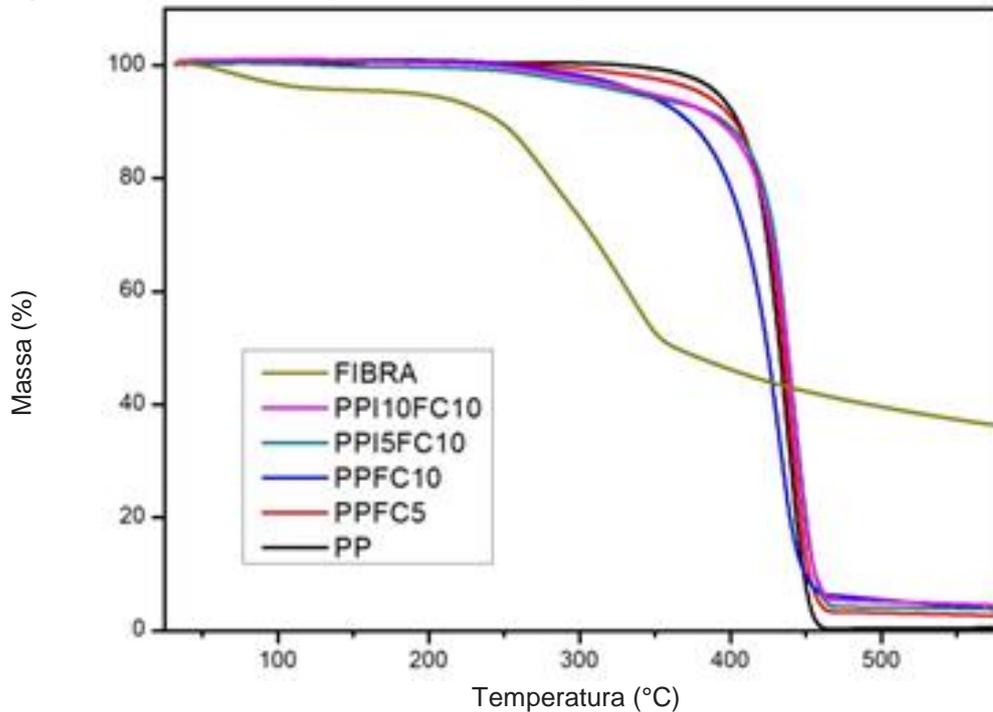
A análise por técnica FTIR aplicada ao GO e RGO, buscou identificar a presença dos grupos óxidos (hidroxilas, carbonilas, carboxilas e epóxis), nas amostras. A presença dos grupos óxidos (hidroxilas, carbonilas, carboxilas e epóxis), nas amostras, comprovam a eficiência do processo de oxidação do GO. No RGO era esperado que as bandas representativas (3433, 1730, 1630, 1383, 1057 e 464) diminuíssem ou desaparecessem, em comparação com GO, conforme o nível de redução (EDWARDS & COLEMAN, 2013; NANDA, 2015). A pequena variação no espectro do RGO quando comparado ao GO indica uma redução ineficiente. A presença dos grupos óxidos pode acarretar em defeitos na estrutura e nas características de isolante elétrico (BADHULIKA, 2015). Por outro lado, os grupos funcionais podem agir como ancoradores e melhorar a adesão entre a matriz e a fase dispersa, quando o RGO é utilizado como carga em nanocompósitos (GÜLER et al., 2016; JANG; YANG, 2000). A melhora na adesão implica em ganhos de propriedades mecânicas, condição esta observada nos resultados dos ensaios mecânicos apresentados à frente neste estudo.

5.2 Caracterização do PP e compósitos com fibras da casca da castanha-do-brasil (PP/FC)

6.2.1 Análise Termogravimétrica - TG

Na figura 27, são apresentadas as curvas obtidas por TG para os compósitos de PP com FC. As fibras vegetais, como é o caso da fibra da casca da castanha-do-brasil (FC), usada neste estudo, apresentam quatro faixas de perda de massa para o ensaio TG, as quais são bem documentadas pela literatura. A primeira perda é referente a umidade, e as demais devido aos componentes majoritários das fibras, hemicelulose, celulose e lignina (PAIVA, 1997; VANHOLM et al., 2010; ANDRADE et al., 2022).

Figura 27 - Curvas TG para o PP e compósitos de PP com FC.



Fonte: Autor da tese.

Conforme mostra a Figura 27, entre 30°C e 110°C ocorre a perda de massa associada à umidade presente na fibra, que apesar da secagem destas, ainda há umidade residual em função do caráter hidrofílico das fibras (PAIVA, 1997). Paralelamente a perda de umidade, ocorre também nesse intervalo de perda de massa a perda de extrativos voláteis os quais são arrastados por coalescência pelas partículas de FC.

Entre os componentes da FC, ou das partículas das fibras da casca da castanha-do-brasil, a hemicelulose é o primeiro componente a se decompor, isto ocorre uma faixa de temperatura entre 220 e 350 °C. A hemicelulose se decompõe em temperaturas mais baixas devido a sua constituição heterogênea, formada por polissacarídeos como galactose, glicose, manose e xilose, componentes majoritariamente amorfos (YANG et al., 2007; ANDRADE et al., 2022).

A celulose apresenta um índice maior de cristalinidade, em comparação com a hemicelulose, o que aumenta sua estabilidade térmica. A celulose começa

a se decompor a partir da temperatura de 315°C. Após a temperatura de deterioração ser alcançada a celulose sofre uma perda de massa rápida e acentuada (ISHAK et al., 2011).

Entre os componentes lignocelulósicos da fibra, a lignina é mais resistente aos efeitos do calor, isto é devido aos anéis aromáticos e alto nível de ramificação em sua estrutura (VANHOLM et al., 2010). A decomposição da lignina é mais lenta e neste ensaio abrange uma longa faixa de temperatura entre 200°C e 600°C, de acordo com a literatura, a lignina pode resistir até a temperatura de 900°C (MANFREDI et al., 2006). Apesar da decomposição das fibras ter ocorrido entre 200°C e 400°C o percentual de até 10 % em massa de FC usado neste estudo, não teve um efeito significativo sobre a degradação térmica da matriz de PP. Os dados apresentados graficamente nas curva da figura 27, são trazidos de forma numérica na tabela 9.

Tabela 9 – Resultados dos ensaios TG do PP, FC e compósitos

Materiais	T inicial (°C) ^a	T máxima (°C) ^b	Perda de massa (%)
Fibra	45	600	63,7
PP puro	310	464	99,5
PP/MAPP/FC5	295	464	97,4
PP/MAPP/FC10	295	462	96,3
PPI5/FC10	297	459	96,3
PPI10/FC10	265	436	95,6

Fonte: Autor da tese.

(a) Temperatura inicial de degradação térmica; (b) Temperatura máxima de degradação térmica

5.2.2 Resistência à tração

Na Tabela 10 e figura 28 são apresentados os resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras de PP puro e dos compósitos de PP contendo fibra vegetal da casca de castanha-do-brasil (FC), polipropileno irradiado (PPI) e anidrido maleico (MAPP).

Tabela 10 – Resultados dos ensaios de Resistência à tração do PP e compósitos com PPI, MAPP e FC

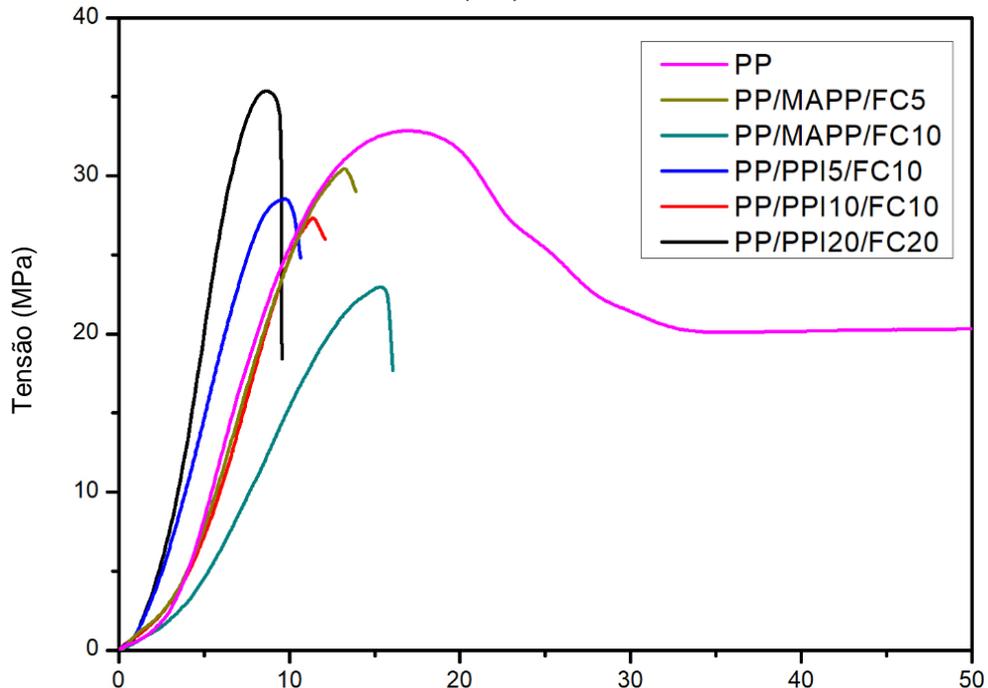
Materiais	Resistência à Tração Máxima (MPa)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	Elongação na Ruptura (%)	Módulo Young (MPa)
PP	33,5± 1,0	20,9± 1,8	392,7 ±35	364 ±11
PP/MAPP/FC5	32,1± 1,7	30,8± 1,8	16,6 ±1,2	311 ±16
PP/MAPP/FC10	29,2± 2,4	28,0± 2,7	16,6 ±1,5	280 ±23
PP/PPI5/FC10	34,0± 1,6	32,5± 1,4	13,0 ±1,2	448 ±21
PP/PPI10/FC10	34,3± 1,7	33,5± 1,6	13,5 ±1,3	407 ±20
PP/PPI20/FC20	35,6± 3,1	34,2± 2,2	15,0 ±1,3	429 ±37

Fonte: Autor da tese.

Os compósitos com PPI como agente de acoplamento apresentaram ganhos no módulo Young quando comparado àquele do PP puro, enquanto os que utilizaram anidrido maleico tiveram perdas na tensão máxima e no módulo de Young. Estes resultados podem ocorrer devido à má adesão, por ineficiência do MAPP devido a quantidade de MAPP utilizado neste estudo, e aglomeração das fibras, que criam pontos frágeis nos corpos de prova (JARUKUMJORN & SUPPAKARN, 2009)

Todos os compósitos apresentaram quedas acentuadas na elongação. O alongamento está associado a rigidez, mobilidade das cadeias poliméricas e cristalinidade do material. A diminuição do alongamento é indicativo de boa adesão e aumento na rigidez do compósito, isto pode ser observado para os compósitos com PPI. Para os casos com MAPP ocorreu redução, tanto na elongação quanto na resistência à tração, característica de má adesão e aumento da rigidez levando a uma fratura mais frágil, resultados similares foram encontrados por Mohanty (2005).

Figura 28 - Diagrama Tensão x Deformação para o PP e seus compósitos com fibras de casca de castanha-do-brasil (FC)



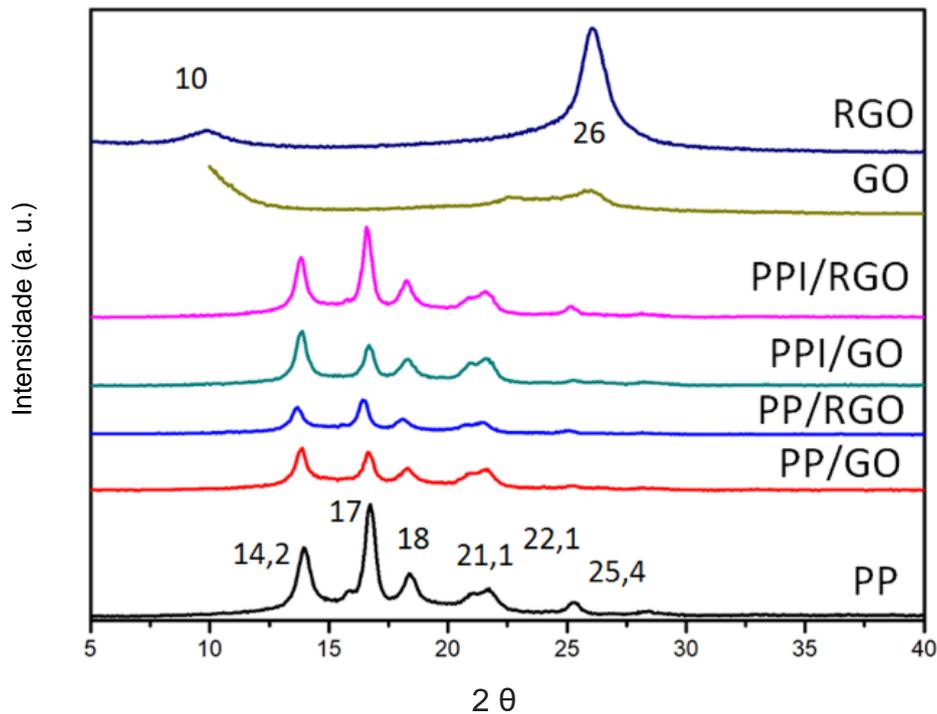
Fonte: Autor da tese.

5.3 Caracterização dos nanocompósitos de PP com GO e RGO.

6.3.1 Difração de Raios X - DRX

A figura 29 apresenta as curvas, obtidas por DRX, para o PP, GO, RGO, e nanocompósitos de PP com GO e RGO. Os picos 2θ $14,2^\circ$, 17° e $18,8^\circ$, observados nos difratogramas do PP e seus nanocompósitos, correspondem aos planos (110), (040) e (130) do PP (BAFANA et al., 2017), essas bandas apresentaram fortes intensidades. As outras três bandas, com intensidades menores, observadas nas curvas, ou seja, a $21,1^\circ$, $21,9^\circ$, e $25,4^\circ$, foram atribuídas ao plano cristalográfico (111), (041) e ao plano (060), respectivamente. Um pico de difração 2θ $10,5^\circ$, característico do grafeno aparece nas curvas do GO e mais fraco no RGO. Enquanto o GO exibiu um pico amplo e fraco em $2\theta = 26,0^\circ$, este pico é forte em RGO, e típico do grafite, o que pode indicar que parte das nanoplaças aglomeraram, por causa das fortes forças de Van der Waals (LIN et al., 2017). Os picos exibidos nas curvas de raios-X do GO e RGO não aparecem nos compósitos, os quais mostraram apenas os reflexos dos planos cristalográficos e amorfos da matriz de PP, o que sugere sobreposição total e boa dispersão do GO e RGO na matriz do PP.

Figura 29 – Curvas do GO, RGO, PP e dos nanocompósitos de PP com GO e RGO



Fonte: Autor da tese.

6.3.2 Resistência à tração

Na Tabela 11 são apresentados os resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras de PP puro e dos nanocompósitos de PP contendo GO e RGO.

Tabela 11 - Resultados dos ensaios de Resistência à Tração do PP e nanocompósitos de PP com GO e RGO

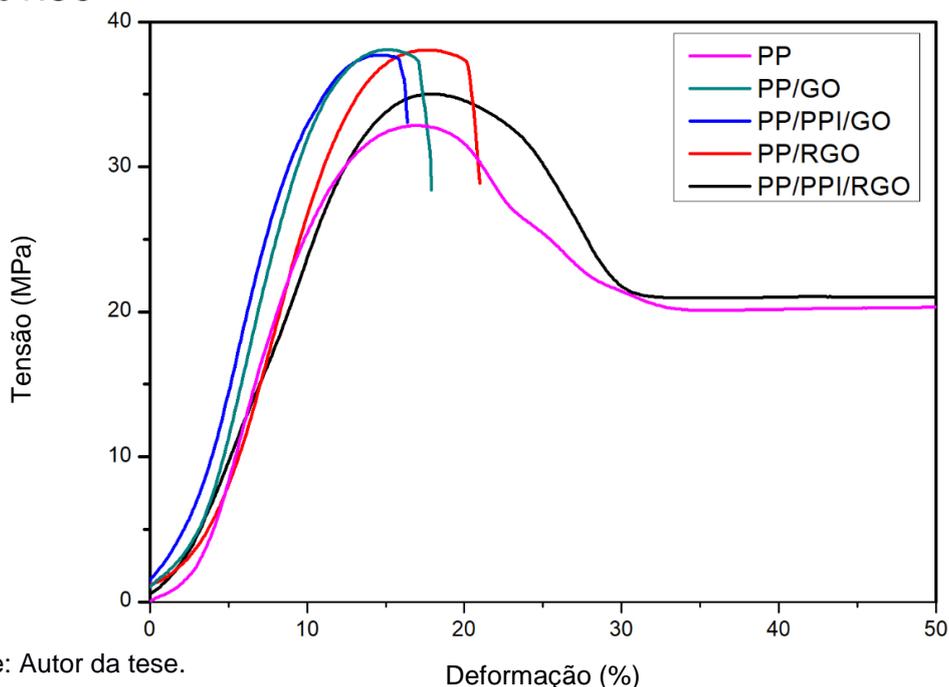
Materiais	Resistência à Tração Máxima (MPa)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	Elongação na Ruptura (%)	Módulo Young (MPa)
PP	33,5± 0,9	20,9± 1,8	392,7 ±35	364
PP/GO	38,6± 1,5	36,1± 2,1	17,8 ±0,6	393
PP/PPI/GO	38,2± 2,4	35,3± 2,3	16,7 ±1,1	430
PP/RGO	39,1± 0,7	35,8± 1,7	21,7 ±1,7	453
PP/PPI/RGO	45,4± 1,4	41,6± 1,3	9,4 ±0,3	1389

Fonte: Autor da tese.

Os resultados apresentam os valores médios calculados a partir dos dados obtidos nos testes para 10 corpos de prova, com desvio padrão menor que 10 % para todas as amostras testadas. Como pode ser observado nesta tabela, as amostras de nanocompósitos de PP contendo GO, RGO e PPI como agente de compatibilização apresentaram ganhos da ordem de 8 - 25 % no módulo Young, de 15 – 17 % na resistência à tração máxima e redução na elongação na ruptura, quando comparados ao PP puro. Tanto o aumento da resistência quanto a diminuição da elongação estão relacionados com o aumento da rigidez do compósito, que ocorre quando o polímero matriz transfere a tensão para o reforço mais rígido, que por ancoramento mecânico restringe a mobilidade da cadeia polimérica (MULINARI et al., 2010; XUE et al., 2007).

A Figura 30 mostra o diagrama tensão (MPa) X deformação (%) para PP puro e nanocompósitos de PP com GO e RGO. Os resultados apresentados mostram os valores médios calculados a partir dos dados obtidos em testes para dez corpos de prova para cada tipo de amostra. Os resultados mostraram uma redução significativa do alongamento na ruptura de todos os nanocompósitos, exceto para o PP/PPI/RGO. A redução do alongamento pode ser devido a três fatores: rigidez, mobilidade das cadeias poliméricas e cristalinidade do material, conforme descrito anteriormente.

Figura 30- Diagrama Tensão x Deformação para PP e seus nanocompósitos com GO e RGO

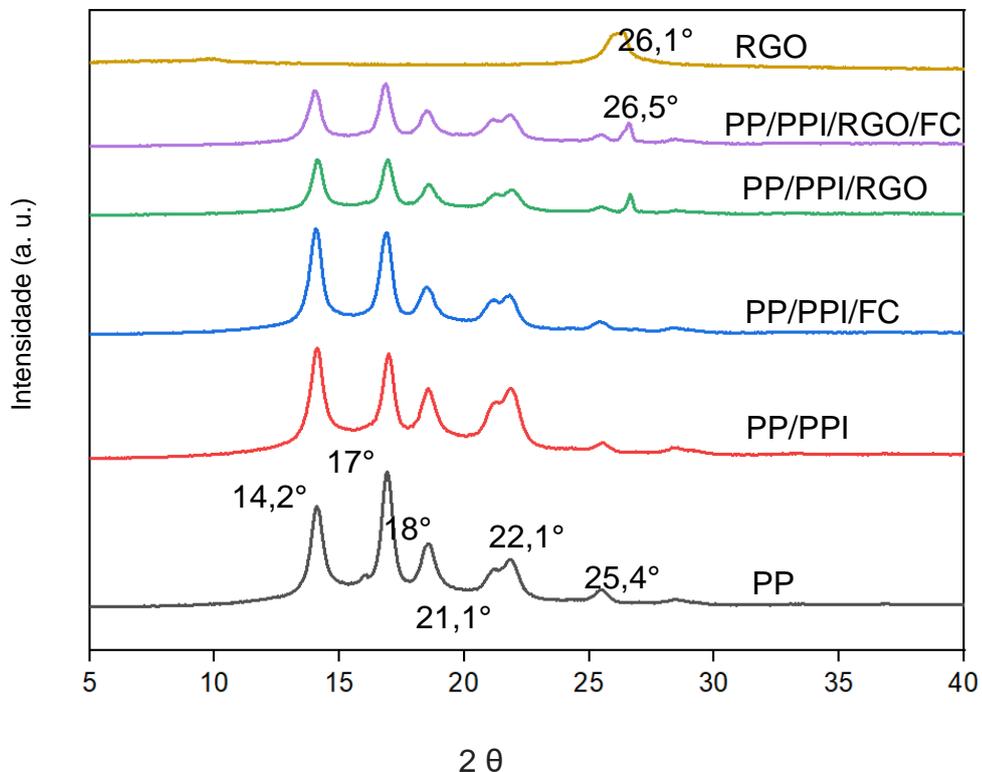


5.3 Caracterização do PP e dos nanocompósitos híbridos PP/FC/RGO

5.3.1 Difração de Raios X - DRX

As curvas obtidas por difração de raios X para o RGO, PP, PP/PPI, PP/PPI/FC, PP/PPI/RGO E PP/PPI/RGO/FC são apresentados na Figura 31. Conforme já comentado (seção 6.3.1) as curvas do PP apresentam seis picos característicos $14,2^\circ$, 17° , 18° , $21,1^\circ$, $21,9^\circ$ e $25,4^\circ$, que correspondem aos planos cristalográficos 110, 040, 130, 111, 041 e 060 (BAFANA et al., 2017). Em relação ao PP puro, as amostras apresentam variações discretas nos picos supra citados. Nas amostras com RGO, o pico $2\theta = 26,1^\circ$ do RGO, aparece com menor intensidade e deslocado para $26,5^\circ$ (plano 002). A presença deste o pico indica que o RGO manteve sua estrutura cristalina, sem ser intercalado ou esfoliado durante processo de produção do nanocompósitos (AHMAD, 16). O deslocamento do pico de $26,1^\circ$ para $26,5^\circ$ também indica redução do espaçamento entre as nanofolhas do RGO, com algum nível de aglomeração (LIN et al., 2017).

Figura 31: Curvas obtidos por DRX para o RGO, PP e compósitos

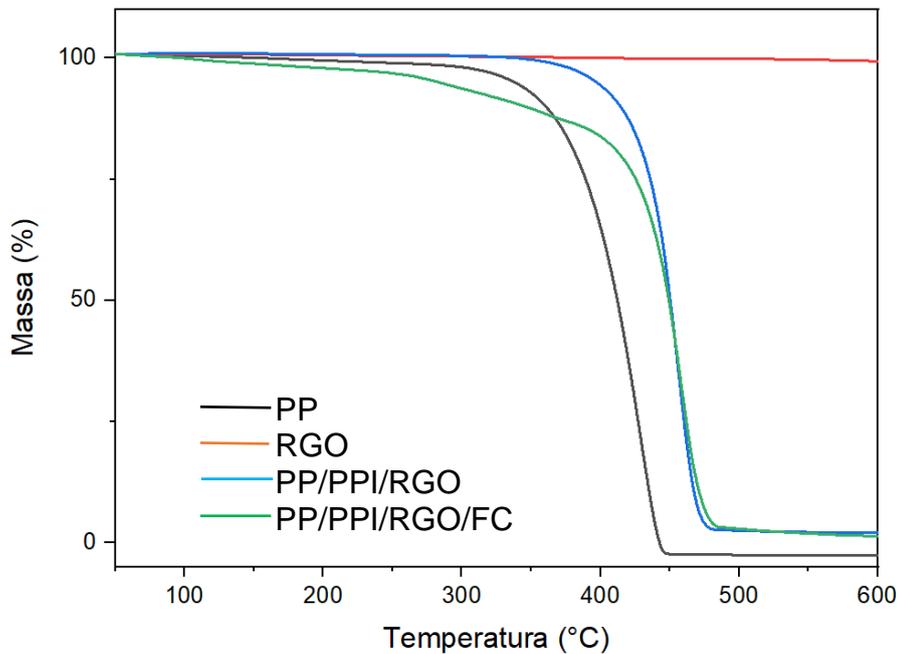


Fonte: Autor da tese.

5.3.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Os resultados dos ensaios de TG para o PP e os seus nanocompósitos são apresentados na Tabela 12 e Figura 32

Figura 32 - Curvas de TG para o PP, RGO, nanocompósitos PP/PPI/RGO. E nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC



Fonte: Autor da tese.

Conforme mostra a Figura 32, a curva TG para os nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC apresenta uma primeira perda de massa abaixo de 100°C, devido a umidade remanescente no núcleo da fibra de casca de castanha-do-brasil (FC). Uma perda mais acentuada é observada entre 250 e 500°C, com a hemicelulose e celulose sendo degradadas primeiramente e a lignina, a qual possui uma pirolise mais lenta, se degradando em seguida em uma faixa mais longa de temperatura (ISHAK et. al., 2011; MANFREDI et. al., 2006), conforme foi detalhado anteriormente no ensaio TG do compósito PP/FC.

A partir da tabela 12, é possível observar que os nanocompósitos apresentaram uma temperatura inicial e final de degradação térmica maior que aquela do PP puro. Esses resultados indicam que a incorporação de RGO aumentou a estabilidade térmica do PP.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios TG do PP, RGO e compósitos

Materiais	T inicial (°C) ^a	T máxima (°C) ^b	Perda de massa (%)
PP puro	365	445	100
RGO	*	600	0,60
PP/PPI/RGO	419	468	97,7
PP/PPI/RGO/FC	417	468	98,0

Fonte: Autor da tese.

(a) Temperatura inicial de degradação térmica; (b) Temperatura máxima de degradação térmica

*Na faixa do ensaio não houve perda significativa

5.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A tabela 13 apresenta os resultados do ensaio DSC, considerando os resultados da temperatura de fusão e entalpia de fusão do segundo aquecimento. A partir desta Figura é possível observar uma redução na entalpia de fusão (ΔH_m) e um aumento na temperatura de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) para os nanocompósitos PP/PPI/RGO e para os nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC, quando comparados ao PP. Tanto a redução da ΔH_m , como os ganhos da T_m e de T_c foram mais pronunciados para os nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC.

Tabela 13 – Resultados obtidos por DSC para o PP e compósitos

Amostra	T_c (°C) ^a	T_m (°C) ^b	ΔH_m (J/g) ^c	X_c (%) ^d
PP	119,6	161,8	96,8	70,1
PP/PPI/RGO	124,9	162,1	96,3	69,9
PP/PPI/RGO/FC	125,6	163,5	83,1	67,1

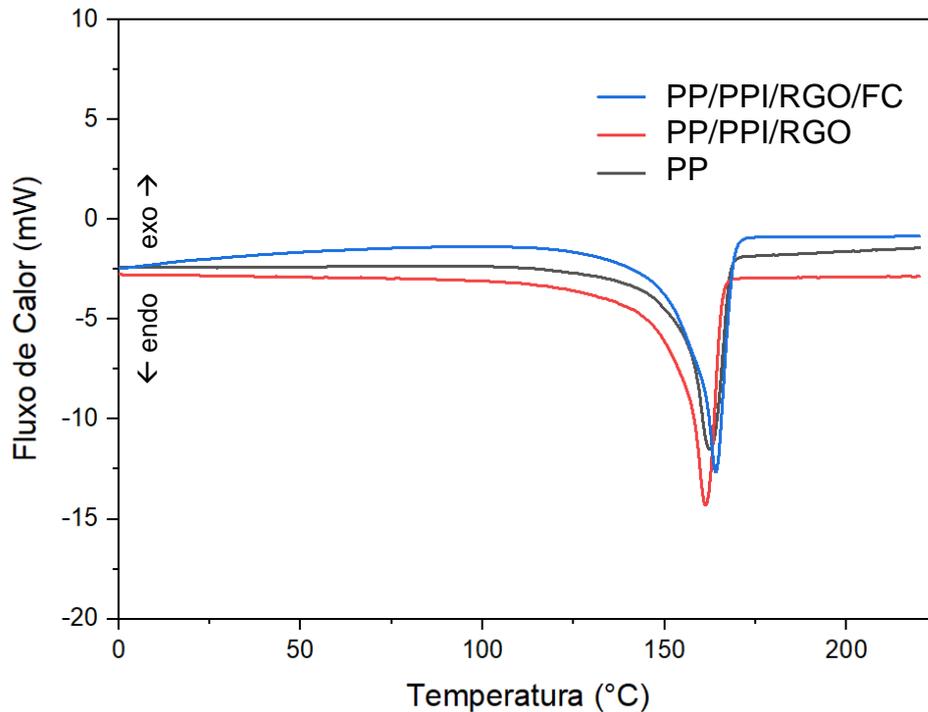
Fonte: Autor da tese .

(a) temperatura de cristalização, (b) temperatura de fusão, (c) entalpia de fusão, (d) porcentagem de cristalinidade

A inserção do RGO aumentou a temperatura de cristalização original do PP, mas praticamente não teve efeito sobre a porcentagem de cristalinidade, entalpia e temperatura de fusão, a qual está ligada diretamente a mobilidade das cadeias poliméricas (PAPAGEORGIU et al., 2017).

No produto final PP/PPI/RGO/FC, com a inserção da fibra vegetal, houve queda no índice de cristalinidade, podendo ser associada a camada transcristalina, que ocorre na interface fibra/matriz (LUZ et al., 2008).

Figura 33 - Curvas de DSC para o PP, nanocompósitos PP/PPI/RGO e nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC



Fonte: Autor da tese.

5.4.4 Temperatura de deflexão térmica - HDT e Amolecimento Vicat

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de HDT e Vicat são apresentados na tabela 14. Não houve grande influência do RGO nas temperaturas de deflexão térmica (HDT) e nem na temperatura de amolecimento Vicat. A fibra FC pouco alterou a temperatura de amolecimento Vicat, mas baixou aproximadamente 4°C no HDT, conforme a análise de variância ANOVA (grau significância de 0,05, via OriginPro 2018), este é um valor significativo, no entanto esta queda não compromete a faixa de trabalho do PP. GUVEN e colaboradores (2017), apontam a temperatura como um dos limitadores na utilização de fibras vegetais, assim a leve perda nos resultados HDT e a instabilidade do Vicat podem ser considerados como resultados positivos.

Tabela 14 – Resultados dos Ensaios de HDT e Amolecimento Vicat para o PP e compósitos.

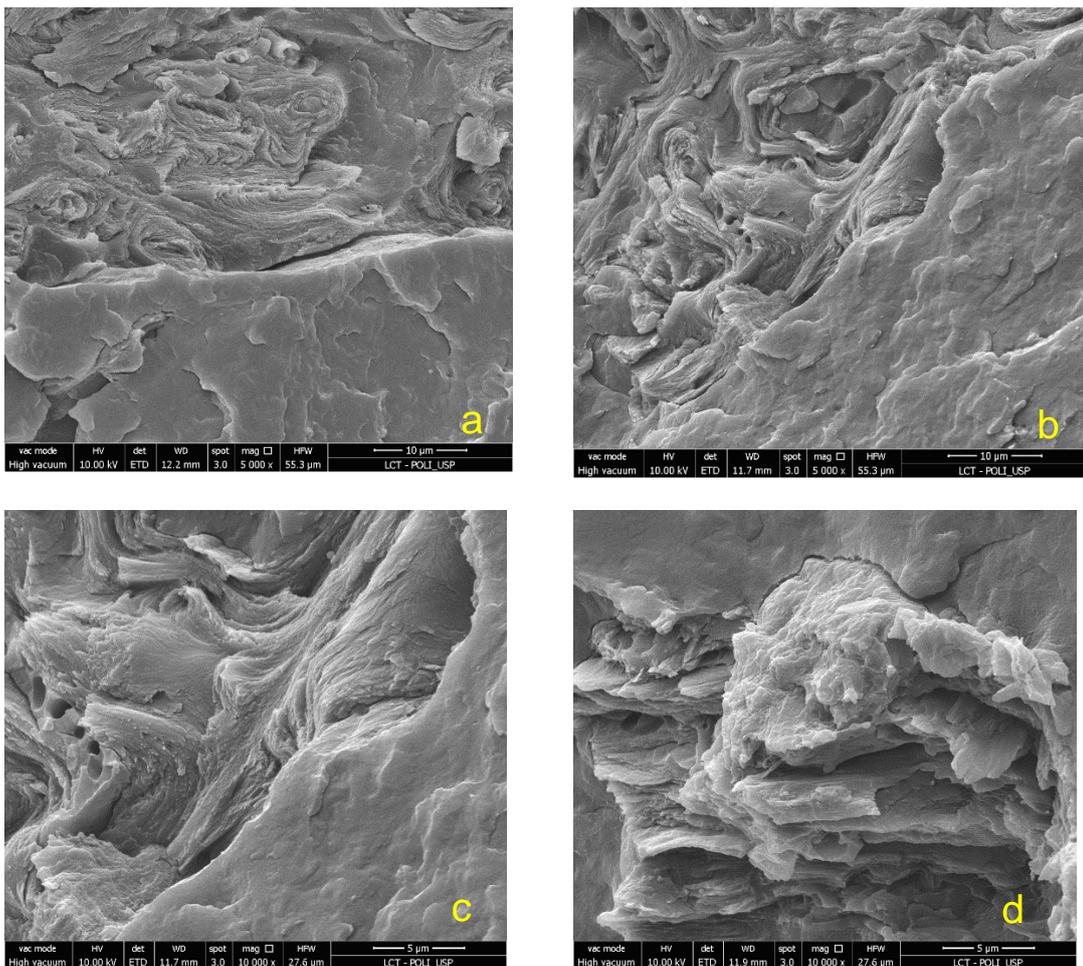
Amostra	HDT (°C)	VICAT (°C)
PP	76,9	151,5
PP/PPI/RGO	76,0	152,3
PP/PPI/RGO/FC	72,6	152,6

Fonte: Autor da tese.

5.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo - MEV-FEG

A figura 34 apresenta as imagens das superfícies criofraturadas, obtidas por MEV-FEG para os compósitos PP/PPI/FC e nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC.

Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV- FEG do compósito PP/PPI/FC (a), e do nanocompósito híbrido PP/PPI/RGO/FC (b, c e d)



Fonte: Autor da tese.

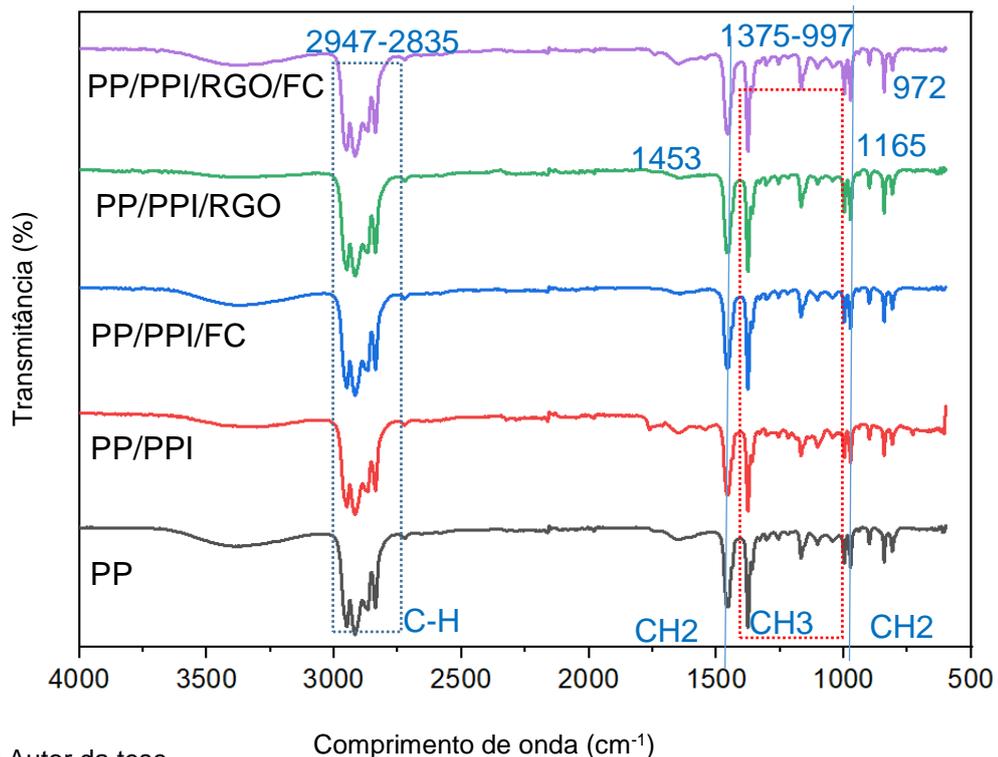
Ampliação: (a) 5.000x, (b) 10.000x. (c) 10.000x e (d) 10.000x

A partir da imagem obtida por MEV-FEG com ampliação de 5.000x do compósito PP/PPI/FC (figura 35a) é possível observar um descolamento mínimo nas bordas entre a fibra e a matriz, e que a fratura ocorre na fibra, indicando boa adesão entre as fibras da casca da castanha-do-brasil (FC) e a matriz (PP). Nas figura 35b, 35c e 35d (PP/PPI/RGO/FC) o mesmo tipo de resultado da fratura criogênica se repete. É possível visualizar a diferença de morfologia entre o polímero e a fibra vegetal, mas nitidamente a fratura ocorre sem separação na interface. Um indicativo de boa adesão entre a matriz e a carga (SAWYER, 1994).

5.4.6 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR no modo reflexão total atenuada (ATR)

Na Figura 35 são destacadas algumas regiões de comprimento de onda, como a região entre as bandas 2947-2835 cm^{-1} , características do estiramento simétrico C-H; a banda 1453 cm^{-1} referente a deformação angular do grupo CH_2 ; a região entre as bandas 1375-997 cm^{-1} que correspondem a deformação simétrica (1375 cm^{-1}) e assimétrica (997 cm^{-1}) do grupo CH_3 ; e a banda 972 cm^{-1} associada às vibrações de deformação angular assimétrica do grupo CH_2 .

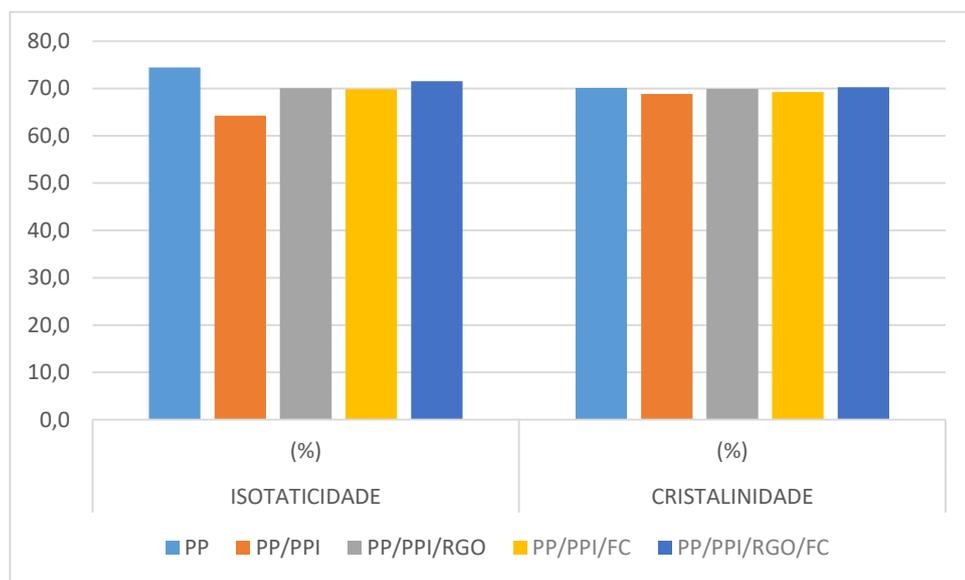
Figura 35 - Espectros de FTIR-ATR para o PP puro, PP/PPI, compósito PP/PPI/FC, nanocompósito PP/PPI/RGO e nanocompósito híbrido PP/PPI/RGO/FC



Fonte: Autor da tese.

A partir do gráfico gerado pelos resultados do ensaio FTIR (figura 35), foi possível calcular os percentuais de isotaticidade e de cristalinidade para o PP puro e compósitos. O gráfico e os dados para os cálculos foram obtidos através do programa Origin, versão OriginPro 2018. Os resultados são apresentados na Figura 36 e tabela 15.

Figura 36 - Resultados dos cálculos do índice de isotaticidade e cristalinidade para o PP puro, PP/PPI, compósito PP/PPI/FC, nanocompósito PP/PPI/RGO e nanocompósito híbrido PP/PPI/RGO/FC



Fonte: Autor da tese.

Tabela 15 - Resultados dos cálculos do índice de isotaticidade e cristalinidade para o PP e compósitos

	Isotaticidade		Cristalinidade	
	Índice (%)	Variação (%)	Índice (%)	Variação (%)
PP	74,5	*	70,1	*
PP/PPI	64,2	-13,7	68,8	-1,8
PP/PPI/FC	69,9	-6,2	69,9	-1,2
PP/PPI/RGO	70,0	-6,0	69,9	-0,3
PP/PPI/RGO/FC	71,6	-3,9	70,3	0,2

Fonte: Autor da tese.

* referencia

As características mecânicas e térmicas dos polímeros são definidas por suas ligações moleculares, variações de morfologia (cristalinidade) e posição (isotaticidade) tem forte influência no produto final (GHASEMI, et al., 2016). A partir dos resultados apresentados na Tabela 15, é possível inferir que o índice de cristalinidade do PP praticamente não foi afetado pela inserção do PPI e das cargas (FC, RGO). No, entanto, o índice de isotaticidade do PP apresentou um decréscimo, tanto devido a adição de PPI ao PP, como também devido a inserção de FC e RGO. A redução no índice de isotaticidade foi mais acentuado para as amostras de PP processado com o PP irradiado (13,7%), e menor para as amostras de PP/PPI/RGO/FC (3,9%). Apesar desta redução, os resultados dos ensaios não apresentaram perdas mecânicas (seção 6.4.7) e nem térmicas (seção 6.4.2).

5.4.7 Resistência à tração

Na tabela 16 são mostrados os resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras de PP puro, os compósitos de PP com fibra de casca de castanha-do-brasil (FC) e dos nanocompósitos híbridos de PP, RGO e FC.

Tabela 16 - Resultados dos ensaios de Resistência à tração do PP e compósitos

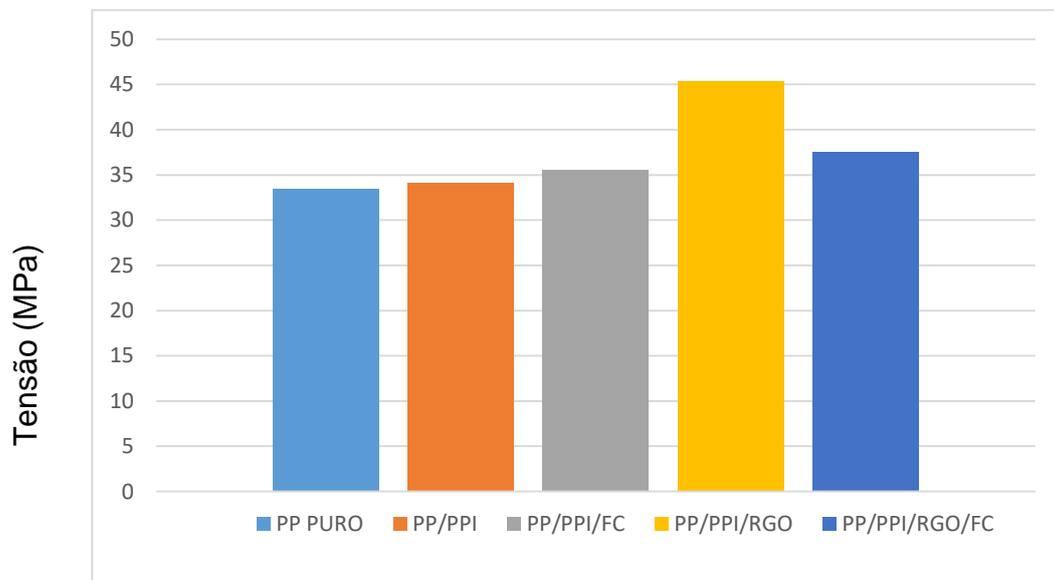
Materiais	Resistência à Tração Máxima (MPa)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	Elongação na Ruptura (%)	Módulo Young (MPa)
PP	33,5± 0,9	20,9± 1,8	392,7 ±35	364±9,7
PP/PPI	34,1± 2,7	22,0± 1,8	298,0 ±23	178±14
PP/PPI/FC	35,6± 3,1	34,2± 2,2	15,0 ±1,3	429±37
PP/PPI/RGO	45,4± 1,4	41,6± 1,3	9,4 ±0,3	1389±42
PP/PPI/RGO/FC	37,6± 3,6	37,5 ±3,6	4,2±0,4	1344±128

Fonte: Autor da tese.

Na figura 39, é possível observar que o nanocompósito PP/PPI/RGO apresentou os melhores resultados para a resistência à tração considerando-se todos os quesitos analisados. O material com adição de PPI, teve ganhos discretos, dentro do esperado, pois foi produzido apenas para efeito de comparação, sendo

o PPI agente de acoplamento e não carga para absorver tensões. Em ambos os casos com a fibra vegetal, com e sem RGO, foram observados ganhos das propriedades de resistência à tração quando comparado ao PP puro. Apenas a formulação PP/PPI/RGO teve ganhos significativos, de acordo com análise ANOVA, com grau significância de 0,05 realizado pelo programa OriginPro versão 2018.

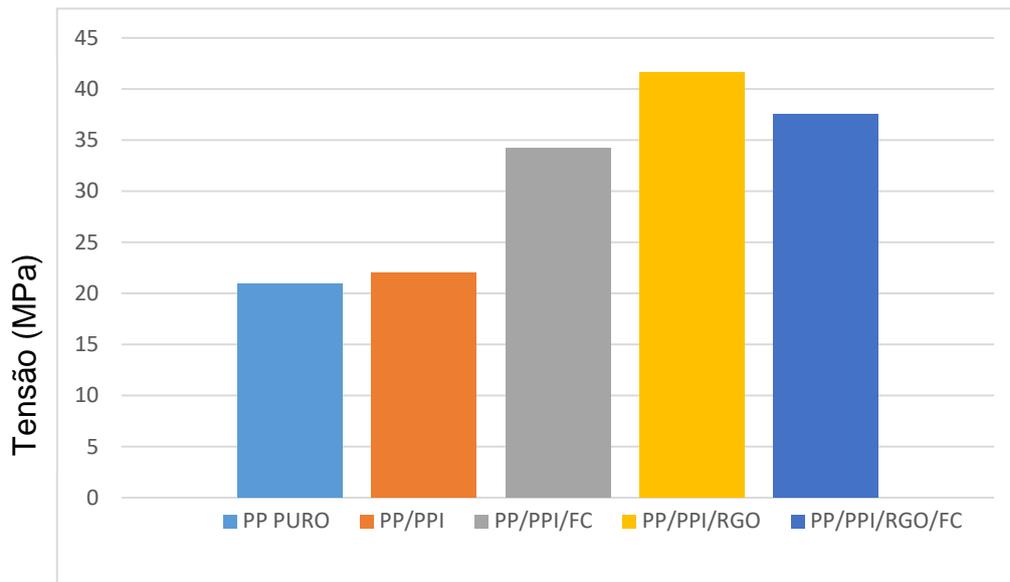
Figura 37 - Resistência à tração máxima do PP puro, compósitos de PP/FC e nanocompósitos híbridos de PP com RGO e FC



Fonte: Autor da tese.

Para a resistência à tração na ruptura (figura 38) os ganhos foram da ordem de 70 % para os compósitos com FC e de 85 % para os nanocompósitos híbridos de PP/FC/RGO. Esses resultados indicam que houve boa adesão entre a fase dispersa (FC/RGO) e a matriz, que levou a ancoragem das ligações, reduzindo a alongação característica do PP e, conseqüentemente, aumentando a resistência a tração do compósito e nanocompósito híbrido obtido (MULINARI, 2010; XUE et al., 2007). Os resultados mostraram também que a incorporação do RGO ao compósito de PP/FC teve um efeito positivo sob as propriedades de tração do compósito, promovendo um ganho extra de 15 % na resistência à tração na ruptura do compósito PP/FC.

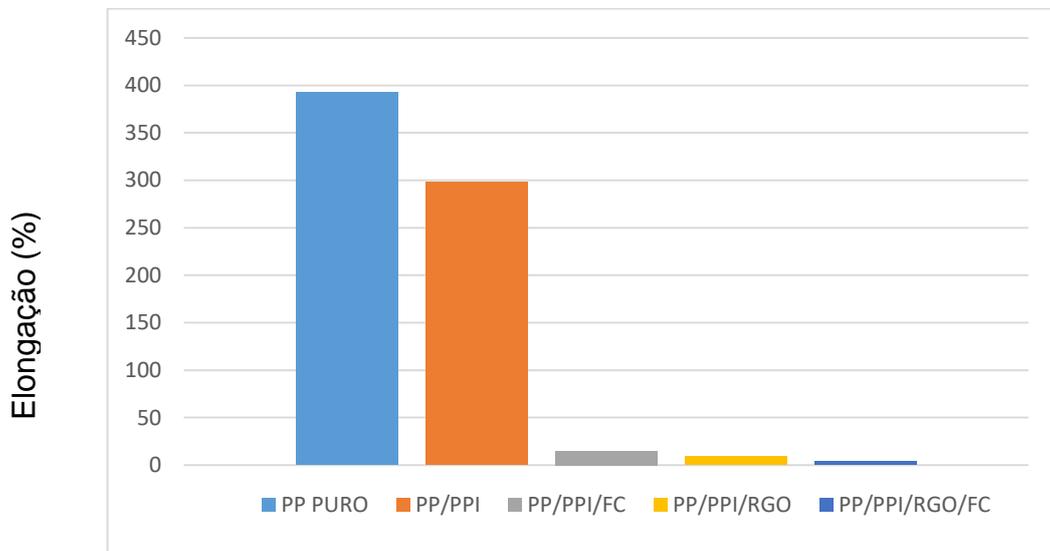
Figura 38 - Resistência à tração na ruptura do PP, compósitos de PP/FC e nanocompósitos híbridos de PP com RGO e FC



Fonte: Autor da tese.

A Figura 39 e Tabela 16 mostram os resultados da elongação na ruptura em % para o PP, compósitos PP/FC e nanocompósitos híbridos de PP com RGO e FC. Observa-se na figura 14 o PP com sua elongação característica em cerca de 400%, os compósitos e nanocompósitos com valores mínimos de elongação. Para o PP contendo apenas o PPI como agente de acoplamento, observa-se um comportamento intermediário, ou seja, uma pequena redução da elongação na ruptura. Este resultado sugere que a adição de PPI como agente de acoplamento promoveu um pequeno ganho das propriedades de tração do PP. A máxima elongação na ruptura registrada para o compósito PP/PPI/FC foi de 15%, para o PP/PPI/RGO foi cerca de 9% e para o PP/PPI/RGO/FC foi cerca de 4%. Estes resultados indicam uma boa adesão entre as fases dispersas e a matriz de PP, a qual limita a movimentação das cadeias poliméricas, restringindo a elongação na ruptura dos materiais (PADILHA & BOMTEMPO, 1999).

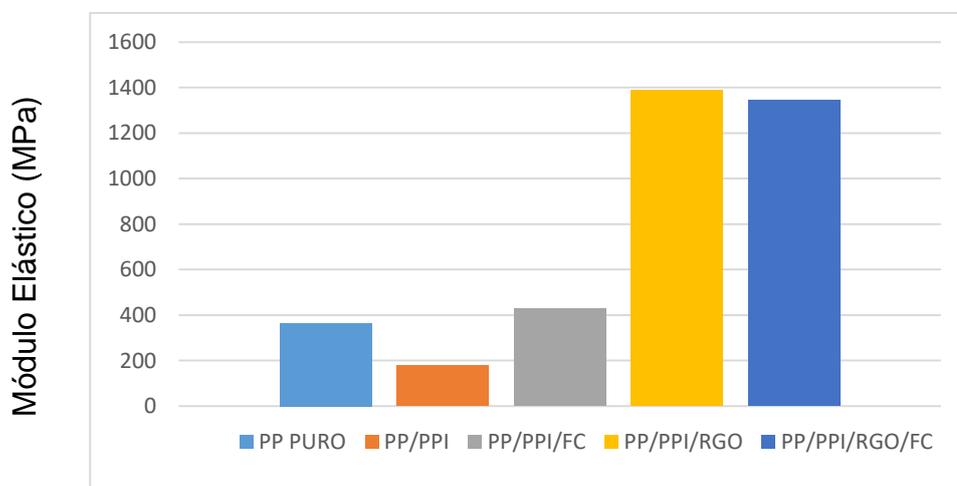
Figura 39 - Elongação na ruptura para o PP, compósitos de PP/FC e nanocompósitos híbridos de PP com RGO e FC



Fonte: Autor da tese.

Para módulo Young (figura 40) as mostras dos nanocompósitos de PP/PPI/RGO e nanocompósitos híbridos de PP/PPI/RGO/FC apresentaram ganhos próximos a 400%, muito embora os nanocompósitos híbridos apresentaram um módulo Young levemente menor que os nanocompósitos PP/PPI/RGO, o que era de se esperar, devido a presença da FC. O aumento no módulo Young está relacionada com o aumento na rigidez do material, fruto da interação fibra/matriz (XUE et al; 2007).

Figura 40 – Módulo elástico para o PP, compósitos de PP/FC e nanocompósitos híbridos de PP com RGO e FC



Fonte: Autor da tese.

No geral, os resultados dos ensaios de resistência à tração mostraram ganhos nas propriedades de tração do PP devido a incorporação de FC e RG. Os nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC apresentaram resultados levemente inferiores aos nanocompósitos PP/PPI/RGO, em razão da presença da FC, cuja incorporação ao PP produz ganhos de tração muito inferiores aqueles obtidos pela incorporação do RGO, apesar da pequena adição de RGO de cerca de 0,2 % em peso, devido a altíssima resistência mecânica do óxido de grafeno reduzido. Estes resultados sugerem que o processo utilizado neste estudo para a incorporação de FC, GO e RGO ao PP, produziu compósitos e nanocompósitos com boa dispersão e adesão entre as fases dispersas e a matriz de PP, o que conferiu boas propriedades de tração aos compósitos e nanocompósitos produzidos.

5.4.8 Resistência a flexão

Os ensaios mecânicos de resistência à flexão de três pontos para o PP, nanocompósitos de PP com RGO e nanocompósito híbrido de PP com RGO e FC são apresentados na tabela 17 e figuras 41 e 42. Em relação as propriedades mecânicas de flexão do PP puro, ambos os nanocompósitos apresentaram ganhos. Apenas na deflexão há uma pequena divergência, mas pelos aspectos do ensaio, onde o limite da deflexão é 5%, é possível inferir que é apenas questão estatística. Os resultados foram submetidos a análise de variância ANOVA (grau significância de 0,05, via OriginPro 2018), que confirmaram diferenças significativas para as tensões e módulo, e diferença não significativa para a deflexão.

Tabela 17 – Resultados dos ensaios de resistência à flexão do PP e compósitos

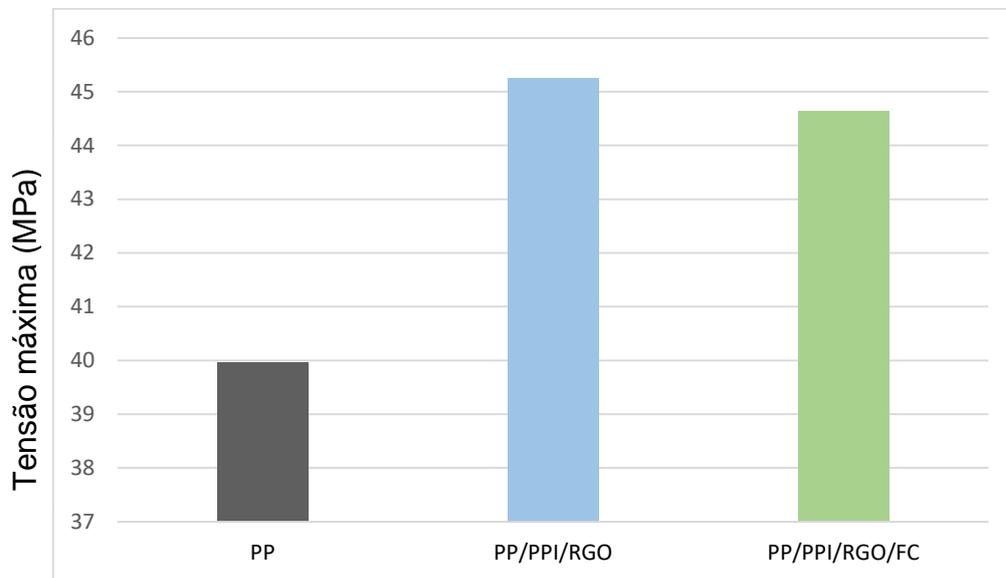
Amostra	Tensão máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Deflexão (%)
PP	39,9± 3,98	1387± 138	5,0
PP/PPI/RGO	45,2± 2,04	1573± 70,8	4,9
PP/PPI/RGO/FC	44,6± 2,72	1892± 115	5,0

Fonte: Autor da tese.

A partir da Figura 41 pode-se observar que a tensão máxima na flexão para os nanocompósitos apresentaram importantes ganhos e um comportamento similar

ao observado nos resultados dos ensaios de resistência à tração. Os nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC mostraram uma tensão máxima levemente inferior ao PP/PPI/RGO, devido a presença da FC, a qual confere ao PP uma resistência à flexão muito menor que o RGO, devido a altíssima resistência à flexão das nanofolhas de RGO, parte da qual é transferida para os nanocompósitos, aumentando sua rigidez (XUE et al., 2007)

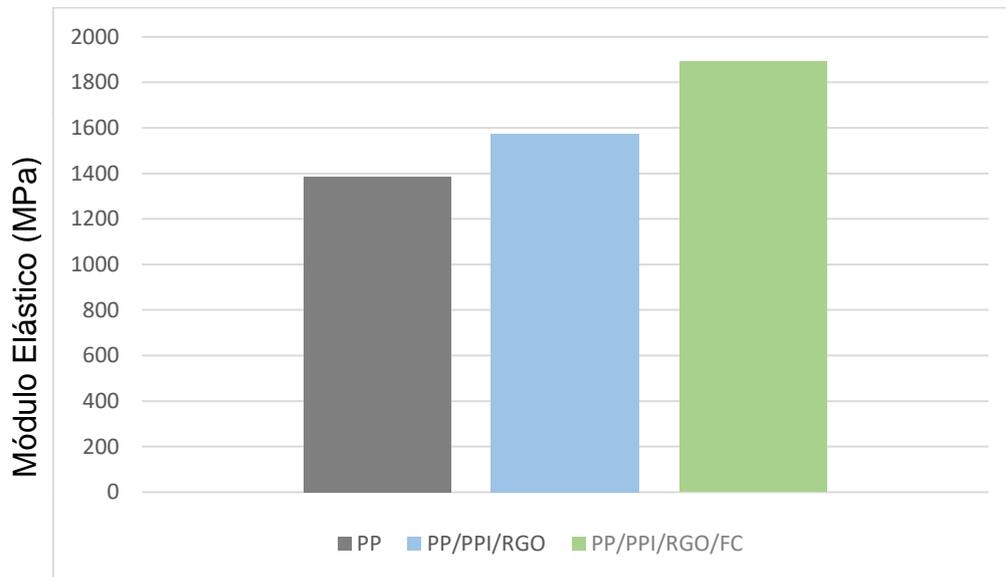
Figura 41 - Resistência à flexão para o PP, nanocompósitos PP/PPI/RGO e nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC



Fonte: Autor da tese.

Os resultados dos ensaios de módulo elástico de flexão para o PP e seus nanocompósitos são apresentados na Figura 42. Observa-se nesta figura ganhos em módulo elástico, em relação ao PP puro, de cerca de 13% e 36% devido a adição de RGO e RGO/FC, respectivamente. Ganhos no módulo elástico indicam aumento de rigidez, característica diretamente afetada pelo reforço, indicando que as fibras vegetais assim como óxido de grafeno foram efetivas (MULINARI et al., 2010; STRONG 2008)

Figura 42 - Módulo elástico da flexão para o PP, nanocompósitos PP/PPI/RGO, e nanocompósitos híbridos PP/PPI/RGO/FC



Fonte: Autor da tese.

5.4.9 Resistência ao impacto Izod

A tabela 18 apresenta os resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod para o PP e seus nanocompósitos. Assim como mostrado nos outros ensaios mecânicos (tração e flexão) os compósitos obtiveram ganhos de rigidez em relação ao PP puro, implicando em perda de tenacidade, levando a uma menor absorção da energia de impacto do pêndulo (PIRES-DE-SOUZA, et. al., 2009).

Tabela 18 – Resultados dos ensaios de impacto Izod do PP e compósitos

Amostras	Energia de impacto (J/m)
PP	36,1
PP/PPI/RGO	34,3
PP/PPI/RGO/FC	28,6

Fonte: Autor da tese.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados conclui-se que os objetivos propostos neste trabalho foram alcançados. Foi possível desenvolver um nanocompósito híbrido, baseado na matriz de polipropileno contendo micropartículas de fibra da casca de castanha-do-brasil e nanofolhas de óxido de grafeno reduzido. A caracterização dos materiais e do produto final envolveu 14 diferentes tipos de técnicas para ratificar os resultados da pesquisa.

O GO foi obtido conforme confirmaram os resultados das caracterizações de FTIR e MEV-FEG, os quais mostraram resultados compatíveis com a literatura.

A redução do GO, merece uma ressalva, pois aparentemente, esta ocorreu abaixo do esperado pela técnica FTIR, mas dentro da expectativa indicada pela literatura, na técnica DRX. Esta divergência entre ensaios DRX e FTIR foram sanadas pelos ensaios mecânicos onde os compósitos com RGO apresentaram melhor performance, sendo selecionado como carga para o compósito híbrido.

A opção por moinho de bolas para obter partícula em escala micrométrica da fibra vegetal funcionou positivamente.

A homogeneização em estado fundido durante a extrusão foi constatada tanto por inspeção visual em escala macro quanto por MEV em escala micro e nano, onde não foi possível encontrar regiões anômalas com aglomerados nas imagens dos compósitos.

De acordo com os resultados dos ensaios mecânicos o polipropileno irradiado (PPI) apresentou melhor performance que o tradicional anidrido maleico (MAPP), se mostrando uma opção viável para compatibilização em compósitos com polipropileno como matriz.

Considerando o viés ambiental deste trabalho os resultados são promissores pois abre novas perspectivas para os resíduos da casca de castanha-do-brasil, um material que usualmente é descartado e agora se mostra capaz de auxiliar na redução do consumo do plástico. Neste estudo, diante das limitações de processamento foi possível utilizar até 20 % em massa dos resíduos da casca de castanha-do-brasil o que resultou em ganhos de propriedades mecânicas quando comparado ao PP puro. Com novas técnicas e equipamentos é possível considerar a incorporação de maiores frações deste resíduo renovável, substituindo o

termoplástico, promovendo ganhos de propriedades e reduzindo o consumo de matérias primas não renováveis, como o petróleo.

REFERÊNCIAS

AHMAD, S. R.; XUE, C.; YOUNG., R.J. The machanisms of reinforcement of polypropylene graphene naoplatelets. *Materials Science and Engineering B*, v.216, p 2-9, 2016.

AGRAWAL, R.; SAXENA, N. S.; SHARMA, K. B.; THOMAS, S.; SREEKALA, M. S. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treat oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. *Materials Science & Engineering*, v. 277, p. 77-82, 2000.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Panorama da pesuisa academica brasileira em nancompositos polimero/argila e tendencias par ao futuro. *Polimeros*, vol. 21, no. 5, p. 443-452, 2011.

ANDRADE, M. S.; ISHIKAWA, O. H.; COSTA R. S.; SEIXAS M. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; MOURA, A. B. M.; Development of sustainabel food packaging material based on biodegradables polymer reinforced with celuloze nanocrystal. *Food packangng and shelf life*. v. 31, p. 1-10, 2022.

ANDRADY, Anthony L; NEAL, Mike A. Applications and societal benefits of plastics. *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 2009.

API. Understanding plastics film. American plastics council,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA PARA PESQUISA DA POTASSA E DO FOSFATO. Manual internacional de fertilidade do solo. Piracicaba, 1998

BADHULIKA, S. Graphene hybrids: synthesis strategies and applications in sensors and sensitized solar cells. *Frontiers in Chemistry*, v. 3, n. 38, p. 38, 2015.

BAFANA, A. P.; YAN, X.; WEI, X.; PATEL M.; GUO Z.; WEI, S.; K. WUJCIK, E.K. Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets. *Composites Part B*, v. 109, p. 101-107, 2017.

BARNES, K. A. David., GALGANI, François., THOMPSON, Richard C., PHIL, Morton Barlaz. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Trans. R. Soc. B* 364, p 1985-1998, 2009.

BARTOLOMEI, S. S. Compósitos de poliestireno expandido reciclado com solventes biodegradáveis e plastificado com glicerol para impressão 3D: processamento e caracterização. 2020. 152 p. Tese (Doutorado em Ciências) Escola Politecnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

BHATTACARYA, A. Radiation and industrail polymers. *Prog. Polyme Sci* v. 25, p. 371-401, 2000.

BEDIN, M. G. Compósito com polietileno de baixa densidade e fibra de coco in natura e modificada. 2014. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciencia de Materiais) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacazes.

BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part II: hygrothermal ageing its effects. *Composites: Part A*, v.39, p. 1565-1571, 2008.

BIAN, J.; WANG, Z.J.; LIN, H.L.; ZHOU, X.; XIAO, W.Q.; ZHAO, X.W. Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposites reinforced with nano-SiO₂ functionalized graphene oxide, *Composites: Part A*, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.002>> Acesso em: 16 jan. 2017.

BLEDZKI, A.K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. "Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 59, p. 1329–36, 1996.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J.; ANGRIZANI, C. C. Caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço. *Polímeros*, vol. 21, no. 4, p. 271-279, 2011

CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Salt Lake, John Wiley, 2007.

CAMPOS, R. D. Influência da mercerização e irradiação por feixe de elétrons na aderência da fibra do ouriço da castanha-do-brasil em matriz de polietileno de alta densidade. 2015. 95 p. Tese . (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo

CANEVAROLO, S. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2003.

CANEVAROLO JR, S. V. *Ciência dos Polímeros - Um texto basico para tecnólogos e engenheiros*. 3. ed. São Paulo: Artiiber Editora, 2006.

CHAWLA, K. K. *Composite materials: Science and Engineering*. 3. ed. New Yorl: Springer, 2012.

CIESIELSKI, A.; SAMORI, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 381-398, 2014.

CZVIKOVSKY, T. Electron-beam processing of wood fiber reinforced polypropylene. *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 47, n. 3, p. 425-430, 1996.

DAUD, N. A.; CHIENG, B. W.; TALIB, N. A. I.; ABIDIN, Z. Synthesis and Characterisation of Functionalised Graphene Oxide by Gamma Ray Irradiation. *Journal of Engineering Science*, v. 13, p. 1–17, 2017.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Review*, v. 39, p. 228-240, 2010.

DRISCOLL, M.; STIPANOVIC, A.; WINTER, W.; CHENG, K.; MANNING, M.; SPIESE, J.; GALLOWAY, R. A.; CLELAND, M. R. Electron beam irradiation of cellulose. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 78, n. 7–8, p. 539–542, 2009.

DU, J. & CHENG, H. M. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. *Macromol. Chem. Phys.* v. 213, p. 1060–1077, 2012.

DU, B.; JIAN, Q. Size controllable synthesis of graphene water nanofluid with enhanced stability. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, v. 27, n. 1, p. 87-96, 2019.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.

FELTRE, R. *Quimica*. 6. ed. São Paulo: Moderna, 2004.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: chemistry, ultrastructure and reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 615 p.

FERREIRA, M. S.; SARTORI, M. N.; OLIVEIRA, R. N.; GUVEN, O.; MOURA, E. A. B. Short vegetal-fiber reinforced HDPE – A study of electron-beam radiation treatment effects on mechanical and morphological properties. *Applied Surface Science*, v. 310, p. 325-330, 2014.

FONSECA-VALERO, C.; OCHOA-MENDOZA, A.; ARRANZ-ANDRÉS, J.; GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, C. Mechanical recycling and composition effects on the properties and structure of hardwood cellulose-reinforced high density polyethylene eco-composites. *Composites: Part A*, v. 69, p. 94–104, 2015.

FOTOUH, A.; WOŁODKO, J. D.; LIPSETT, M. G. A review of aspects affecting performance and modeling of short-natural-fiber-reinforced polymers under monotonic and cyclic loading conditions. *Polymer composites*, 2015. Disponível em: wileyonlinelibrary.wiley.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/pc22955/full Acesso em: 16 jan. 2017

GEBREEGZIABHER, G.G.; ASEMAHEGNE, A.S.; AYELE, D.W.; DHAKSHNAMOORTHY, M.; KUMAR, A. One-step synthesis and characterization of reduced graphene oxide using chemical exfoliation method. *Materials Today Chemistry*, v. 12, n. p. 233-239, 2019.

GEHM, R. Plastic on the outside. *Automotive Engineering International*, August 2006, Proceedings Warrendale, PA, SAE international, pp. 46-49.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, v. 6, p. 183-191, 2007.

GHASEMI, F. A.; GHASEMI, I.; MENBARI, S.; AYAZ, M.; ASHORI, A. Optimization of mechanical properties of polypropylene/talc/graphene composites using response surface methodology. *Polymer Testing*, v. 53, p. 283-292, 2016.

GREGORY, M. R. Environmental implications of plastic debris in marine setting - entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Phil. Trans. Soc. B* 364, p 2013-2025, 2009,

GUA Gesellschaft für Umfassende Analysen GmbH 2005 The Contribution of Plastic Products to Resource Efficiency. Sechshauser Straße 83, A-1150 Vienna; pp 57–58.

GÜLER, Ö.; GÜLER, S. H.; SELEN, M. V.; ALBAYRAK, G.; EVIN, E. Production of graphene layer by liquid-phase exfoliation with low sonication power and sonication time from synthesized expanded graphite, v. 24, n. 2 p. 123-127, 2016.

GÜVEN, O., ZENGİN, F. Preparation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites using ionizing radiation. In: Report of the 1st RCM on Radiation Curing of Composites for Enhancing the Features and Utility in Health Care and Industry, Vienna, 18-22 July, 2011, p.145-155, 2011.

GÜVEN, O.; MONTEIRO, S. N.; MOURA, E. A. B.; DRELICH, J. W. Re-emerging field of lignocellulosic fiber – polymer composites and ionizing radiation technology in their formulation. *Polymer Reviews*. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15583724.2016.1176037?needAccess=true>> Acesso em: 16 jan. 2017.

HOMMA, A. K. O. Extrativismo vegetal na Amazônia: história, ecologia, economia e domesticação. Brasília, Embrapa, 2014.

HUANG H.; DE SILVA, K. K. H.; KUMARA, G. R. A. Structural evolution of hydrothermally reduced reduced graphene oxide. *Nature*, v. 8, n. 6849, 2018.

HUMMERS, J. W. S. Preparation of graphitic acid, US Patent 2798878, 1958.

IDUMAH, C. I.; HASSAN, A.; BOURBIGOT, S. Influence of exfoliated graphene nanoplatelets on flame retardancy of kenaf flour polypropylene hybrid nanocomposites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.006>> Acesso em: 16 jan. 2017

INAMURA, P. Y ; KRAIDE, F.H.; DRUMOND, W. S; LIMA, N. B.; MOURA, E. A.B.; DEL MASTRO, N. L. Ionizing radiation influence on the morphological and thermal characteristics of a biocomposite prepared with gelatin and Brazil nut wastes as fiber source. *Radiation physics and chemistry*, v. 84, p. 66-69, 2013.

INAMURA, P. Y ; KRAIDE, F.H.; ARMELIN M. J. A.; SCAPIN, M. A. ; MOURA, E. A.B.; DEL MASTRO, N. L. Characterization of Brazil Nut Fibers. In FANGUEIRO, R.; RANA, S. (Ed.). *Natural Fibres: Advance in science and*

technology Towards Industrial Applications, New York: springer, v. 12, p. 71-85, 2016.

ISHAK, M. R.; SAPUAN, S. M.; LEMAN, Z.; RAHMAN, M. Z.; ANWAR, U. M. K. Characterization of sugar palm (*Arenga pinnata*) fibres. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 109, n. 2, p. 981-989, 2012.

JAE BYUN, Y.; HONG, S. I.; KIM, K. B.; JEON, D. H.; KIM, J. M.; WHITESIDE, W. S.; JIN PARK, H. Physical and chemical properties of γ -irradiated EVOH film. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 76, n. 6, p. 974–981, 2007.

JANG, J.; YANG, H. The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites. *J Mater Sci*, v. 35, p. 2297–303, 2000.

JARUKUMJORN, K.; SUPPAKARN, N. Effect os glass fiber hybridization on properties of sisal fiber-polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 40, n. 7, p. 623-627, 2009.

JAYAVANI, S.; HAREKRISHNA, D; VARGHESE, T. O.; NAYAK, S. K. Recent development and future trends in coir fiber-reinforced green polymer composites: review and evaluation. *Polymer Composites*, vol. 37, p. 3297-3309, 2016

JOERSBO, M. BRUNSTEDT, J. Direct gene transfer to plant protoplast by mild sonication. *Plant Cell Reports*, Berlin, v9, p 230-234, 1992.

KHAN, M.; KHAN, R. A.; HAYDARUZZAMAN; HOSSAIN, A.; KHAN, A. H. Effect of gamma radiation on the physico-mechanical and electrical properties of jute fiber reinforced polypropylene. *Composites Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.00, n^o. 00, p. 1-10, 2008.

KLUCZKOVSKI, A. S.; MARTINS, M.; MUNDIN, S. M.; SIMÕES R. H.; NASCIMENTO, K. S.; MARINHO, H. A.; KLUCZKOVSKI JUNIOR, A. Properties of Brazil nuts: a review. *African journal of biotechnology*, v. 14, p. 642-648, 2015.

KORONIS, G; SILVA, A.; FONTUL. M. Green composites: a review of adequate material for automotive applications. *Composites: part b*, v. 44, p. 120-127, 2013.

KUILLA, Tapas; BHADRA, Sambhu; YAO, Dahu; KIM; Nam Hoon; BOSE, Saswata; LEE, Joong Hee. Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites. *Progress in Polymer Science* 35, 2010.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Composites: Part A*, v.39, p.570-579, 2008.

LIANG, J.Z.; DU, Q.; WEI, L.Y.; TSUI, C.P.; TANG, C.Y. LAW, W.C.; ZHANG, S.D. Melt extrudate swell behavior of graphene nano-platelets filled-polypropylene composites. *Polymer Testing*, v. 45, p. 179-184, 2015.

LIANG, J. Z.; WANG, J. Z.; TSUI, G. C. P.; TANG C. Y. Thermal decomposition kinetics of polypropylene composites filled with graphene nanoplatelets. *Polymer Testing*, v. 48, p. 97-103, 2015.

LIN, Y.; LIU, Y.; ZHANG, D.; GUOZHANG, W.U. Radiation resistance of polypropylene composites by incorporating reduced graphene oxide and antioxidant: A comparison study. *Composites Science and Technology*, v. 146, p. 83-90, 2017.

LIU, J.; LUO, L.; HU, Y.; WANG, F.; ZHENG, X.; TANG, K. kinetics and mechanism of thermal degradation of vegetable-tanned leather fiber. *Journal of leather Science and engineering*, v. 1, no. 9, 2019.

LOPES, B. L. S. Polímeros reforçados por fibras vegetais : um resumo sobre esses compósitos. São Paulo : Blucher, 2017.

LUZ, S. M.; DELITIO TIO, J.; ROCHA, G. J. R.; GONÇALVES, A. R.; DEL´ARCO, A. P. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites: Part A*, v.39, p1362–1369, 2008.

MANCHADO, M. A. L.; ARROYO, M.; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J. M. Enhancement of mechanical properties and interfacial adhesion of PP/EPDM/Flax fiber composites using maleic anhydride as a compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, p. 2170-2178, 2003.

MANCHADO, M. A. L.; TORRE, L.; KENNY, J. M. Kinetic crystallization of polypropylene in ternary composites based on fiber reinforced pp-EPDM blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, p. 1063- 1074, 2001.

MANFREDI, L.; RODRIGUEZ, E. S.; WLAYKA-PRZYLAK, M.; VASQUEZ, A. Thermal degradation and resistance of unsaturated polyester, modified resins and their composites with natural fibers. *Polymer Degradation and Stability*. V. 91, p. 255-261, 2006.

MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. São Paulo: Blucher, 2000.

MARASCHIN, T. G. Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável. 2016. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia e Materiais) Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R., AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósito polimérico com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a

sustentabilidade amazonica. Polimeros: Ciencia e Tecnologia, v. 18, n. 2, p 92-99, 2008.

MAUÉS, M. M.; KRUG, C.; WADT, L. H. O.; DRUMOND, P. M.; CAVALCANTE, M. C.; SANTOS, A. C. S. A castanheira-do-brasil: avanços no conhecimento das práticas amigáveis à polinização, Rio de Janeiro: Funbio, 2015; ISBN 978-85-89368-29-2, disponível em: <http://www.funbio.org.br/wp-content/uploads/2016/08/11_polinizadores_castanha_160627-PDF.pdf> Acesso em: 16 jan. 2017.

MENBARI, S.; GHASEMI, F. A.; GHASEMI, I. Simultaneous improvement in the strength and toughness of polypropylene by incorporating hybrid graphene/CaCO₃ reinforcement. Polymer Testing, v. 54, p. 281-287, 2016.

MIRANDA, L. F.; PEREIRA, N. C.; FALDINI, S.B.; MASSON, T.J.; ANDRADE E SILVA, L. G.; SILVEIRA, L. H. Effect of ionizing radiation on polypropylene composites reinforced with coconut fibers. INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, September 27-october 2, 2009, Rio de Janeiro-RJ. Proceedings Associação Brasileira de Energia Nuclear.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Natural fibers, biopolymers and biocomposites. New York: Taylor & Francis Group, 2005.

MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Dynamic and steady state viscoelastic behavior and morphology of MAP treated PP/Sisal composites. Materials Science & Engineering, v.443, p.202-208, 2007

MORAES, D.V.O. Estudo da influencia de variaveis de composição no comportamento em fadiga de compósitos de polipropileno e fibra de coco. Relatório final (iniciação científica). São Bernardo do Campo, 2010. 68p.

MULINARI, D. R.; VOORWALD H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; ROCHA, G. J.; SILVA, M. L. C. P. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/ HDPE composites. BioResources, v. 5, n. 2, p. 661-671, 2010.

MULLAN, W. M. A. Ciência e tecnologia de embalagens de atmosfera modificada. 2002.

MUTHOOSAMY, K.; BAI, R. G.; ABUKAKAR, I. B.; SUDHER S. M.; LIM, H. N.; LOH H.; HUANG, N. M.; CHIA, C. H.; MANUCKAM, S. Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy. International Journal of Nanomedicine, v. 10, p. 1505-1519, 2015.

AN, X.; SIMMONS, T.; SHAH, R.; WOLF, C.; LEWIS, K. M. Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications. Nano Letters, v. 10, p. 4295-4301, 2010.

NANDA, S. S.; PAPAETHYMIU, G. C.; YI, D. K. Functionalization of Graphene Oxide and its Biomedical Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 40, n. 5, p. 291–315, 2015.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. ; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, p. 666-669, 2004.

NUNES, L. O. Síntese, caracterização e aplicação do óxido de grafite e grafeno em estudos eletroquímicos envolvendo ácido ascórbico, ácido úrico, dopamina e epinefrina. 2013. 104 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina.

PADILHA, G. M. A.; BOMTEMPO, J. V. A inserção dos transformadores de plásticos na cadeia produtiva de produtos plásticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 9, n. 3, p. 86-91, 1999.

PAIVA, J. M. F. de. Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Poliméricas de Resina Fenólica Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. 1997. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Instituto de Química de São Carlos (Área Interunidades) Universidade de São Paulo, São Carlos.

PANDEY, S.; KARAKOTI, M.; DHALI, S.; KARKI, N.; BODDEPALLI, S.; TEWARI, C.; RANA, S.; SRIVASTAVA, A.; MELKANI, A. B.; SAHOO, A. G. Bulk synthesis of grapheme nanoshhets from plastic waste: Na invirocible method of solid waste management for better tomorrow. *Wastw Mangement* v. 88, p. 48-55, 2019.

PAPAGEORGIU, D.G.; KINLOCH, I.A.; YOUNG, R. J. Hybrid multifunctional graphene/glass-fibre polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, v. 137, p. 44-51, 2016.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, v58, p. 1-8, 2009.

PARK, W. K.; YOON, Y.; KIM, S.; CHOI, S. Y.; YOO, S.; DO, Y.; JUNG, S.; YOON, D. H.; PARK, H.; YANG, W. S. Toward green synthesis of graphene oxide using recycled acid via Couette-Taylor flow. *American Chemical Society*, v. 2, p. 186-192, 2017.

PETCORE 2007. A PCI report for petcore, post consumer PET recycling in Europe 2006 and prospect to 2011, 2007

PIRES-DE-SOUZA, F. C.; PANZERI, G.; VIERIA, M. A.; GARCIA, L. F.; CONSANI, S. Impact and fracture resistance of an experimental acrylic polymer with elastomer in different proportions. *Materials research*, v. 12, n. 4, p. 415-418, 2009.

PLASTIC EUROPE, Anual report 2007. Association os Plastics Manufatures, Brussel, Belgium. p. 36, 2008.

PRZYBYTNIAK, G. Cross-linking of polymers In Radiation Processing. In: Applications of ionizing radiation in materials processing. [s.l: s.n.]. p. 249– 267, 1968.

ROES, A.L., MARSILI, E.; NIEUWLAAR, E.; PATEL, M.K.; Environmental aadn cost assessment of a polypropylene nanocomposite. J polym envyron v. 15, p. 212-26, 2007.

ROSARIO, F.; PACHEKOSKI, W. M.; SILVEIRA, A. P. J.; SANTOS, S. F.; CASARIN, S. A. Resíduos de Sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclados. Polimeros, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011.

ROZMAN, H. D.; TAN, K. W.; KUMAR, R. N.; ABUBAKAR, A.; ISHAK, Z. A. M.; ISMAIL, H. The effect of lignin as compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites. European Polymer Journal, v. 36, n. 7, p. 1483-94, 2000.

SATYANARAYANA K.G.; GUIMARÃES J. L.; WYPYCH W. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. Comp. Part A: Appl. Sci Manufac., v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007.

SAWYER, L.C.; GRUBB, D.T. Polymer microscopy. London. Ed. Chapman and hall, 1994, p. 134-219.

SPINACÉ, M.A.S.; LAMBERT, C.S.; FERMOSELLI, K.K.G.; DE PAOLI, M.A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. Carbohydr. Polym., v. 77, p. 47– 53, 2009.

STANKOVICH, S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.

STRONG, A. B. Fundamentals of Composites Manufacturing: materials, methods and applications. Dearborn: Society of Manufacturing Engineers. 2008.

SUSLICK, K.S. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed. J. Wiley & Sons: New York, 1998

THAKUR, V.; LEUTERITZ, A.; GOHS, U.; KRETZSCHMAR, B.; WAGENKNECHT, U.; BHOWMICK, A. K.; HEINRICH, G. Montmorillonite nanocomposites with electron-beam modified atactic polypropylene. Applied Clay Science, v. 49, p. 200–204, 2010.

THOMPSON, R. C; OLSEN, Y; MITCHELL, R. P; DAVIS, A; ROWLAND, S. J., John, A. W. G., MCGONIGLE, D; RUSSELL, A. E. Perdido no mar: onde está todo o plástico?. Science 304, p 838, 2004.

VÄISÄNEN, T.; HAAPALA, A.; LAPPALAINEN, R.; TOMPPU, L. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. *Waste Management*, v. 54, p. 62-73, 2016.

VANHOLM, R.; DEMEDTS, B.; MORREEL, K.; RALPH, J.; BOERJAN, W. Lignin biosynthesis and structure. *Plant Physiology*, v. 153, n. 3, p. 895-905, 2010.

VAN NOORDEN, R. The trials of new carbono. *Nature*, v. 469, p. 14-16, 2011.

VELDE, K. V.; KIEKENS, P. Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites. *Composite Structures*, v. 54, n. 2-3, p. 355-360, 2001.

VENTURA, A.M.F.M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, Vol. 21, n.º 3/4, 2009.

VÉRTES, A.; NAGY, S.; KLENSCAR Z. (eds.) Handbook of nuclear chemistry: chemical applications of nuclear reactions and radiations. Dordrecht: Kluwer Academic Pub, v. 3, 2003.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. in Some mechanical properties of kenaf/polypropylene composites prepared using a film sacking technique, in 13th international conference on composite materials conference proceeding. Beijing, China: The Chinese Society for Composite Materials and China Universities Alumni Association; 2001. p. 25-9.. in <site>

WANG, J.; TAN, Z.; PENG, J.; QIU, Q.; LI, M. The behavior of microplastics in the marine environment. *Marine Environmental Research*, v. 113, p. 7-17, 2016.

WEISS, K. R.; MCFARLING, U. L.; LOOMIS, R. A praga do plástico sufoca os mares. *Los Angeles Times*, Los Angeles, 2 de ago, 2006.

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de engenharia*. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

XIE, C.; ZHANG, J.; LI, S. Polymer infiltrated ceramic hybrid composites as dental material. *Oral Health and Dental Studies*. 1:2, 2018.

XU, S.; LIU, J. XUE, Y.; WU, T.; ZHANG, Z. Appropriate conditions for preparing few-layered graphene oxide and reduced graphene oxide. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. v. 25, n. 1, p. 40-46, 2017

XUE Y., VEAZIE D. R., GLINSEY C., HORSTEMEYER M. F., ROWELL R. M. *Compos. Part B: Eng.* n. 38: 152-158, 2007.

YAN, L.; CHOUW, N. JAYARAMAN, K. Flax fibers and its composites - a review. *Composites, part b*, v. 56, p. 296-317, 2014.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

YASIN, T.; NISAR, M.; SHAFIQ, M.; YOUNG-CHANG, N.; URSACHI, R.A. Influence of sepiolite and electron beam irradiation on the structural and physicochemical properties of polyethylene/starch nanocomposites. *Polymer Composites*, vol. 34 , p. 408– 416, 2013.

YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A.; GONG, L.; NOVOSELOV, K.S. The Mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*, v.72, p. 1459-1476, 2012.

YUAN, B.; BAO, C.; SONG, L.; HONG, N.; LIEW, K. M.; HUA, 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*, v. 237, p. 411–420, 2014.

ZHANG, Y.; MA, H. L.; ZHANG, Q.; PENG, J.; LI, J.; ZHAI, M.; YU, Z. Z. Facile synthesis of well-dispersed graphene by γ -ray induced reduction of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 26, p. 13064–13069, 2012.

ZHANG, W.; YANG, Y.; ZIEMANN, E.; BEER, A.; BASHOUTI, M. Y.; ELIMELECH, M.; BERNSTEIN, R. One-step sonochemical synthesis of a reduced graphene oxide – ZnO nanocomposite with antibacterial and antibiofouling properties. *Environmental Science: Nano*, v. 6, p. 3080-3090, 2019.

ZHONG, J.; ISAYEV, A. I.; ZHANG, X. Ultrasonic twin screw compounding of polypropylene with carbon nanotubes, graphene nanoplates and carbon black. *European Polymer Journal*, v. 80, p. 16–39, 2016.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente
pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.