



Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DOS EFEITOS DA INSERÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO
NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E REOLÓGICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ETILENO TEREFALATO)**

Autor: Brenno Lavigne Diniz

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho

Julho de 2025



Brenno Lavigne Diniz

ESTUDO DOS EFEITOS DA INSERÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO NAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E REOLÓGICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ETILENO TEREFTALATO)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do IFBA,
como parte integrante dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Processamento de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho

Salvador, julho de 2025

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS DO IFBA, COM OS
DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

D585e Diniz, Brenno Lavigne

Estudo dos efeitos da inserção de óxido de grafeno nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de nanocompósitos de poli(etileno tereftalato) / Brenno Lavigne Diniz; orientador Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti; coorientador Rodrigo Santiago Coelho -- Salvador, 2025.

120 p.

Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais) -- Instituto Federal da Bahia, 2025.

1. Óxido de grafeno. 2. Nanocompósitos poliméricos. 3. Poli(etileno tereftalato). 4. Propriedades mecânicas. 5. Propriedades térmicas. I. Cavalcanti, Luiz Antônio Pimentel, orient. II. Coelho, Rodrigo Santiago, coorient. III. TÍTULO.

CDU 678.742.2

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BAHIA
R. Emídio dos Santos - Bairro Barbalho - CEP 40301-015 - Salvador - BA - www.portal.ifba.edu.br

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGEM

TÍTULO DO TRABALHO

ESTUDO DOS EFEITOS DA INSERÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS, MECÂNICAS E REOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ETILENO
TEREFTALATO)

NOME DO(A) ESTUDANTE

Brenno Lavigne Diniz

Produto(s) Gerado(s): Dissertação Relatório Técnico Publicação em Periódico
 Artigo Técnico Patente Registro de software Outro: especificar

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Pimentel Cavalcanti – PPGEM/IFBA

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho – SENAI-CIMATEC

Banca examinadora:

Prof. Dr. Luiz Antonio Pimentel Cavalcanti

Orientador do PPGEM – Instituto Federal da Bahia – IFBA

Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho

Coorientador - SENAI - CIMATEC

Prof. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Examinadora Externa - Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Profa. Dra. Rosana Lopes Lima Fialho

Examinadora Externa - Universidade Federal da Bahia - UFBA

Profa. Dra. Thatiana Cristina Pereira de Macedo

Examinadora Externa - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI - CIMATEC

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela banca examinadora em 31/07/2025.



Documento assinado eletronicamente por **LUIZ ANTONIO PIMENTEL CAVALCANTI, Professor(a) do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico - EBTT**, em 31/07/2025, às 14:31, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **Thatiana Cristina Pereira de Macedo, Usuário Externo**, em 31/07/2025, às 14:56, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Lopes Lima Fialho, Usuário Externo**, em 31/07/2025, às 14:58, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Santiago Coelho, Usuário Externo**, em 31/07/2025, às 16:27, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **Yêda Medeiros Bastos de Almeida, Usuário Externo**, em 31/07/2025, às 22:24, conforme decreto nº 8.539/2015.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site http://sei.ifba.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&acao_origem=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0 informando o código verificador **4315854** e o código CRC **DB87E1E1**.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela dádiva da vida.

Aos meus pais, Tarciso e Graça Diniz, pelos valores ensinados e pelo imenso amor com que me criaram.

A toda a minha família e amigos pelo cuidado, carinho, companheirismo e incentivo para tocar meus projetos pessoais, dentre os quais este mestrado em Engenharia de materiais.

Ao Instituto Federal da Bahia pelo acolhimento, instrução técnico-científica e oportunidades de desenvolvimento pessoal.

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão de bolsa de estudos de mestrado.

À Engepack Embalagens S/A, ao SENAI CIMATEC, à Anton Paar, à Braskem S/A e à Universidade Federal da Bahia pela colaboração com a parte experimental do presente trabalho de pesquisa.

Aos professores doutores Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti e Rodrigo Santiago Coelho pela orientação e conhecimentos transmitidos.

A Ticiania de Oliveira Santiago, amiga querida e valorosa colega com quem trabalhei em muitas etapas desse projeto.

E, por fim, ao povo brasileiro — cuja impressionante capacidade de trabalho, mesmo diante de profundas iniquidades e injustiças que maculam o nosso país, torna possível a existência de universidades públicas, gratuitas e de excelência. Este trabalho é, também, fruto de uma construção coletiva.

Axé.

“Isto aqui ô, ô
É um pouquinho de Brasil iá, iá
Deste Brasil que canta e é feliz
Feliz, feliz

É também um pouco de uma raça
Que não tem medo de fumaça ai, ai
E não se entrega não”

Isto Aqui, o Que É?

Ary Barroso.

SUMÁRIO

Capítulo 1 Introdução	1
Capítulo 2 Objetivos	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
Capítulo 3 Revisão Bibliográfica	5
3.1 Cadeia de plásticos e PET no Brasil e no mundo.....	5
3.1.1 Cenário global	5
3.1.2 Cenário nacional.....	6
3.1.3 Poli(etileno tereftalato).....	8
3.2 Propriedades do PET.....	13
3.3 Grafeno, óxido de grafite e óxido de grafeno (OG).....	19
3.4 Estrutura e propriedades do OG	26
3.5 Nanocompósitos poliméricos com OG e derivados do grafeno.....	33
Capítulo 4 Metodologia	43
4.1 Síntese do óxido de grafite e preparação do OG	43
4.2 Caracterização do OG	44
4.3 Produção dos nanocompósitos	45
4.4 Caracterização da morfologia dos nanocompósitos	48
4.5 Determinação do comportamento térmico e avaliação da cristalização dos nanocompósitos.....	48
4.6 Ensaio de reometria oscilatória.....	49
4.7 Determinação das propriedades mecânicas por indentação instrumentada	50
Capítulo 5 Resultados e Discussão	52
5.1 Caracterização do OG	52
5.2 Morfologia dos nanocompósitos	55
5.3 Comportamento térmico.....	60
5.4 Propriedades mecânicas	70
5.5 Propriedades reológicas.....	74
Capítulo 6 Conclusões	82
Capítulo 7 Sugestões para Trabalhos Futuros	84
Referências Bibliográficas	86
Apêndices	107

Apêndice I – Reometria oscilatória e medidas do comportamento viscoelástico dos polímeros	107
Apêndice II – Indentação instrumentada.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção global de plásticos e geração de resíduos segmentadas por setores produtivos.....	6
Figura 2 – Participação dos setores consumidores de transformados plásticos no Brasil por valor de consumo.....	7
Figura 3 – Espaço colorimétrico CIELAB.....	14
Figura 4 – Unidade de repetição das cadeias poliméricas do PET.....	15
Figura 5 – Mecanismo de cisão molecular das cadeias poliméricas do PET através de ataque nucleofílico, gerando etilenoglicol (EG) como subproduto.....	16
Figura 6 – Comportamento tensão versus deformação típico das resinas PET.....	17
Figura 7 – Grafeno e compostos grafíticos derivados: (a) Fulereo, (b), Nanotubo de carbono, (c) Grafite.....	20
Figura 8 – Classificação de diferentes tipos de CMGs a partir das principais propriedades desses nanomateriais.....	22
Figura 9 – Arranjos possíveis para a terminação de uma folha real de grafeno.....	27
Figura 10 – Modelos da estrutura do óxido de grafite: a) Hofmann, b) Ruess, c) Scholz-Boehm, d) Nakajima-Matsuo, e) Lerf-Klinowski.....	29
Figura 11 – Interação das camadas de óxido de grafite/OG com moléculas de água via ligações de hidrogênio.....	30
Figura 12 – Ligações de hidrogênio entre moléculas de água e grupos funcionais epóxidos e hidroxila no óxido de grafite/OG.....	31
Figura 13 – Presença de ácidos carboxílicos e cetonas na periferia e superfície, respectivamente, do plano basal de óxido de grafite.....	31
Figura 14 – Estrutura do OG proposta por Dékány e colaboradores, adaptando os modelos de Scholz-Boehm e Ruess com base em resultados experimentais obtidos por técnicas avançadas de caracterização.....	32

Figura 15 – Etapas da polimerização in situ de um nanocompósito polimérico.....	35
Figura 16 – Diferentes tipos de interações moleculares entre CMGs e macromoléculas poliméricas.....	36
Figura 17 – Morfologias possíveis para nanocompósitos poliméricos contendo CMGs.....	37
Figura 18 – Fluxograma das etapas envolvidas na produção do OG pelo método de Hummers modificado.....	44
Figura 19 – Representação esquemática da extrusora dupla-rosca com parâmetros de processo.....	48
Figura 20 – Espectro no infravermelho do OG obtido pelo método de Hummers modificado...53	
Figura 21 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra de OG.....	54
Figura 22 – Difratoograma de raios X do OG com pico de intensidade no ângulo de 13°.....	55
Figura 23 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície do PET puro processado na extrusora dupla-rosca. Setas amarelas indicam as marcas de fluxo provocadas pelo cisalhamento na extrusora e as setas vermelhas apontam para microtrincas surgidas na peletização mecânica do extrudado.....	57
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de nanocompósitos de PET/OG com diferentes teores de OG: a) 200 ppm, b) 300 ppm, c) 400 ppm, d) 500 ppm. Setas amarelas indicam as folhas de OG dispersas aleatoriamente na matriz, setas azuis indicam aglomerados maiores de OG e setas vermelhas indicam rachaduras e vazios provocados pela peletização mecânica do extrudado após resfriamento.....	59
Figura 25 – Curvas de DSC da primeira etapa de aquecimento.....	61
Figura 26 – Curvas de DSC da primeira etapa de resfriamento.....	65
Figura 27 – Curvas de DSC da segunda etapa de aquecimento.....	67
Figura 28 – Grau de cristalinidade das amostras considerando 10% de variabilidade nos dados obtidos por DSC, conforme indicado por Wellen et al. (2013).....	69
Figura 29 – Curvas de nanoindentação das amostras estudadas.....	71

Figura 30 – Propriedades mecânicas das amostras estudadas: a) Dureza; b) Módulo de elasticidade; c) Trabalho plástico e d) Recuperação elástica.....	72
Figura 31 – Módulo de armazenamento dos nanocompósitos em função do teor de OG.....	74
Figura 32 – Viscosidade complexa das amostras obtida por meio de ensaios de reometria oscilatória.....	76
Figura 33 – Módulo complexo das amostras obtido por meio de ensaios de reometria oscilatória.....	77
Figura 34 – Módulos de armazenamento (G') e perda (G'') das amostras obtido por meio de ensaios de reometria oscilatória.....	80
Figura 35 – Entrelaçamento das moléculas em um material viscoelástico de acordo com o modelo de Rouse-Zimm.....	108
Figura 36 – Representação idealizada do comportamento de um material viscoelástico segundo o modelo de Maxwell.....	110
Figura 37 – Representação esquemática do ensaio de nanoindentação, em que a ponta de um indentador piramidal é forçada contra a superfície de uma amostra, provocando uma deformação localizada a partir da qual é possível extrair informações a respeito das propriedades elásticas e plásticas do material.....	114
Figura 38 – Perfil das curvas correspondentes aos ciclos de carregamento e descarregamento em um ensaio de nanoindentação.....	115
Figura 39 – Modelo cinemático do nanoindentador (instrumento) associado com uma amostra puramente viscoelástica.....	119
Figura 40 – Ângulo de fase (δ) entre as funções senoidais da carga e da profundidade de indentação.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do PET.....	19
Tabela 2 – Propriedades médias do grafeno.....	21
Tabela 3 – Propriedades da resina PET copolímero utilizada na fabricação dos nanocompósitos.....	46
Tabela 4 – Nomenclatura das amostras de nanocompósitos de PET/OG e quantidades de OG, PET e solução oleosa utilizados em cada formulação.....	47
Tabela 5 – Temperaturas de transição vítrea no primeiro aquecimento para as amostras analisadas.....	62
Tabela 6 – Temperaturas de cristalização a frio no primeiro aquecimento para as amostras analisadas.....	64
Tabela 7 – Temperatura de cristalização do fundido, temperatura de fusão cristalina e super-resfriamento das amostras analisadas.....	66
Tabela 8 – Entalpias de fusão e grau de cristalinidade das amostras.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIEF: Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis

ABIPET: Associação Brasileira da Indústria do PET

ABIPLAST: Associação Brasileira da Indústria do Plástico

ABREMA: Associação Brasileira de Resíduos e Meio Ambiente

CIELAB: Espaço colorimétrico que possui uma coordenada de luminância (L^*) e duas coordenadas cromáticas (a^* e b^*)

CHDM: Ciclohexanodimetanol

CMG: Grafeno quimicamente modificado

CR: Modo de ensaio reométrico de taxa controlada

CS: Modo de ensaio reométrico de tensão controlada

CSD: Bebidas carbonatadas

CVD: Deposição química a vapor

DRX: Difração de raios X

DSC: Calorimetria diferencial exploratória

EG: Etilenoglicol

ESG: Ambiental, social e governança

FDA: *Food and Drug Administration* (órgão federal estadunidense)

ISE: Efeito do tamanho da indentação

ISO 14577: Norma técnica ISO para ensaios de indentação instrumentada

IV: Viscosidade intrínseca

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

OCDE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

OG: Óxido de grafeno

PCR: Resina reciclada

PEAD: Polietileno de alta densidade

PEBD: Polietileno de baixa densidade

PET: Poli(etileno tereftalato)

PETG: Poli(etileno tereftalato) glicol

PHB: Poli-hidroxibutirato

PLA: Poli(ácido láctico)

PP: Polipropileno

PTA: Ácido tereftálico purificado

PVA: Álcool polivinílico

RAF: Fração amorfa rígida

RMN: Ressonância magnética nuclear

RSU: Resíduos sólidos urbanos

UV: Radiação ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

A_c : Área de projeção da ponta do indentador em relação à superfície da amostra ensaiada

D: Fator de amortecimento da amostra

d: Distância cristalográfica interplanar

D_i : Fator de amortecimento do indentador

D_s : Fator de amortecimento dinâmico

E: Módulo de elasticidade

E^* : Módulo viscoelástico complexo em um ensaio dinâmico-mecânico

E' : Módulo viscoelástico de armazenamento em um ensaio dinâmico-mecânico

E'' : Módulo viscoelástico de perda em um ensaio dinâmico-mecânico

E_{ef} : Módulo de elasticidade efetivo

E_i : Módulo de elasticidade do indentador

G: Módulo elástico de cisalhamento

G^* : Módulo complexo

G' : Módulo (cisalhante) de armazenamento

G'' : Módulo (cisalhante) de perda

H: Dureza

h: Profundidade

h_0 : Profundidade média de indentação em um ensaio dinâmico-mecânico

h_c : Profundidade de contato em ensaios de nanoindentação

h_f : Profundidade final após remoção do indentador

h_{max} : Profundidade de máxima penetração do indentador

h_s : Profundidade de indentação

K: Módulo elástico dinâmico

l: Número de ordem de um dos máximos de intensidade da difração

m: Massa do indentador

\overline{M}_v : Massa molar viscosimétrica média

n: quantidade de unidades de repetição da estrutura química do PET

P: Carga

P_0 : Carga média de indentação em um ensaio dinâmico-mecânico

P_{\max} : Carga máxima aplicada pelo equipamento de nanoindentação

R: Recuperação elástica

S: Rigidez da amostra

t: Tempo

T_c : Temperatura de cristalização no resfriamento (do fundido) de polímeros semicristalinos

T_{cc} : Temperatura de cristalização no aquecimento (a frio) de polímeros semicristalinos

T_g : temperatura média de transição vítrea de um polímero

T_m : temperatura média de fusão cristalina de um polímero semicristalino

X_c : Grau de cristalinidade de um polímero semicristalino

α : Expoente da massa molar viscosimétrica média na equação de Mark-Houwink

β : Constante utilizada para calcular o módulo elástico efetivo, leva em consideração desvios provocados pela ausência de simetria em indentadores piramidais

γ : Deformação cisalhante

γ_0 : Amplitude de deformação cisalhante em um ensaio reométrico dinâmico

$\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento

ΔH_f : Entalpia de fusão

ΔH_f^* : Entalpia de fusão de uma amostra polimérica perfeitamente cristalina

δ : Ângulo de fase

ϵ : Constante de proporcionalidade que correlaciona a profundidade de indentação com a razão entre carga máxima e rigidez

η : Viscosidade absoluta

η^* : Viscosidade complexa

θ : Ângulo de incidência e reflexão do feixe de raios X

κ : Constante de proporcionalidade que relaciona a massa molar viscosimétrica média com a viscosidade intrínseca de um polímero

λ : Comprimento de onda

ν : Coeficiente de Poisson

ν_i : Coeficiente de Poisson do indentador

τ : Tensão de cisalhamento

τ_0 : Amplitude da tensão de cisalhamento em um ensaio reométrico dinâmico

ω : Frequência angular

RESUMO

Nas últimas décadas, nanocompósitos poliméricos têm despertado grande interesse científico e industrial devido às suas notáveis características em termos de combinação de propriedades e/ou melhoria na processabilidade com a adição de quantidades mínimas de nanocargas. Entre os termoplásticos, o poli(etileno tereftalato) – PET – destaca-se por seu amplo uso em embalagens e aplicações industriais como plástico de engenharia devido às suas excelentes propriedades físicas, como resistência mecânica, rigidez e barreira contra gases, que podem ser otimizadas através da incorporação de nanomateriais, a exemplo do óxido de grafeno (OG), como aditivos funcionais. Nesse contexto, o presente estudo buscou mensurar as alterações no comportamento térmico e nas propriedades mecânicas e reológicas em nanocompósitos de PET após inserção de OG. Para tanto, foram produzidos nanocompósitos de PET com OG em diferentes teores mássicos via mistura por fusão em extrusora dupla-rosca corrotante, incorporando à matriz polimérica OG sintetizado pelo método de Hummers modificado com esfoliação ultrassônica, e posteriormente transferido para uma solução orgânica apropriada à base de óleo de colza. A caracterização do OG foi realizada através de espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), revelando a presença de grupos funcionais oxigenados, bem como uma estrutura esfoliada com uma morfologia corrugada típica desse nanomaterial. A morfologia dos nanocompósitos sugere boa dispersão do OG na matriz polimérica e aumento da rugosidade superficial. Análises térmicas por calorimetria diferencial exploratória (DSC) evidenciaram que o OG atua como um agente nucleante, promovendo a antecipação da cristalização do PET no resfriamento e redução da temperatura de cristalização a frio, sem alterar significativamente a temperatura de fusão nos teores estudados. Também foi observada uma redução na temperatura de transição vítrea com o aumento do teor de OG, associada a uma possível interferência na fração amorfa rígida da matriz, além de redução no grau de cristalinidade, fenômeno de grande interesse industrial para o processo de produção de garrafas plásticas. Medições de nanoindentação evidenciaram um aumento no módulo de elasticidade, na dureza e no comportamento elástico dos nanocompósitos com o aumento do teor de OG, indicando reforço estrutural efetivo em baixas concentrações de nanocarga. Ensaio reológicos no estado fundido indicaram uma redução na viscosidade complexa com o aumento do teor de OG, sugerindo melhor processabilidade do fundido e efeito lubrificante do nanomaterial quando incorporado nas cadeias poliméricas. Tais resultados destacam o papel multifuncional do OG em matrizes

de PET, atuando simultaneamente como reforço mecânico, modificador térmico e auxiliar de processamento e viabilizando a produção de nanocompósitos com desempenho otimizado por meio de uma rota escalável e de baixo custo baseada no uso de óleo vegetal como veículo para transferência do nanomaterial no processamento por extrusão.

Palavras-chave: óxido de grafeno, nanocompósitos poliméricos, poli(etileno tereftalato), propriedades mecânicas, propriedades térmicas.

ABSTRACT

In recent decades, polymer nanocomposites have attracted great scientific and industrial interest due to their remarkable characteristics in terms of combination of properties and/or improvement in processability with the addition of minimal amounts of nanofillers. Among thermoplastics, poly(ethylene terephthalate) – PET – stands out for its widespread usage in packaging, as well as industrial applications as an engineering plastic due to its excellent physical properties, such as mechanical strength, stiffness and gas barrier ability, which can be optimized through the incorporation of nanomaterials, such as graphene oxide (GO), as functional additives. In this context, the present study sought to measure the changes in thermal behavior, as well as in the mechanical and rheological properties of PET nanocomposites after incorporation of GO. For this purpose, PET nanocomposites with GO in different mass contents were produced by melt mixing in a co-rotating twin-screw extruder, incorporating into the polymer matrix GO synthesized by the Hummers method modified with ultrasonic exfoliation, and subsequently transferred to an appropriate organic solution based on rapeseed oil. GO was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). These characterizations revealed the presence of oxygenated functional groups, as well as an exfoliated structure with a corrugated morphology typical of this nanomaterial. The morphology of the nanocomposite suggests good dispersion of GO in the polymer matrix, as well as provide evidence of increased surface roughness with increasing GO content. Thermal analyses by differential scanning calorimetry (DSC) showed that GO acts as a nucleating agent, promoting the anticipation of PET crystallization upon cooling and reducing the cold crystallization temperature, without significantly altering the melting temperature at the studied nanofiller loads. A reduction in the glass transition temperature was also observed with increasing GO content, associated with a possible interference in the rigid amorphous fraction of the matrix, in addition to a reduction in the degree of crystallinity, a phenomenon of great industrial interest for the production process of plastic bottles. Nanoindentation measurements showed an increase in the elastic modulus, hardness and elastic behavior of the nanocomposites with increasing GO content, indicating effective structural reinforcement at low nanofiller concentrations. Rheological tests in the molten state indicated a reduction in complex viscosity with increasing GO content, suggesting better melt processability and a lubricating effect of the nanomaterial when incorporated into the polymer chains. These results highlight the multifunctional role of GO in PET matrices, acting simultaneously as a mechanical

reinforcement, thermal modifier and processing aid, and enabling the production of nanocomposites with optimized performance through a scalable and low-cost route based on the use of vegetable oil as a vehicle for transferring the nanomaterial to the polymer matrix in melt mixing processing.

Keywords: graphene oxide, polymer nanocomposites, poly(ethylene terephthalate), mechanical properties, thermal properties.

Capítulo 1 Introdução

A partir da segunda metade do século XX, a economia global testemunhou uma expansão vertiginosa na produção e consumo de itens fabricados com materiais poliméricos, com especial destaque para os plásticos. Tão grande se tornou a importância dessa classe de materiais que seu consumo *per capita* tem sido um dos indicadores utilizados para mensurar o grau de desenvolvimento econômico dos países (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013e), uma vez que o consumo de plástico é mais difundido nos países desenvolvidos devido ao maior poder aquisitivo de suas populações, que possuem amplo acesso a bens e serviços em geral. Destacam-se no rol dos materiais plásticos com aplicações de engenharia os poliésteres, polímeros que possuem uma estrutura química que lhes confere uma combinação útil de flexibilidade e rigidez (WIEBECK; HARADA, 2005). O poli(etileno tereftalato), doravante referido pela sigla PET, é um poliéster amplamente difundido na fabricação de embalagens de bebidas devido às suas notáveis propriedades em termos de resistência mecânica, rigidez, barreira contra gases e versatilidade de uso (NISTICÒ, 2020).

De acordo com um relatório de 2024 da *Fortune Business Insights* (2024), espera-se um crescimento de 126% no mercado de PET de 2023, estimado em 48,43 bilhões de dólares, a 2032, projetado para a marca de 109,63 bilhões de dólares. Essa expansão é motivada, sobretudo, pelo desenvolvimento de pesquisas em soluções inovadoras na produção de polímeros, bem como pelo crescimento da indústria de reciclagem de PET (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2024). Tal preocupação com a redução dos impactos ambientais do PET possui origens históricas no advento do ESG (sigla em inglês para Ambiental, Social e Governança), fruto do crescente senso de urgência da comunidade internacional acerca da necessidade de se combater o aquecimento global, provocado principalmente pela emissão de gases de efeito estufa oriundos da queima de combustíveis fósseis. Nesse contexto, a produção de termoplásticos é central na problemática do esgotamento desses recursos não renováveis, posto que cerca de 99% de toda resina plástica virgem produzida no mundo é oriunda de reservas de combustíveis fósseis, e sua produção responde por cerca de 8% do consumo de óleo cru no mundo (HELLER; MAZOR; KEOLEIAN, 2020).

Os materiais plásticos possuem uma elevada relação desempenho/massa quando comparados com outros materiais, e, de acordo com o Center for Sustainable Systems (2023),

o aprimoramento do seu desempenho em serviço pode contribuir para amenizar os impactos negativos ao meio ambiente que estão associados à sua disposição final, à medida em que se torna possível a produção de itens de consumo com desempenho igual ou superior aos já existentes com o emprego de menores quantidades de matéria-prima. Nesse sentido, a pesquisa e desenvolvimento de novos plásticos e compósitos que apresentem melhores propriedades por unidade de massa em relação aos polímeros comuns viabiliza o barateamento da fabricação de bens e artigos de consumo e propicia o desenvolvimento de uma cadeia produtiva mais amigável ao meio ambiente. Uma das maneiras pelas quais as propriedades dos plásticos podem ser aprimoradas advém da incorporação de materiais nanoestruturados, como o grafeno e seus derivados, na fabricação de estruturas poliméricas aditivadas (nanocompósitos) com melhores propriedades físicas e performance de processamento (HARUN-UR-RASHID; IMRAN; SUSAN, 2023), que, quando aliadas aos requisitos de segurança e proteção ao meio ambiente, propiciem significativos ganhos econômicos e ambientais (SELIM *et al.*, 2023).

O óxido de grafeno (OG) é um derivado do grafeno que tem ganhado destaque como um dos mais promissores dentre os materiais nanoestruturados pesquisados nas últimas décadas, e isso se deve à simplicidade e escalabilidade da sua síntese em comparação com a produção do grafeno puro, bem como à sua capacidade de conferir melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira em diversos tipos de materiais compósitos (AHMED *et al.*, 2023). Comumente produzido através de variações do método de oxidação do grafite proposto por Hummers e Offeman (1958), o OG é obtido em solução aquosa através da esfoliação ultrassônica do óxido de grafite (LIYANAGE *et al.*, 2024), e consiste em um material disperso constituído de folhas grafíticas esfoliadas (não empilhadas). Essas folhas são compostas por diversos grupos funcionais à base de oxigênio, os quais podem ser trabalhados (através da funcionalização química) para permitir a adequação das suas propriedades eletrônicas, mecânicas e eletroquímicas para aplicações específicas (QAMAR; RAMZAN; ALEEM, 2024).

A utilização do OG como aditivo em nanocompósitos poliméricos tem sido estudada intensamente nas últimas duas décadas devido à capacidade do OG em conferir otimizações significativas no que diz respeito à performance e propriedades dos polímeros-base. A inserção do OG em resinas com matriz polimérica epóxi resultou em ganhos na estabilidade térmica do material, como evidenciado pelo aumento da temperatura de decomposição, além de promover elevação da condutividade térmica (DANDAPANI; DEVENDRA, 2022; VASCHUK *et al.*, 2023). A incorporação do OG funcionalizado com ácido 4-hidroxibenzoico para utilização em

nanocompósitos de polímeros cristalinos líquidos resultou em aumento da estabilidade térmica, acompanhada de elevações nas temperaturas de transição vítrea e fusão cristalina do polímero (BOHRA *et al.*, 2022). Melhorias em outras propriedades físicas de polímeros também foram observadas com a inserção de OG em matrizes poliméricas. O OG mostrou-se eficaz, por exemplo, no bloqueio de radiação ultravioleta (UV) quando aplicado em filmes nanocompósitos de polivinilpirrolidona com nanopartículas de cobre e OG (AGOBI, 2023). O OG se mostrou capaz de promover melhorias nas propriedades reológicas do PET, atuando como um lubrificante entre as cadeias poliméricas (PINTO *et al.*, 2020a), além de promover aumento na impermeabilidade a gases em nanocompósitos de poliácido láctico, o PLA (CRUZ *et al.*, 2023), e aumento da resistência à tração em compósitos de resina epóxi (CAO *et al.*, 2022).

Todos esses resultados evidenciam o potencial promissor do OG como aditivo para aplicações em nanocompósitos poliméricos com foco na otimização de propriedades dessa classe de materiais inovadores, pois em todos os casos a adição de OG resultou em ganhos significativos nas propriedades dos polímeros-base, tornando-os particularmente úteis para diversas aplicações que demandam alto desempenho técnico aliado a menores custos de produção (FENG; WANG, 2022; MARLINDA *et al.*, 2020; KHAN *et al.*, 2020). Além disso, a incorporação do OG em matrizes de PET é estrategicamente vantajosa devido à compatibilidade polar entre os grupos éster do polímero, resultantes da policondensação do ácido tereftálico com etilenoglicol, e os sítios oxigenados do OG, promovendo interações intermoleculares que melhoram a dispersão e a adesão interfacial (XING *et al.*, 2018). No entanto, métodos de processamento que utilizem meio aquoso contendo OG são inviáveis, uma vez que a presença de água induziria hidrólise da cadeia polimérica, degradando o polímero e comprometendo as propriedades do material. Para contornar essa dificuldade, a estratégia experimental proposta no presente trabalho envolve o uso de óleo vegetal como veículo para transferência do OG durante o processamento do PET, evitando a degradação hidrolítica e facilitando a incorporação da nanocarga na matriz polimérica no processamento por extrusão. Dessa forma, essa abordagem inovadora não apenas preserva a integridade da matriz polimérica, mas também viabiliza a produção de nanocompósitos com propriedades mecânicas e térmicas otimizadas.

Capítulo 2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da adição de óxido de grafeno (OG) sobre as propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de nanocompósitos PET com OG.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar, purificar e esfoliar o OG, além de realizar sua caracterização por técnicas de espectroscopia no infravermelho, difração de raios X, e microscopia eletrônica de varredura, na tentativa de identificar os grupos funcionais oxigenados ligados quimicamente às camadas gráficas, determinar a separação entre as camadas do OG, além de avaliar a morfologia do nanomaterial obtido;
- Produzir nanocompósitos de PET semicristalino com diferentes teores mássicos de óxido de grafeno (OG) e analisar sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), visando a avaliar a dispersão do OG e sua interação com a matriz polimérica;
- Estudar os fenômenos envolvidos nas interações entre o OG e o PET por reometria oscilatória a fim de analisar o potencial do OG como otimizador de fluxo e de propriedades reológicas do PET;
- Quantificar as modificações em propriedades mecânicas do PET após adição do OG, comparando-as com aquelas observadas para o PET puro, a fim de analisar a viabilidade do OG como reforço em nanocompósitos de PET;
- Analisar o efeito da presença do OG nas temperaturas de transição vítrea, de cristalização e fusão cristalina dos compósitos produzidos, a fim de analisar o papel do OG sobre o comportamento térmico do PET;
- Estudar a influência da presença de OG no fenômeno de cristalização do PET, com o objetivo de avaliar o potencial do OG como um inibidor de cristalização esferulítica.

Capítulo 3 Revisão Bibliográfica

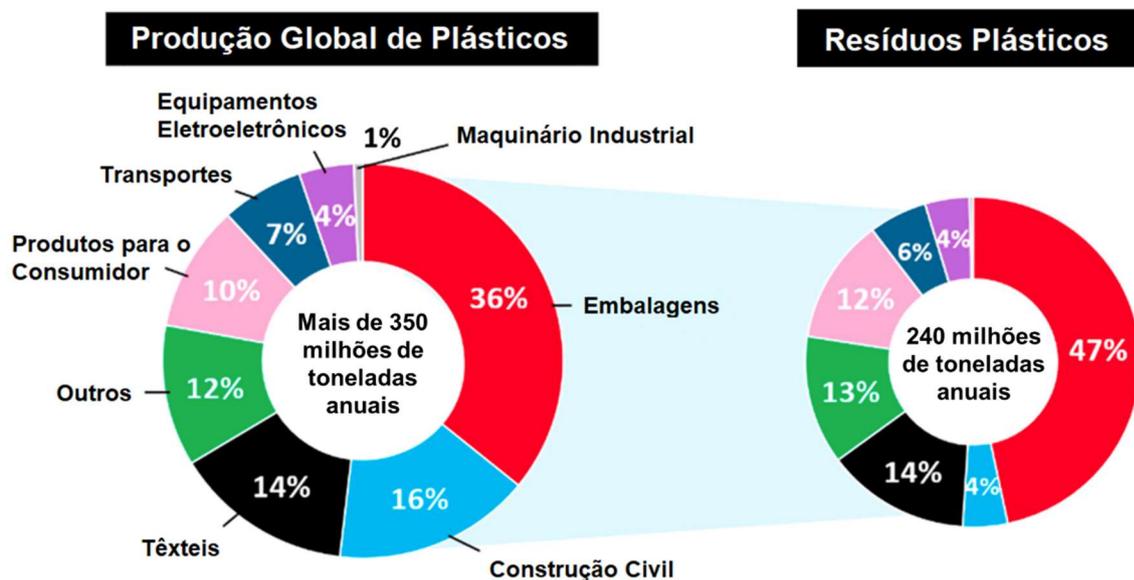
3.1 Cadeia de plásticos e PET no Brasil e no mundo

3.1.1 Cenário global

A indústria de plásticos tem acompanhado, ao longo das últimas décadas, o crescente dinamismo da economia contemporânea, tendo sido influenciada pelo crescimento populacional, por mudanças de preferências dos mercados consumidores e pelos avanços tecnológicos de diversos setores econômicos ao redor do mundo. Segundo Kan *et al.* (2023), entre 1950 e 2018, os Estados Unidos produziram 1.479 milhões de toneladas de plásticos, montante que os qualifica como os maiores geradores de resíduos plásticos do mundo. Ainda de acordo com os autores, em não havendo mudanças nos padrões de consumo e governança ambiental, a poluição provocada pelos plásticos nos EUA pode crescer de 37 milhões de toneladas em 2018 para 86 milhões até 2050, projeção que destaca a urgência de se intensificar a reciclagem e reduzir os impactos ambientais associados à incineração de plásticos e ao uso de aterros.

Globalmente, estima-se um aumento no consumo de plásticos de 460 milhões de toneladas em 2019 para 1.231 milhões em 2060, com a perspectiva de duplicação da demanda para produção de embalagens, conforme estudo da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) (OECD, 2022). Ainda segundo essa projeção da OCDE para o período de 2019 a 2060, a quantidade de polietileno de baixa densidade (PEBD) utilizado na fabricação de embalagens deve triplicar, enquanto se estima que a demanda por polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD) e PET para esse mercado mais que duplique. Na Figura 1 constam estatísticas referentes à produção global de plástico segmentada por setores produtivos, com dados atualizados até o ano de 2021. No cenário global, mais de 240 milhões de toneladas de resíduos plásticos são geradas anualmente, das quais 40% são destinadas para aterros e 25% são incineradas (SOONG; SOBKOWICZ; XIE, 2022).

Figura 1 – Produção global de plásticos e geração de resíduos segmentadas por setores produtivos.

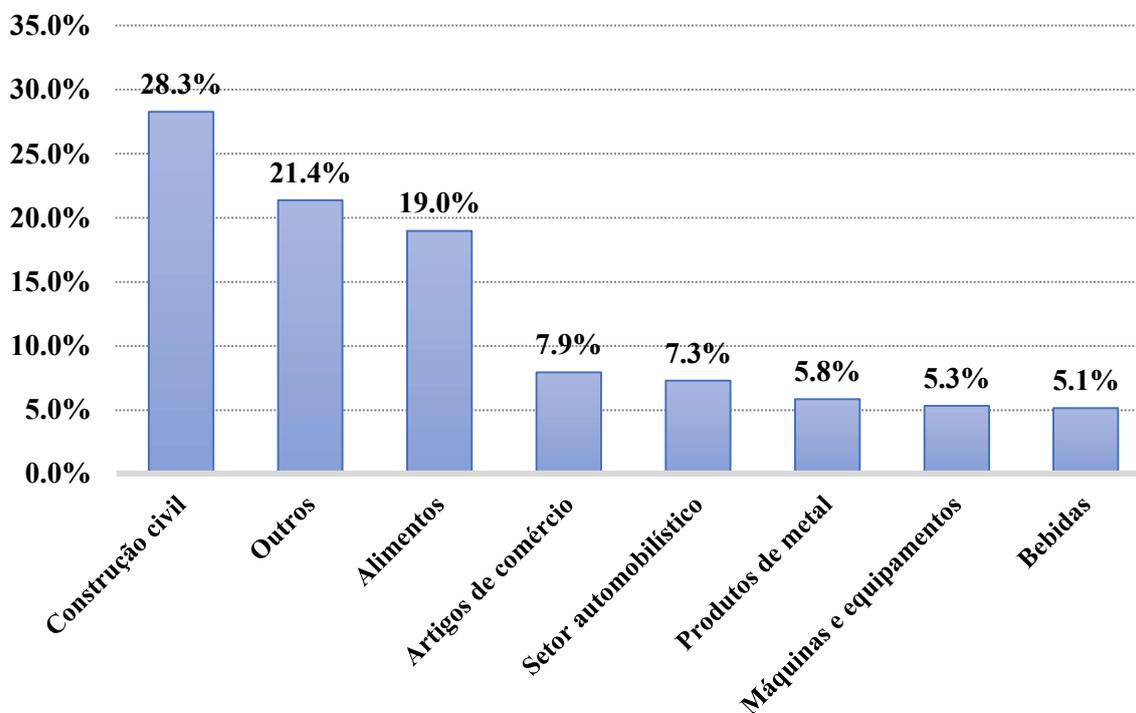


Fonte: Adaptada de Soong, Sobkowicz e Xie (2022).

3.1.2 Cenário nacional

Conforme noticiado por Bocchini (2023) a respeito do Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil, a geração nacional de resíduos plásticos no ano de 2022 superou o patamar de 13 milhões de toneladas, o que equivale a uma média anual *per capita* aproximada de 64 kg/habitante. Desse total, cerca de 10 kg/habitante corresponde à média anual referente à parcela do consumo de embalagens flexíveis de plástico, de acordo com uma pesquisa encomendada pela Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis (ABIEF) e noticiado pela Plásticos em Revista (2023). A estratificação por valor de consumo dos setores consumidores de transformados plásticos no Brasil, com dados de 2021 e reportados no Perfil 2023 da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), encontra-se ilustrada graficamente na Figura 2.

Figura 2 – Participação dos setores consumidores de transformados plásticos no Brasil por valor de consumo.



Fonte: Adaptada de ABIPLAST (2023).

Nesse contexto, a geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil reflete tendências de consumo e impõe desafios para uma gestão sustentável. Apesar dos avanços na coleta de RSU nos últimos anos, milhões de toneladas ainda são descartadas de forma inadequada, enquanto a reciclagem e a coleta seletiva permanecem limitadas, tendo sido constatado no Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil da ABREMA (2024) que mais de 41% dos RSU gerados no país recebem disposição final ambientalmente inadequada. Os plásticos constituem uma parte significativa desses resíduos gerados no Brasil, sendo geralmente o segundo tipo de RSU identificado em maior quantidade em análises gravimétricas realizadas pontualmente em diversos municípios do país (CARVALHO, 2021). Por conta disso, os materiais poliméricos, amplamente empregados na confecção de variados itens de consumo, representam um desafio crescente para a gestão de resíduos sólidos, de forma que se impõe a necessidade de ampliação da cadeia reciclagem no país e no mundo, devido ao grande volume,

baixa biodegradabilidade e dificuldade de descarte adequado de produtos fabricados a partir dos plásticos (LIMA, 2024).

Por ser um dos principais plásticos *commodities* dos mercados globais, o PET, polímero cujo contexto histórico e perspectivas serão discutidas em maiores detalhes na próxima subseção, é central na problemática da sustentabilidade das cadeias de suprimentos. Por um lado, é um polímero com baixa biodegradabilidade e cujo descarte implica significativos impactos ambientais para diversos ecossistemas; por outro, apresenta alta reciclabilidade, sendo, por exemplo, o polímero pós-consumo mais reciclado no Brasil, representando cerca de 39% de todo o plástico recuperado no país, segundo dados da ABIPLAST (ABIPLAST, 2023). Essa complexidade fundamental, que diz respeito a considerações diversas sobre os impactos ambientais e a utilidade do PET no dia a dia, impõe a necessidade de uma abordagem crítica e abrangente sobre o papel desse polímero nas discussões a respeito da sustentabilidade, considerando todos os fatores que determinam seu impacto ambiental ao longo do ciclo de vida.

3.1.3 Poli(etileno tereftalato)

O PET, polímero termoplástico da classe dos poliésteres, destaca-se como um plástico que apresenta uma combinação de propriedades desejáveis para aplicações de engenharia, como rigidez, tenacidade, resistência a altas temperaturas e estabilidade química (WIEBECK; HARADA, 2005), além de boas propriedades ópticas e elevada processabilidade (SINGH; BEDI; KAITH, 2021; GUZMAN-PUYOL; BENÍTEZ; HEREDIA-GUERRERO, 2022). O PET pode ser produzido tanto como homopolímero, a partir de uma única unidade de repetição na cadeia polimérica, quanto na forma de variedades copoliméricas, que são formadas a partir de duas ou mais unidades de repetição distintas, o que permite a adequação das propriedades do material para finalidades específicas (ALHEWAITEY; KHAN; BUABENG, 2024). Com o objetivo de ajustar as propriedades do PET para aplicações comerciais, fabricantes de resina produzem, normalmente, copolímeros de PET, como o poli(etileno tereftalato) glicol (PETG) grau garrafa (YAN *et al.*, 2024), variante do PET formada pela copolimerização convencional do etilenoglicol com ácido tereftálico, em que parte desse ácido é substituída por ácido isoftálico em proporções mássicas em torno de 2% (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013b).

Devido às suas propriedades superiores e elevada razão desempenho/massa, o PET é um dos polímeros mais amplamente utilizados na fabricação de embalagens para alimentos, tanto na forma de resina virgem quanto reciclada. Nessa indústria, de acordo com Nisticò (2020), o PET é matéria-prima para a produção de embalagens de água (~26%), refrigerantes carbonatados (~26%), sucos e outras bebidas (~18%), filmes plásticos (~14%) e indústria alimentícia em geral (~9%), além de encontrar usos na confecção de embalagens para produtos não alimentícios, como cosméticos e produtos de limpeza (~6%). Ademais, as notáveis propriedades do PET viabilizam seu emprego em uma grande variedade de segmentos industriais, como na produção de fibras têxteis (EGAN; SALMON, 2021), aplicações biomédicas (LI *et al.*, 2024), indústria automotiva (ABEDSOLTAN, 2024), manufatura aditiva (GARWACKI, 2024), dentre outros (ROSTAMI *et al.*, 2020). Em contrapartida, o PET é um plástico de baixa biodegradabilidade e as embalagens de PET são, comumente, itens de uso único, o que torna o PET um dos principais constituintes presentes nos RSU (MACEDO *et al.*, 2020). Por outro lado, os impactos ambientais associados ao descarte de embalagens de PET podem ser mitigados através do processo de reciclagem, posto que esse polímero apresenta elevada reciclabilidade devido à sua estrutura química (BABAEI; JALILIAN; SHAHBAZ, 2024).

Conforme mencionado por Cakmak e Greener (2024), os primeiros poliésteres sintéticos alifáticos foram produzidos nos laboratórios da DuPont Company sob a liderança do químico Wallace H. Carothers (1896 – 1937). Carothers, juntamente com outro pesquisador, o químico americano Julian W. Hill (1904 – 1996), realizou, na década de 1920, a síntese de macromoléculas a partir da reação entre dióis e ácidos dicarboxílicos, obtendo polímeros com massas moleculares superiores a 10.000 g/mol após a remoção da água gerada como subproduto (CIOLINO *et al.*, 2022). Nisticò (2020) assinala que o surgimento da resina PET ocorreu alguns anos depois, em 1941, quando o químico inglês John R. Whinfield (1901–1966) e seu assistente James T. Dickson, trabalhando nos laboratórios da empresa têxtil britânica Calico Printers' Association of Manchester, conduziram reações de condensação entre os monômeros etilenoglicol (EG) e ácido tereftálico purificado (PTA), produzindo uma resina PET empregada inicialmente na forma de fibras. Posteriormente, em 1952, a DuPont desenvolveu o primeiro filme de PET biorientado, sob o nome comercial Mylar (NISTICÒ, 2020). A utilização de resina PET na fabricação de recipientes para acondicionamento de bebidas é fruto do trabalho do engenheiro americano Nathaniel C. Wyeth (1911–1990), funcionário da DuPont Company (WYETH; ROSEVEARE, 1973). Sua contribuição principal consiste na ideia de utilizar o PET

biorientado, que possui propriedades mecânicas superiores em comparação com o PET amorfo, na fabricação de garrafas sopradas a partir de peças menores, as pré-formas de PET.

Recentemente, o mercado de embalagens plásticas encontra-se voltado para a utilização de resina PET reciclada (ou PCR, do inglês *post consumer resin*, ou resina pós consumo), que obteve autorização da *Food and Drug Administration* (FDA) para uso em embalagens de produtos alimentícios na década de 1990 (BENYATHIAR *et al.*, 2022). Após essa autorização, a *Coca-Cola Company*, líder no mercado de bebidas carbonatadas, iniciou a produção de garrafas plásticas recicladas para o envase de bebidas e continua a expandir o uso de resina PET reciclada em sua cadeia produtiva (ARIJENIWA, 2024), estimulando fabricantes de pré-formas a consumirem maiores quantidades de resina reciclada em suas operações.

No Brasil, o PET é amplamente utilizado na confecção de embalagens para produtos alimentícios, com destaque para o segmento de bebidas carbonatadas – CSD, do inglês *carbonated soft drinks*, ou bebidas leves carbonatadas, os refrigerantes. A maior parcela do consumo nacional de PET é destinada à fabricação de embalagens (MACEDO, 2020), e isso se deve à combinação de propriedades do PET que tornam esse poliéster ideal para o envase de bebidas, como leveza, transparência e resistência mecânica. Especificamente em relação ao cenário nacional, de acordo com informações do 12º Censo da Reciclagem do PET no Brasil da ABIPET (2022), 29% do PET reciclado é utilizado na fabricação de embalagens (pré-formas ou garrafas), 24% encontram usos na confecção de produtos têxteis, 17% são destinados a aplicações em bobinas e termoformagem e 30% são destinados a outras finalidades. O primeiro estudo de avaliação do ciclo de vida do PET na cadeia de embalagens para bebidas carbonatadas foi realizado para a *Coca-Cola Company* em 1969 e concluiu que os impactos ambientais das garrafas PET é menor do que aqueles provocados por garrafas de vidro (CHITAKA; GOGA, 2023; STEFANINI *et al.*, 2021). A necessidade de reciclar o PET como maneira de mitigar os impactos ambientais associados ao seu descarte advém da curta vida útil das embalagens em combinação com o grande volume de produção desse material (SONI *et al.*, 2024).

Com o avanço das técnicas de produção dos plásticos, através do estudo e desenvolvimento de copolímeros e fabricação de novas blendas, tem se tornado possível a fabricação de garrafas PET com menores gramaturas (pré-formas e garrafas *lightweight*) sem que se comprometam as duas principais características desejáveis para essas embalagens, a saber: impermeabilidade à difusão de gases (oxigênio, dióxido de carbono e vapor d'água) e resistência mecânica (TSIRONI; CHATZIDAKIS; STOFOROS, 2022). Garrafas mais leves

representam um avanço em todos os sentidos para a indústria do plástico: ao mesmo tempo em que reduzem custos unitários logísticos (transporte) e de insumos e aumentam a eficiência do processo produtivo, por meio da diminuição do tempo de ciclo das máquinas injetoras, elas são mais amigáveis ao meio ambiente que as garrafas convencionais por necessitarem de menos resina para sua fabricação (JOSEPH *et al.*, 2024; GASPAR-CUNHA; COVAS; SIKORA, 2022). Essa tendência no mercado de embalagens, combinada com o crescimento da demanda por reciclagem sob a lógica da economia circular, está alinhada com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Organização das Nações Unidas (CRISTOFOLI *et al.*, 2023). Tais avanços técnicos e o advento de uma cultura empresarial voltada para a sustentabilidade contribuem para que sejam atingidas as metas de redução das emissões de gases de efeito estufa, em consonância com as diretrizes estabelecidas pelos Acordos Climáticos de Paris de 2015, visto que o descarte de resina PET provoca impactos ambientais sérios ao meio ambiente: estima-se que o tempo de decomposição do PET na natureza varie de 300 a 450 anos, de forma que sua disposição final inadequada prejudica direta ou indiretamente uma variedade de ecossistemas (LIU *et al.*, 2020).

Uma possibilidade de se otimizar as propriedades do PET por unidade de massa é através da fabricação de estruturas compósitas, em que uma carga de reforço é inserida na matriz polimérica para conferir ganhos de propriedade ao material (SINGH; BEDI; KAITH, 2021). Há de se mencionar, todavia, que o emprego de estruturas compósitas com propriedades superiores como estratégia para a produção de embalagens *lightweight* pode apresentar uma desvantagem do ponto de vista da economia circular: o ganho de performance obtido com a utilização de uma fase de reforço convencional inserida na matriz polimérica implica a redução da reciclabilidade da resina, o que pode ser evitado com o uso de reforço baseado em nanomateriais, cuja incorporação em matrizes poliméricas aparenta ser neutra do ponto de vista do processo de reciclagem de polímeros (LICCIARDELLO; PIERGIOVANNI, 2020).

Uma maneira pela qual a utilização de resinas plásticas recicladas pode se tornar mais atrativa também tem relação com o aumento de desempenho desses materiais em termos de propriedade e processamento. A natureza heterogênea e o histórico de degradação das resinas recicladas devido à sua história termomecânica dificultam a estabilização e o controle dos processos de transformação de plástico reciclado (BENYATHIAR *et al.*, 2022; FIORILLO *et al.*, 2024). Além disso, o grau de degradação da resina pode implicar baixo desempenho dos produtos acabados caso haja falha em alguma etapa do controle de qualidade. Indústrias de

embalagens plásticas obtidas por moldagem por injeção e sopro enfrentam algumas dificuldades no processamento de resina PET reciclada, sendo necessário ajustar os parâmetros de processo, como temperaturas de extrusão e secagem, a fim de evitar a degradação termo-oxidativa, ao mesmo tempo em que se busca preservar a transparência das peças injetadas (FIORILLO *et al.*, 2024). Ademais, as propriedades de fluxo da resina reciclada representam um desafio adicional para a estabilização do processo de injeção e desmoldagem, pois as cadeias do PET reciclado possuem um histórico prévio de degradação que é parcialmente corrigido no processo de extrusão reativa nas plantas de resina PCR, conforme pontuado por Cusano *et al.* (2023).

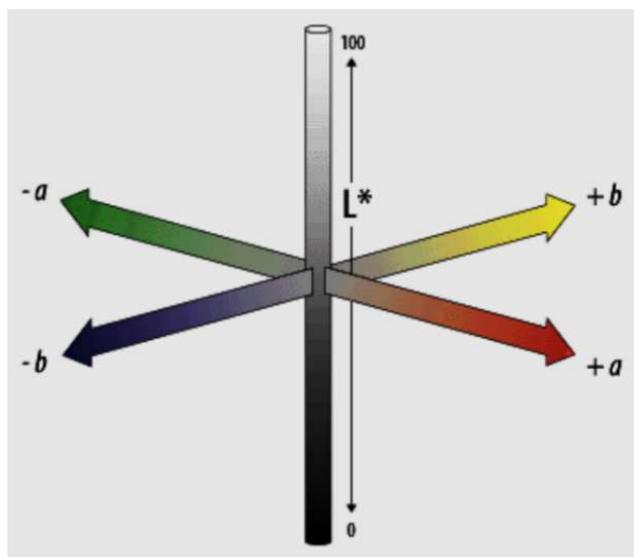
De acordo com um estudo realizado por Yang *et al.* (2019), a inserção de nanoplaças de grafeno em compósitos de PET reciclado permitiu a obtenção de um material caracterizado por uma estrutura morfológica de reforço em rede com propriedades mecânicas e de processamento térmico e reológico superiores ao PET reciclado puro. Esses resultados indicam que a fabricação de nanocompósitos de PET reciclado com derivados do grafeno pode conferir à resina reciclada melhores propriedades de fluxo e maior resistência ao intemperismo causado pelas elevadas temperaturas do processo de transformação plástica, como confirmado em um estudo de Singh, Bedi e Kaith (2021) a respeito do desempenho de diversos tipos de compósitos de PET reciclado.

Uma maior aceitação do uso do PET reciclado pelos diversos atores envolvidos na cadeia de processamento de polímeros é essencial para viabilizar e popularizar continuamente o consumo desse material (AMIRUDIN; INOUE; GRAUSE, 2022). Conforme comentado anteriormente, avanços tecnológicos na área de compósitos, como a incorporação de nanomateriais em matrizes poliméricas, têm demonstrado que é possível superar desafios relacionados à degradação termomecânica e às propriedades de fluxo, melhorando o desempenho e a estabilidade do PET reciclado. Esses desenvolvimentos, aliados ao monitoramento e ajuste de variáveis de processamento e a um rigoroso controle de qualidade do processo de reciclagem de resina PET, contribuem para a otimização das propriedades desse material na sua forma reciclada, aumentando sua atratividade e confiabilidade, de forma que se torna possível viabilizar a expansão do uso industrial do PET reciclado em larga escala, fomentando a sustentabilidade da cadeia de plásticos (BENYATHIAR *et al.*, 2022).

3.2 Propriedades do PET

No que diz respeito às suas características físico-químicas, o PET é um material de grande interesse prático, pois apresenta uma excelente combinação de propriedades desejáveis para aplicações comerciais (JOSEPH *et al.*, 2024). O PET é um polímero que pode se apresentar tanto na forma amorfa quanto semicristalina. O PET amorfo é transparente, enquanto o PET semicristalino é opaco (translúcido), e tal diferença de comportamento óptico se deve à dispersão da luz provocada pelos cristais esferulíticos existentes no material semicristalino (DI LORENZO, 2024). A cor das resinas PET é um fator importante que afeta diretamente a aparência do produto acabado, como pré-formas e garrafas plásticas. No caso do PET PCR, essa variação de cor entre lotes pode ser significativa, o que pode comprometer a aparência visual do produto (FIORILLO *et al.*, 2024). Além disso, o processamento em condições de alta temperatura e cisalhamento, como em extrusoras, pode alterar ainda mais a cor do PET PCR, situação que pode ser agravada pela presença de resíduos de catalisadores e reagentes que não foram completamente removidos durante a reciclagem química, o que ressalta a necessidade de se controlar esses fatores para garantir a qualidade e a aceitação comercial dos produtos fabricados com resinas recicladas (BENYATHIAR *et al.*, 2022). O sistema usualmente adotado para análise de cor das resinas PET é a escala CIE $L^*a^*b^*$, ou CIELAB (Figura 3), onde a escala colorimétrica é definida por um eixo tridimensional que possui uma coordenada de luminância (L^*) e duas coordenadas cromáticas (a^* e b^*), com o objetivo de representar com boa fidelidade a sensibilidade humana à cor (SHAMOI; SANSYZBAYEV; ABILEY, 2022).

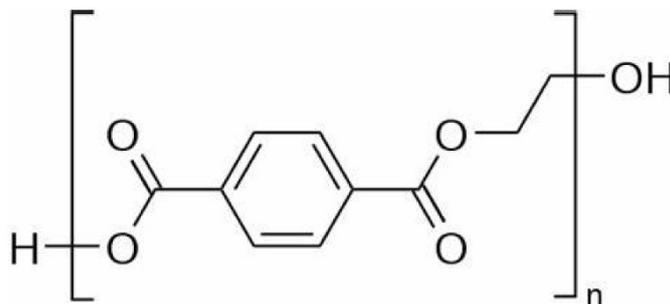
Figura 3 – Espaço colorimétrico CIELAB.



Fonte: (IBRAHEEM *et al.*, 2012).

A estrutura química do PET encontra-se representada esquematicamente na Figura 4, na qual n , a quantidade de unidades de repetição, é um parâmetro diretamente relacionado à massa molecular do polímero (CUSANO *et al.*, 2023). Essa estrutura química está diretamente relacionada com as propriedades e desempenho do PET em aplicações de engenharia, pois os anéis aromáticos e os grupos polares oxigenados existentes na cadeia principal das moléculas de PET lhe conferem boa estabilidade térmica e rigidez mecânica (WIEBECK; HARADA, 2005). Por causa disso, conforme mencionado por Nisticò (2020), a faixa de temperaturas de fusão cristalina (representada por uma temperatura média T_m) do PET é alta em se tratando de um material polimérico, situando-se na faixa de 245–265 °C. Outra propriedade térmica importante para os materiais poliméricos é a temperatura de transição vítrea, caracterizada pela faixa de temperaturas (com uma média designada por T_g) na qual um polímero passa de um estado rígido e vítreo para um estado mais flexível e borrachoso (LIU; MCENNIS, 2022). As faixas de T_g para o PET são de 60–84 °C para o PET amorfo e 68–80 °C para o PET semicristalino, podendo atingir 125 °C para o PET biorientado (NISTICÒ, 2020).

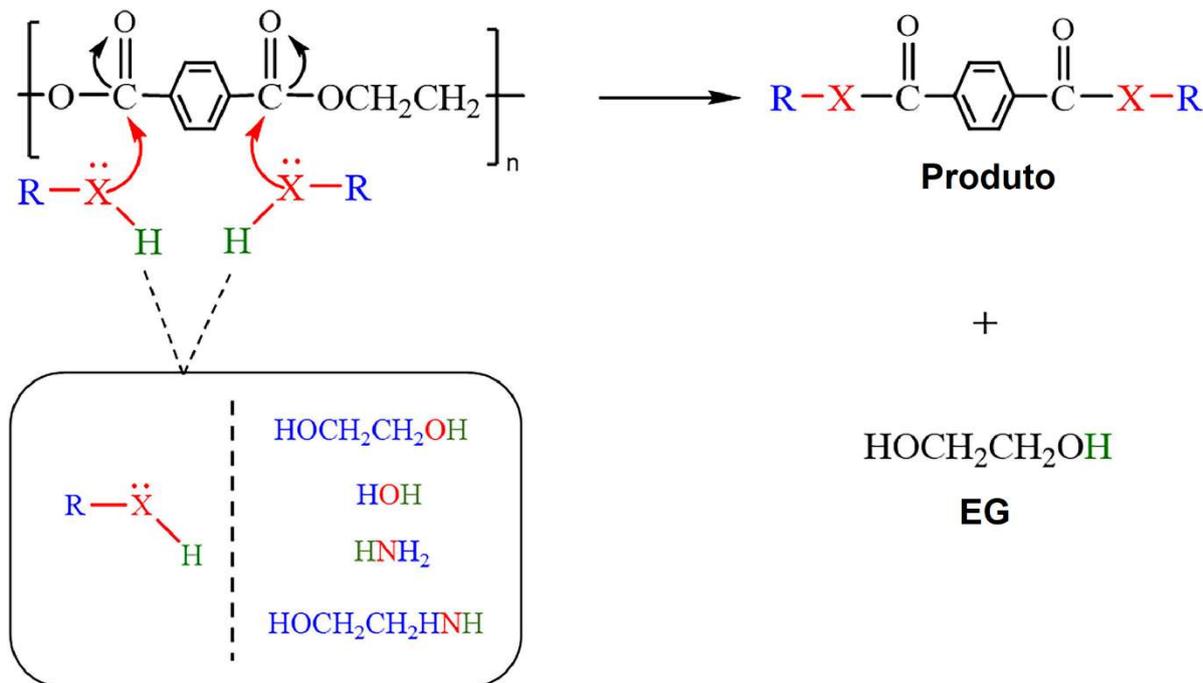
Figura 4 – Unidade de repetição das cadeias poliméricas do PET.



Fonte: (CUSANO *et al.*, 2023).

Uma questão de fundamental importância para o processamento do PET é a sua tendência a hidrolisar em temperaturas elevadas (MAURYA; BHATTACHARYA; KHARE, 2020), razão pela qual é necessário desumidificar a resina antes do processamento, reduzindo sua umidade a níveis aceitáveis antes do processo de conformação por extrusão e injeção. Conforme pontuado por Conroy e Zhang (2024), a reação de hidrólise do grupo éster, catalisada pela temperatura, consiste em um ataque nucleofílico do grupo OH da molécula de água, que resulta na cisão das cadeias moleculares, reduzindo as propriedades mecânicas do polímero. Esse mecanismo reacional está ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Mecanismo de cisão molecular das cadeias poliméricas do PET através de ataque nucleofílico, gerando etilenoglicol (EG) como subproduto.



Fonte: Adaptada de Conroy e Zhang (2024).

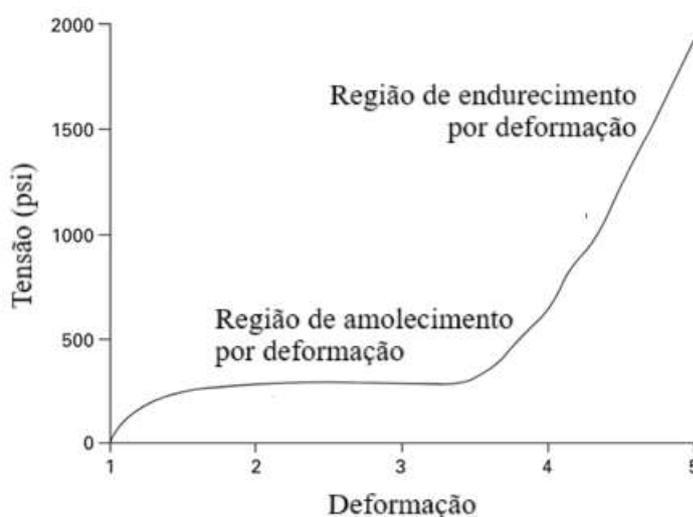
As propriedades mecânicas do PET dependem de um conjunto de fatores, como o grau de cristalinidade, processamento – que influenciam a orientação das cadeias poliméricas – e formato final do produto (fibras, filmes ou garrafas). De maneira geral, o PET possui propriedades mecânicas superiores quando comparado com polímeros termoplásticos comuns, como o polietileno de alta densidade e polipropileno – o módulo de elasticidade do PET amorfo é aproximadamente 3,0 GPa, significativamente maior que os módulos do PEAD e do PP, cujos valores são 1,1 GPa e 1,4 GPa, respectivamente (NISTICÒ, 2020).

As propriedades mecânicas do PET são significativamente melhoradas pela orientação molecular induzida por uma tensão de estiramento aplicada a uma temperatura acima de sua T_g (XU; ZHOU; PAN, 2022). A solicitação mecânica de estiramento tem como efeito o alinhamento das cadeias poliméricas, o que, por sua vez, provoca uma alteração morfológica no material, que deixa de ser um polímero amorfo e se transforma em um polímero cristalizado por orientação molecular com propriedades mecânicas superiores (THOMSEN; ALMDAL; MEYER, 2023). No caso específico de nanocompósitos de PET, o processo de estiramento

biaxial facilita, ainda, a orientação das nanopartículas na matriz polimérica, o que resulta em materiais com melhores propriedades de barreira frente a difusão de gases (CHEN *et al.*, 2021).

A Figura 6 ilustra o comportamento típico de tensão *versus* deformação do PET. Nesse gráfico, há uma região em que a dependência entre a tensão aplicada e a deformação é linear. O comportamento deixa de ser linear quando se alcança o limite de escoamento, e a partir desse ponto há uma região de amolecimento por deformação, em que a tensão permanece praticamente constante enquanto a taxa de deformação aumenta. A partir do ponto de endurecimento por deformação, ocorre o alinhamento progressivo das cadeias moleculares e se inicia a cristalização induzida por tensão, sendo verificado um aumento na rigidez do material, que continua com o processo de endurecimento por deformação até o limite de resistência à tração, quando finalmente ocorre a fratura (GIRARD; COMBEAUD; BILLON, 2021; YUN *et al.*, 2020).

Figura 6 – Comportamento tensão *versus* deformação típico das resinas PET.



Fonte: Adaptada de Ansari, Cameron e Jabarin (2011).

A capacidade de alinhamento das cadeias poliméricas em resposta a uma aplicação de tensão uni ou biaxial diferencia o PET de outros polímeros comuns, o que garante sua aplicabilidade industrial quando se exige alta resistência mecânica por unidade de massa (BILLON, 2023). A nível molecular, o endurecimento por deformação do PET, isto é, o

aumento da rigidez oriundo da deformação do material, é função da taxa de estiramento – maiores taxas de estiramento induzem maior endurecimento – e temperatura – quanto menor a temperatura, maior o endurecimento por deformação (NISTICÒ, 2020).

Um parâmetro importante que está diretamente relacionado com as propriedades mecânicas do PET é a viscosidade intrínseca, uma propriedade física com unidades de dL/g e que é proporcional à massa molar média do polímero. Essa propriedade é obtida através da técnica de viscosimetria em solução a partir do tempo de escoamento de uma amostra de polímero dissolvido em um solvente apropriado, sendo os resultados extrapolados para a concentração zero do polímero na solução (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013d). A relação entre a viscosidade intrínseca (IV) e a massa molecular viscosimétrica média (\overline{M}_v) é dada pela equação de Mark-Houwink (Equação 1), em que κ e α são constantes dependentes do solvente utilizado e temperatura de trabalho (KOL *et al.*, 2021).

$$IV (dL/g) = \kappa \overline{M}_v^\alpha \quad (\text{Eq. 1})$$

De maneira geral, as propriedades do PET (Tabela 1) estão intimamente ligadas ao seu grau de cristalinidade e às condições de processamento, de modo que a combinação de características desejáveis como estabilidade térmica, resistência mecânica e capacidade de ser orientado molecularmente fazem deste polímero uma escolha versátil para diversas aplicações (GIRARD; COMBEAUD; BILLON, 2021). Em se tratando de aplicações que requerem alto desempenho do polímero no que diz respeito às propriedades mecânicas, a cristalização térmica do PET representa um obstáculo a ser contornado no processamento, pois a presença dos esferulitos fragiliza o material, que não resiste ao processo de estiramento e sopro, além de comprometer a transparência óptica, o que não é aceitável para uma gama de aplicações comerciais (DI LORENZO, 2024). Com o intuito de evitar a tendência natural de cristalização do PET, pode-se lançar mão do emprego de copolímeros que apresentem menos regularidade estrutural em comparação ao PET homopolímero, como o poli(etilenoglicol-co-1,4-ciclohexanodimetanol tereftalato), no qual o fenômeno de cristalização torna-se menos significativo quanto maior o percentual de monômero ciclohexanodimetanol (CHDM) utilizado na copolimerização (BHAGIA *et al.*, 2021).

Tabela 1 – Propriedades físicas do PET.

Propriedade	Faixa de valores	Unidade de Medida
Viscosidade Intrínseca (IV)	0,40 – 2,00 (grau fibra)	dL/g
	0,70 – 0,85 (grau garrafa)	
Temperatura de fusão cristalina (T_m)	250 – 255	°C
Temperatura de transição vítrea (T_g)	69 – 85	°C
Resistência à tração	55 – 80	MPa
Módulo de elasticidade	2,1 – 4,1	GPa
Resistência ao impacto	13,34 – 34,68	J/m

Fonte: (SINGH; BEDI; KAITH, 2021; ASKAR; AL-KAMAKI; HASSAN, 2023; CUSANO *et al.*, 2023).

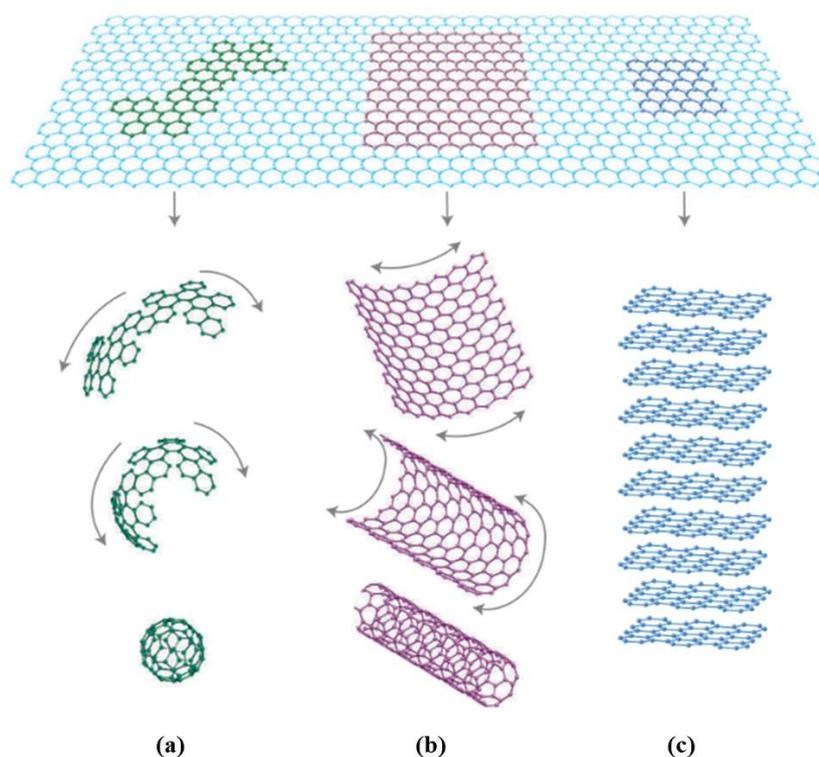
A compreensão dessas relações entre estrutura, processamento e propriedades é essencial para a otimização do uso do PET em diferentes produtos e processos, como na fabricação de embalagens e demais materiais de engenharia (NISTICÒ, 2020). A integração dessas informações permite explorar ao máximo o potencial do PET para usos industriais, seja ajustando sua cristalinidade para atender às exigências específicas de transparência e resistência mecânica (DI LORENZO, 2024), seja controlando as condições de processamento para garantir a produção de itens de consumo em conformidade com os mais altos padrões de qualidade (CHEN *et al.*, 2023), além de evitar degradações indesejadas e garantir boas estabilidades térmica e óptica (BENYATHIAR *et al.*, 2022). Assim, ao associar o controle das propriedades do polímero às demandas de desempenho final de produtos comercializáveis, torna-se possível expandir a aplicabilidade do PET, ao mesmo tempo em que se o faz atendendo às demandas de sustentabilidade, inclusive em contextos desafiadores do ponto de vista técnico, como é o caso do uso de resinas recicladas.

3.3 Grafeno, óxido de grafite e óxido de grafeno (OG)

O grafeno, nas últimas duas décadas, tem sido um dos mais estudados dentre os nanomateriais bidimensionais, devido, sobretudo, às notáveis propriedades ópticas, eletrônicas,

mecânicas e eletroquímicas que o grafeno e suas derivações funcionalizadas possuem como consequência de sua peculiar morfologia e estrutura química (IBRAHIM *et al.*, 2021). O grafeno é constituído por uma monocamada plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 densamente empacotados em uma rede cristalina hexagonal, com uma estrutura que se assemelha visualmente a favos de mel. Este nanomaterial constitui a unidade elementar para a formação de outras estruturas gráficas, como fulerenos, nanotubos de carbono e grafite convencional (GEIM; NOVOSELOV, 2007), conforme representado esquematicamente na Figura 7.

Figura 7 – Grafeno e compostos gráficos derivados: (a) Fulereo, (b), Nanotubo de carbono, (c) Grafite.



Fonte: Adaptada de Geim e Novoselov (2007).

O grafeno é o material mais fino conhecido, possuindo espessura de apenas 0,33 nm (URADE; LAHIRI; SURESH, 2023), sendo também um dos materiais mais resistentes da natureza, com um módulo de elasticidade da ordem de 1 TPa (ZHANG; HUANG; HUANG,

2023). A Tabela 2 apresenta outras notáveis propriedades do grafeno que o qualificam como um material de grande interesse para aplicações tecnológicas.

Tabela 2 – Propriedades médias do grafeno.

Propriedade	Valores típicos	Unidade de Medida
Área específica	2.630 (teórico)	m ² /g
Condutividade térmica	até 5.000	W/mK
Resistência à fratura	~ 125	GPa
Mobilidade de portadores de carga	> 20	m ² /Vs
Transparência óptica	~ 97%	N/A

Fonte: (ZHANG *et al.*, 2022).

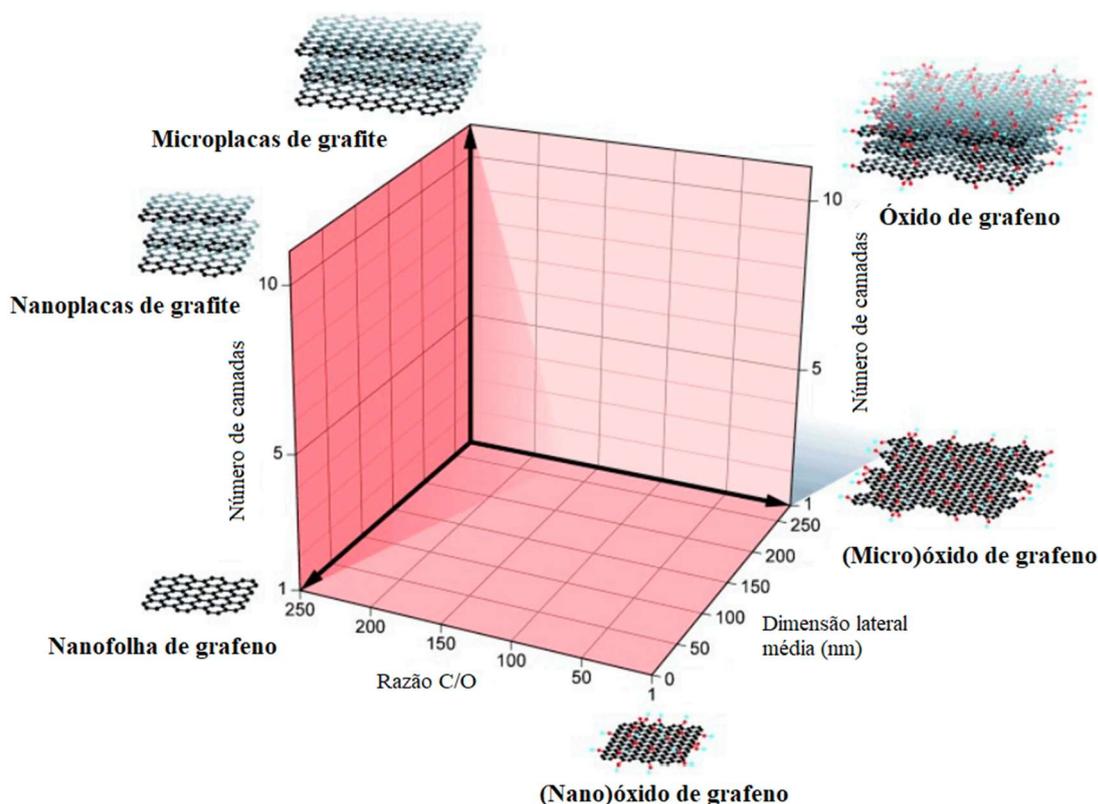
Atualmente, diferentes métodos para a obtenção do grafeno são conhecidos, como deposição química a vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*), esfoliação mecânica, além de variadas rotas químicas e térmicas (MBAYACHI *et al.*, 2021). A técnica CVD é capaz de produzir ínfimas quantidades de folhas de grafeno virtualmente sem defeitos e com altíssima área superficial, o que é de interesse para a investigação da físico-química do grafeno, bem como para estudos de sua aplicação em circuitos eletrônicos (GUTIÉRREZ-CRUZ *et al.*, 2022). Embora seja mais atrativa do que a técnica de esfoliação (micro)mecânica na obtenção de grafeno puro, essa e outras técnicas de produção *bottom-up* do grafeno não possuem grande aplicabilidade na fabricação de nanocompósitos poliméricos, os quais necessitam de grande quantidade de folhas de grafeno, preferencialmente com superfícies quimicamente modificadas para aprimorar a interação entre o nanomaterial e a matriz polimérica (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010).

Os grafenos quimicamente modificados (CMGs, do inglês *chemically modified graphenes*) têm sido objeto de grande interesse prático ao longo da última década, pois podem ser obtidos com relativa facilidade e as rotas químicas utilizadas na sua produção possuem escalabilidade industrial, eficácia e custo relativamente baixo (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021). De acordo com Pang *et al.* (2021), os diversos tipos de CMGs podem ser classificados de acordo com uma série de propriedades principais que indicam suas aplicações específicas, como:

1. Quantidade/número de camadas gráficas;
2. Dimensão lateral média;
3. Teor de oxigênio (medido pela razão C/O em quantidade de matéria).

As diferentes categorias de CMGs atualmente conhecidas diferenciam-se entre si de acordo com cada uma das três propriedades anteriormente elencadas e possuem aplicações específicas decorrentes de sua estrutura e composição química. A Figura 8 apresenta uma visualização esquemática que diferencia alguns tipos de CMGs de acordo com os valores dessas propriedades.

Figura 8 – Classificação de diferentes tipos de CMGs a partir das principais propriedades desses nanomateriais.



Fonte: Adaptada de Wick *et al.* (2014).

Uma das variantes funcionalizadas do grafeno é o OG, que consiste em camadas de grafeno munidas de diversos grupos funcionais oxigenados, especialmente epóxidos, hidroxilas, cetonas, carboxilas e lactonas. Através da funcionalização química, o OG tem sido empregado no desenvolvimento de materiais para o setor energético, na fabricação de compósitos poliméricos, na confecção de sensores (DREYER *et al.*, 2010) e em outras aplicações tecnológicas, a exemplo do uso como adsorvente molecular (YAP *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021).

O OG foi sintetizado antes do grafeno e os trabalhos mais antigos referem-se a esse material com a nomenclatura de óxido de grafite (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Quimicamente, o OG é essencialmente óxido de grafite: o que diferencia esses materiais é a natureza (atrativa ou repulsiva) da interação eletrostática entre as camadas grafiticas, bem como a forma de empacotamento dessas camadas no material (DREYER *et al.*, 2010). O óxido de grafite possui uma estrutura de empacotamento de camadas semelhante à do grafite, com a diferença de que o espaçamento entre elas é ligeiramente maior no óxido de grafite devido à interação dos grupos oxigenados com moléculas de água: a depender do teor de umidade, o espaçamento pode variar de 0,60 a 1,20 nm (BUCHSTEINER; LERF; PIEPER, 2006), enquanto a distância média entre as camadas para o grafite comum é de aproximadamente 0,33 nm (URADE; LAHIRI; SURESH, 2023).

O método comumente empregado para desagregar as camadas de óxido de grafite e promover a formação do OG por dispersão em solução aquosa é a técnica da esfoliação por ultrassom em fase líquida (ANWAR; CHANG; CHEN, 2022). Este procedimento experimental, amplamente empregado na produção de OG com elevado grau de esfoliação, gera uma solução aquosa ainda polidispersa, especialmente para maiores concentrações do OG em solução, de modo que se costuma lançar mão de técnicas eficientes, porém que consomem muita energia, como a separação a taxa ultracentrífuga por gradiente de densidade (DOWNING *et al.*, 2023). Para promover o maior grau de esfoliação possível do material, recomenda-se trabalhar dentro dos limites de dispersabilidade do OG no solvente em questão, que, para a água, se situa entre 1 e 4 mg/mL (SI; SAMULSKI, 2008).

As rotas químicas para produção do OG baseiam-se na oxidação do grafite em pó por meio da utilização de agentes químicos com alta capacidade oxidativa, tais como ácido sulfúrico, permanganato de potássio e nitrato de prata, seguida de lavagem para retirada dos subprodutos ácidos e aplicação de ondas ultrassônicas na solução aquosa. A técnica de Brodie,

pioneiro na obtenção do óxido de grafite, consiste na adição de clorato de potássio (KClO_3) a uma lama de grafite imersa em ácido nítrico fumegante (BRODIE, 1859). Nessa rota química, O KClO_3 , em solução aquosa, libera íons clorato, que possuem alta atividade oxidativa quando em contato com os átomos de carbono do grafite (JOSE; JOSEPH; MATHEWS, 2023).

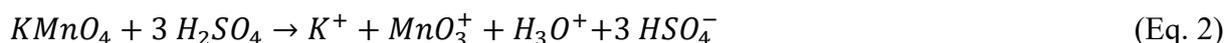
Outra técnica de síntese foi desenvolvida por Staudenmaier, que modificou este procedimento utilizando uma mistura de ácido sulfúrico concentrado com ácido nítrico fumegante seguido da adição lenta de clorato de potássio, obtendo, assim, óxido de grafite com alto grau de oxidação (STAUDENMAIER, 1898). As técnicas de Brodie e Staudenmaier possuem como desvantagem o constante risco de explosão em caso de acúmulo de ClO_2 (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Além disso, ambas as técnicas envolvem procedimentos experimentais demorados, em que o processo de mistura e resfriamento da massa reacional dura cerca de uma semana. Com o objetivo de superar tais dificuldades, Hummers e Offeman (1958) desenvolveram um método alternativo para a síntese do óxido de grafite a partir da reação do grafite puro com permanganato de potássio e nitrato de sódio em solução de ácido sulfúrico concentrado.

Dreyer *et al.* (2010) sinalizam que o grau de oxidação médio obtido através das três metodologias (Brodie, Staudenmaier e Hummers) situa-se por volta de um átomo de oxigênio para dois de carbono (1:2), embora o grau de oxidação médio obtido pelos métodos de Staudenmaier e Hummers seja, em geral, maior que os valores alcançados com o método de Brodie. Não obstante, existe grande variação no grau de oxidação obtido experimentalmente através de qualquer um dos métodos de síntese do óxido de grafite a depender da granulometria do grafite, do tempo de reação e das condições de síntese; valores típicos da proporção de oxigênio para carbono, em quantidade de matéria, variam entre 1:1,6 a 1:2,6 (BUCHSTEINER; LERF; PIEPER, 2006).

O íon nitrato, proveniente tanto do ácido nítrico quanto do nitrato de sódio em solução, é um agente oxidante moderado que reage com o grafite através da doação de átomos de oxigênio e aceitação de elétrons, em uma reação de oxirredução (JOSE; JOSEPH; MATHEWS, 2023). Essa reação, quando conduzida em um substrato contendo grafite, resulta na incorporação de carboxilas, lactonas e cetonas à estrutura química do material, conforme pontuado por Dreyer *et al.* (2010). Ainda segundo esses autores, a oxidação do grafite pelo nitrato gera como subprodutos os gases NO_2 e N_2O_4 , observados visualmente como vapores amarelados.

Nas etapas de oxidação do grafite que ocorrem nas reações do método de Hummers, as camadas de grafeno que constituem o grafite são intercaladas pelo meio ácido, dando origem a um composto intercalado de grafite (sulfato de grafite), no qual as camadas são atacadas quimicamente pelos dois lados do plano basal, como pontuado por Eigler e Hirsch (2014). Ainda de acordo com esses autores, quando a síntese do OG é realizada com ácido sulfúrico, o teor de enxofre presente na estrutura química do óxido de grafite pode chegar a 6% na forma de grupos organossulfurados que contribuem para a acidez do material e atuam como sítios para iniciação de reações químicas.

De acordo com Dreyer *et al.* (2010), a combinação de ácido sulfúrico com permanganato de potássio serve ao propósito de formar heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7), presente na massa reacional como um óleo vermelho escuro, cujo potencial oxidativo é ainda maior que o do permanganato, sendo formado pelas reações químicas descritas nas Equações 2 e 3.



Eigler e Hirsch (2014) pontuam que, após a adição de permanganato de potássio, ésteres de manganês são incorporados aos planos basais das folhas de grafeno. Além disso, os autores observam que a hidrólise desses ésteres e a solubilização dos óxidos de manganês são conduzidas por meio da adição de água e peróxido de hidrogênio. A hidrólise dos grupamentos indesejados (ésteres de manganês e ligantes organossulfurados incorporados durante a oxidação de grafite na presença de ácido sulfúrico) é favorecida pela adição de ácido clorídrico em uma etapa posterior (EIGLER *et al.*, 2013a).

A incorporação de lactonas (ésteres cíclicos) e carboxilas ao óxido de grafite requer a quebra de ligações C–C, processo em que há geração de CO_2 , o que ocorre de maneira inerente nos processos de Brodie, Staudenmaier e Hummers (EIGLER; HIRSCH, 2014). Esses autores sinalizam que o carbono que é consumido na formação de CO_2 advém do grafite e sua ausência implica a formação de defeitos (buracos) nas folhas de óxido de grafite, gerando discontinuidades que são ocupadas por grupos funcionais oxigenados. Em todas as etapas da síntese, é desejável evitar oxidação excessiva, que acarreta a formação de CO_2 . Conforme

observado por Brodie e por pesquisadores que o sucederam, o óxido de grafite possui notável instabilidade térmica (BRODIE, 1859; HUMMERS; OFFEMAN, 1958). O processo de decomposição do óxido de grafite envolve a liberação não somente de CO₂, mas também de CO, embora não tenha sido reportada a formação de O₂. A liberação desses subprodutos gasosos se deve, sobretudo, à elevada reatividade da superfície das folhas de óxido de grafite (DREYER *et al.*, 2010).

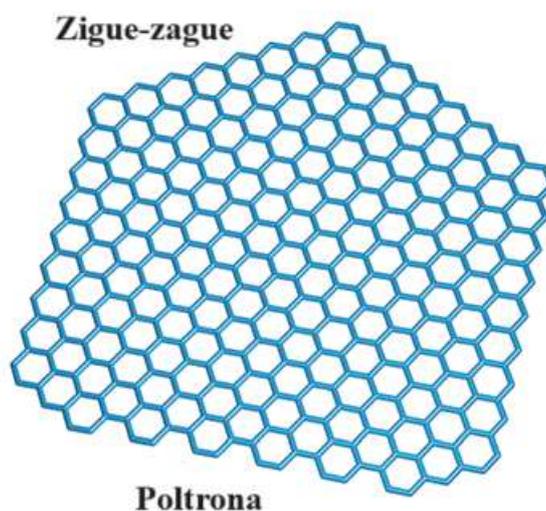
Uma melhoria proposta para o processo de oxidação do grafite com ácido sulfúrico e permanganato de potássio, amplamente adotada na atualidade para a síntese de OG, consiste no controle de temperatura (mantida abaixo de 45 °C) do meio reacional, possibilitando minimizar a geração de CO₂ (EIGLER; HIRSCH, 2014). As técnicas modernas para a síntese química do óxido de grafite realizam controle de temperatura durante as etapas em que ocorrem as reações de oxidação (<10 °C), com o intuito de prevenir a oxidação excessiva das camadas de grafeno, o que permite a obtenção de GO com baixa densidade de defeitos na estrutura de ligações sigma C–C (EIGLER *et al.*, 2013b).

3.4 Estrutura e propriedades do OG

Conforme mencionado na seção 3.3, o método mais comum para se obter OG a partir do óxido de grafite envolve a técnica de esfoliação por ultrassom, embora se possa utilizar agitação mecânica em solução aquosa ou em solventes polares como uma alternativa para esse mesmo fim. Dreyer *et al.* (2010) apontam que a desvantagem da utilização do ultrassom em comparação com a agitação mecânica consiste nos danos estruturais gerados nas camadas de OG pelas ondas ultrassônicas. Por outro lado, segundo os autores, o tempo necessário para desfazer as forças intermoleculares de van der Waals entre as camadas de óxido de grafite para permitir a obtenção do OG é muito maior quando se usa apenas agitação, razão pela qual a técnica de esfoliação por ultrassom é mais eficiente e útil do ponto de vista prático. Os domínios grafíticos que permanecem intactos após a produção de OG por ultrassonicação apresentam escala nanométrica ao invés de micrométrica, e estão separados entre si por aglomerados de defeitos na estrutura regular grafítica (GÓMEZ-NAVARRO *et al.*, 2007). Além disso, as próprias etapas oxidativas provocam defeitos nas camadas grafíticas, reduzindo a regularidade estrutural do OG (DAS *et al.*, 2024).

As bordas dos CMGs podem seguir um arranjo em zigue-zague ou se assemelhar ao formato de uma poltrona, conforme ilustrado na Figura 9. A oxidação das bordas do grafeno, que dá origem a lactonas e funções carboxílicas nas regiões periféricas do plano basal, requer a quebra de ligações C–C, que é geralmente acompanhada pelo consumo de carbonos por hiper oxidação com a consequente formação de CO₂ durante a síntese (EIGLER; HIRSCH, 2014), o que implica a introdução de defeitos, como lacunas, nas folhas de OG.

Figura 9 – Arranjos possíveis para a terminação de uma folha real de grafeno.



Fonte: Adaptada de Eigler e Hirsch (2014).

Devido à notável complexidade do material oriunda de sua polidispersividade em solução aquosa, estrutura amorfa e natureza não estequiométrica, inexistem modelos definitivos que descrevam com exatidão todas as características da estrutura química do OG (DREYER *et al.*, 2010). Além disso, muitos dos métodos clássicos de identificação de estruturas moleculares ou não são úteis – como espectrometria de massas e cromatografia – ou apresentam aplicabilidade limitada – como a ressonância magnética nuclear (RMN) – na caracterização de CMGs (EIGLER; HIRSCH, 2014).

Não obstante, muitas propostas para a descrição estrutural do OG têm possibilitado avanços no entendimento da estrutura química desse nanomaterial. Devido à natureza turbostrática (desordenada) do óxido de grafite, a comunidade científica não obteve sucesso na

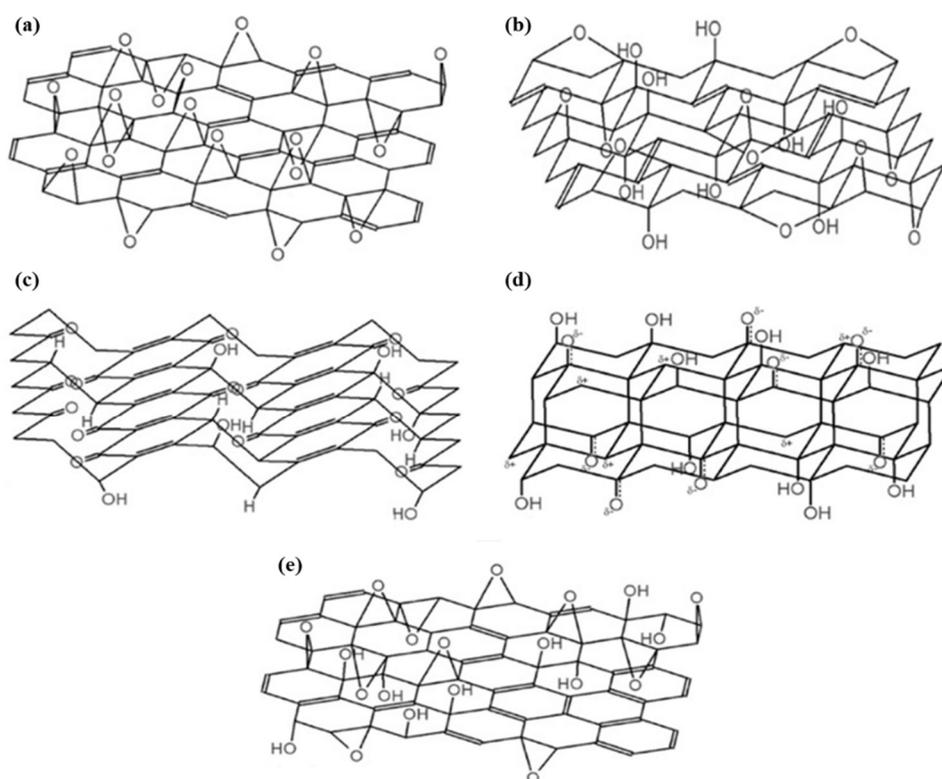
determinação de sua estrutura utilizando técnicas de difração de radiação eletromagnética (BUCHSTEINER; LERF; PIEPER, 2006). Entretanto, após o rompimento das forças de coesão de van der Waals entre as camadas funcionalizadas de grafeno, o OG perde a natureza turbostrática do óxido de grafite e pode ser caracterizado por técnicas como a difração de raios X (RUDIN; OMAR, 2022). As técnicas mais avançadas empregadas na caracterização do OG incluem, além da difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, ressonância magnética eletrônica, dentre outras (SZABÓ *et al.*, 2006).

As primeiras tentativas de compreender a estrutura do OG envolveram a proposição de modelos de arranjo cristalino regular formado por unidades de repetição discretas, como o modelo proposto por Hofmann e Holst, ilustrado na Figura 10(a), em que grupos epóxidos encontram-se distribuídos ao longo dos planos basais do OG, cuja fórmula molecular líquida aproximada é C_2O (HOFMANN; HOLST, 1939). Com o objetivo de explicar a presença do hidrogênio no OG, Ruess propôs um modelo, ilustrado na Figura 10(b), que incorpora hidroxilas ligadas covalentemente aos átomos de carbono (RUESS, 1947). Esse modelo é baseado na premissa de que o OG é constituído por uma unidade de repetição básica na qual um quarto dos ciclohexanos contêm grupos epóxidos nas posições 1 e 3 – caracterizando um grupamento 1,3-éter –, hidroxilas na posição 4 e que os carbonos presentes no plano basal possuem hibridização sp^3 ao invés de sp^2 , ao contrário do que se supunha no modelo de Hofmann e Holst (DREYER *et al.*, 2010). Outros dois modelos propostos na literatura para a estrutura do OG desconsideram a presença dos grupos epóxidos e éter, substituindo-os por espécies quinoidais regulares dispostas em uma estrutura grafitica ondulada, no modelo de Scholz e Boehm, Figura 10(c), ou organizadas em uma estrutura de rede similar à do poli(dicarbono monofluoreto), $(C_2F)_n$, formando um composto grafitico intercalado, no modelo de Nakajima e Matsuo, Figura 10(d) (DREYER *et al.*, 2010).

Em 1998, Anton Lerf, Jacek Klinowski e colaboradores utilizaram a técnica de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido (RMN de ^{13}C) para identificar uma série de características estruturais em diversas variações do OG. Os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido obtidos por Lerf e Klinowski indicam a presença de álcoois terciários (C–OH) e grupamentos epóxidos em proximidade entre si nos anéis carbônicos (LERF *et al.*, 1998). Diferentemente do que se imaginava até então, os grupamentos epóxidos nos anéis carbônicos são grupos 1,2-éter e não 1,3-éter. O modelo proposto pelos pesquisadores considera que o

óxido de grafite é dividido em dois domínios bem definidos: regiões de anéis aromáticos benzênicos não oxidados e regiões de anéis alifáticos hexagonais. A quantidade relativa de cada região depende do grau de oxidação do OG (LERF *et al.*, 1998). Além disso, os pesquisadores constataram que a distribuição dos anéis funcionalizados com grupos oxigenados e anéis aromáticos não oxidados é aleatória. No modelo de Lerf e Klinowski, a camada de óxido de grafite é quase inteiramente plana, com distorções pontuais devido à geometria tetraédrica dos carbonos sp^3 ligados às hidroxilas. O modelo estrutural de Lerf e Klinowski está ilustrado esquematicamente na Figura 10(e).

Figura 10 – Modelos da estrutura do óxido de grafite: a) Hofmann, b) Ruess, c) Scholz-Boehm, d) Nakajima-Matsuo, e) Lerf-Klinowski.

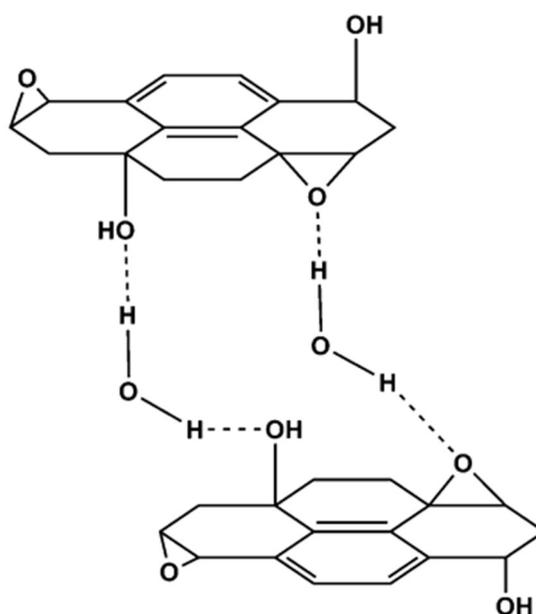


Fonte: Adaptada de Lerf *et al.* (1998).

Como poderia ser antecipado pela existência de hidroxilas no óxido de grafite, existem interações significativas entre as camadas funcionalizadas de grafeno na presença de água –

seja na forma de umidade residual ou mesmo como o próprio meio aquoso da solução resultante da síntese pelo método de Hummers – devido à formação de pontes de hidrogênio, caracterizando o óxido de grafite como um composto gráfitico intercalado quando em solução aquosa (DREYER *et al.*, 2010), conforme ilustrado na Figura 11.

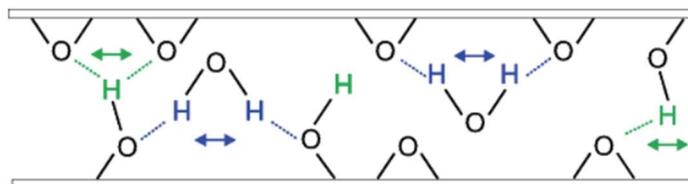
Figura 11 – Interação das camadas de óxido de grafite/OG com moléculas de água via ligações de hidrogênio.



Fonte: (DREYER *et al.*, 2010).

Além da interação entre as moléculas de água e os grupos hidroxila, também são estabelecidas ligações de hidrogênio com os grupos epóxidos (Figura 12), e essas moléculas de água possuem liberdade de movimento limitada, conforme evidenciado experimentalmente com o uso da técnica de espalhamento de nêutrons (BUCHSTEINER; LERF; PIEPER, 2006).

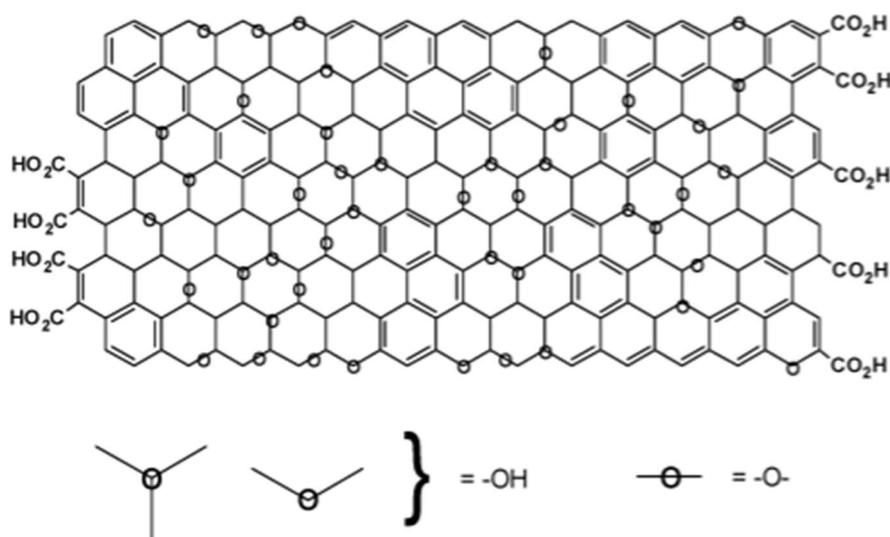
Figura 12 – Ligações de hidrogênio entre moléculas de água e grupos funcionais epóxidos e hidroxila no óxido de grafite/OG.



Fonte: (BUCHSTEINER; LERF; PIEPER, 2006).

Dreyer *et al.* (2010) apontam que, através da incorporação de dados de espectroscopia no infravermelho, pode-se detectar a presença de ácidos carboxílicos e diversos grupamentos cetona na periferia dos planos basais em baixas concentrações, conforme ilustrado na Figura 13. Além desses grupos funcionais minoritários, pode haver também a presença de lactonas com anéis de 5 ou 6 átomos na periferia dos planos basais de óxido de grafite, assim como a presença de ésteres de álcoois terciários na superfície das camadas, conforme sinalizado por Gao *et al.* (2009).

Figura 13 – Presença de ácidos carboxílicos e cetonas na periferia e superfície, respectivamente, do plano basal de óxido de grafite.

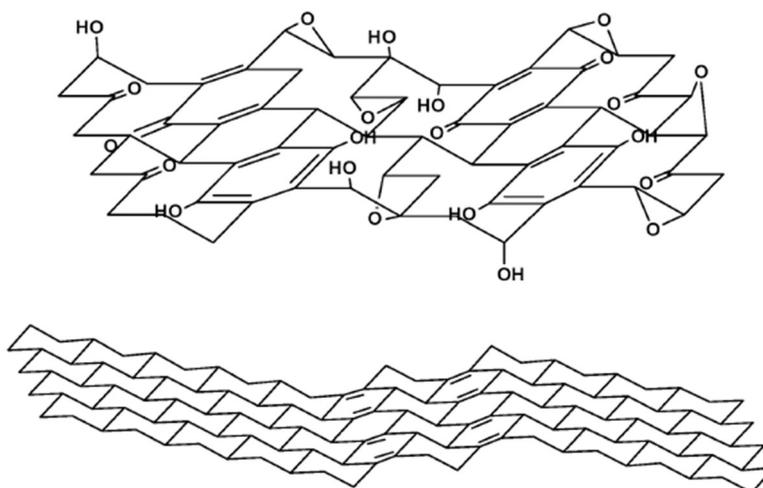


Fonte: Adaptada de Dreyer *et al.* (2010).

Um modelo mais recente para descrever a estrutura do OG, introduzido por D  kny e colaboradores, reabilita parcialmente a proposta de Scholz e Boehm, incluindo algumas modificações para explicar os resultados experimentais obtidos até então (SZABÓ *et al.*, 2006). Como no modelo de Scholz e Boehm, a proposta de D  kny descreve a camada de OG como uma estrutura corrugada de anéis aromáticos planos, formados por carbonos com hibridização sp^2 , intercalados e clivados, periodicamente, por ciclohexanos, cujos carbonos apresentam hibridização sp^3 e, conseqüentemente, geometria tetragonal (DREYER *et al.*, 2010).

Contudo, ainda no modelo de D  kny, os ciclohexanos podem estar conectados entre si e não apenas intercalando anéis aromáticos, retomando, assim, parte da proposta de Ruess, cuja premissa é de que a camada de OG é formada por ciclohexanos dispostos de tal maneira que um quarto desses anéis possuam funcionalidades 1,3-éter e um grupo $-OH$ na posição 4 (RUESS, 1947). Nessa configuração, a cadeia de ciclohexanos se expande sem a necessidade de clivar continuamente a camada gráfica. Funcionalidades minoritárias observadas em análises espectroscópicas incluem quinonas e grupos fenólicos (SZABÓ *et al.*, 2006). O modelo de D  kny, então, pode ser considerado um híbrido entre os de Scholz-Boehm e Ruess e está ilustrado esquematicamente na Figura 14.

Figura 14 – Estrutura do OG proposta por D  kny e colaboradores, adaptando os modelos de Scholz-Boehm e Ruess com base em resultados experimentais obtidos por técnicas avançadas de caracterização.



Fonte: (DREYER *et al.*, 2010).

3.5 Nanocompósitos poliméricos com OG e derivados do grafeno

A fabricação de compósitos constitui uma das maneiras pelas quais é possível conferir otimizações nas propriedades de um material (CHEN *et al.*, 2021). Um compósito pode ser definido como um material multifásico que exhibe grande parte das propriedades das fases constituintes, viabilizando a obtenção das melhores combinações de propriedades de distintos materiais (AGARWAL *et al.*, 2024). Com frequência, os materiais compósitos são constituídos por duas fases, denominadas fase dispersa (ou reforço) e fase matriz, podendo a fase dispersa consistir em fibras, partículas ou materiais laminados que são incorporados à estrutura do material original para conferir maiores resistência mecânica, rigidez e outras propriedades desejadas – um exemplo comum de reforço para compósitos são as fibras, que podem ser feitas de materiais como vidro, carbono ou aramida (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2016). Por outro lado, a matriz é o meio que envolve a fase dispersa, proporcionando suporte estrutural e proteção contra impactos. A matriz pode ser um polímero, metal ou cerâmica, dependendo das propriedades desejadas para o material compósito. Segundo Callister Junior e Rethwisch (2016), a interação entre a fase de reforço e a matriz é crucial para as propriedades finais do compósito, assim como também o são as propriedades originais das fases constituintes, suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa (tamanho, orientação e distribuição das partículas do reforço).

Dentro da classe dos materiais compósitos, os nanocompósitos, que se distinguem dos convencionais pela inclusão de um elemento de reforço em escala nanométrica, têm sido objeto de intensa pesquisa e desenvolvimento para aplicações tecnológicas de ponta (SHAMEEM *et al.*, 2021). Os nanocompósitos de matriz polimérica podem apresentar melhores propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, resistência à tração e tenacidade) e de barreira em comparação com os polímeros puros (SUN *et al.*, 2021). Os nanocompósitos poliméricos possuem uma notável vantagem em comparação com os compósitos poliméricos convencionais: devido às suas elevadas razões de área superficial por unidade de massa (área superficial específica), as nanocargas conferem melhorias de propriedades em teores mássicos relativamente baixos – para efeito de comparação, nanocargas em teores de 3% a 5% podem conferir os mesmos ganhos de propriedades obtidos com cargas de escala micrométrica em teores de 20% a 30% (IDUMAH; OBELE, 2021).

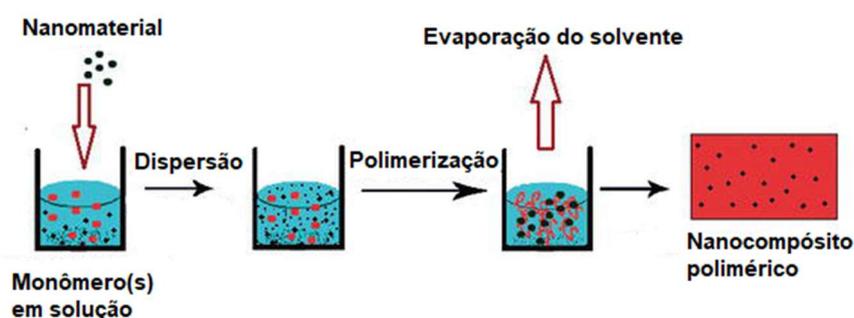
Existem diversos métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos, cada qual com suas vantagens e desvantagens. As técnicas mais utilizadas são a mistura por solução, mistura por fusão (extrusão) e polimerização *in situ*, embora haja outros métodos disponíveis para a produção de nanocompósitos poliméricos, como redução química, evaporação por feixe de elétrons, técnica da co-condensação etc. – essa última técnica encontra aplicações, por exemplo, na produção de compósitos poliméricos reforçados com nanopartículas metálicas (PANDEY, 2020).

A mistura por solução consiste em dissolver separadamente o polímero e o nanomaterial em um solvente compatível para, em sequência, promover a mistura de ambos, resultando uma dispersão uniforme do nanomaterial na matriz polimérica (DARWISH; MOSTAFA; AL-HARBI, 2022). Essa técnica possui duas vantagens importantes: permite um controle preciso da proporção de mistura e garante uma excelente dispersão da nanocarga na matriz polimérica, o que é essencial para a obtenção de propriedades otimizadas para o compósito (RAHAMAN; ALDALBAHI; BHAGABATI, 2019). Entretanto, o emprego dessa técnica implica a necessidade de remoção do solvente. Caso haja resquícios de solvente no produto final, as propriedades do compósito podem ser comprometidas. Além disso, a depender da estrutura química da nanocarga, o aquecimento para evaporação do solvente pode promover a decomposição do nanomaterial.

O método de mistura por fusão envolve o uso de máquinas extrusoras munidas de parafusos que promovem cisalhamento e plastificação do polímero, permitindo uma distribuição razoavelmente homogênea dos nanomateriais na matriz polimérica (KAMAL *et al.*, 2022). Essa técnica é amplamente utilizada para a produção de nanocompósitos poliméricos, combinando polímeros com diversos tipos de nanomateriais, como argilas, nanotubos de carbono ou óxidos metálicos, visando à melhoria de propriedades mecânicas, térmicas ou de barreira (BILISIK; AKTER, 2022). Esse método é vantajoso por ser contínuo, escalável e compatível com processos industriais, além de permitir o controle preciso das condições de processamento, como temperatura e taxa de cisalhamento, para otimizar a dispersão e a interação entre os componentes. No entanto, desafios como a aglomeração de nanomateriais (ADEOLA; NOMNGONGO, 2022) e a degradação térmica do polímero (GLASKOVA-KUZMINA *et al.*, 2021) devem ser cuidadosamente gerenciados para garantir a qualidade do nanocompósito final.

A polimerização *in situ* é realizada adicionando o nanomaterial em uma solução com o(s) monômero(s) ou pré-polímero para que a polimerização ocorra na presença da nanocarga, havendo a formação das cadeias poliméricas entre as nanopartículas (DARWISH; MOSTAFA; AL-HARBI, 2022). Assim como na mistura por solução, essa técnica possui como vantagem a obtenção de um nanocompósito polimérico com dispersão homogênea do material de reforço na matriz (MAO; WANG, 2020). O processo de polimerização *in situ* é ilustrado esquematicamente na Figura 15.

Figura 15 – Etapas da polimerização *in situ* de um nanocompósito polimérico.



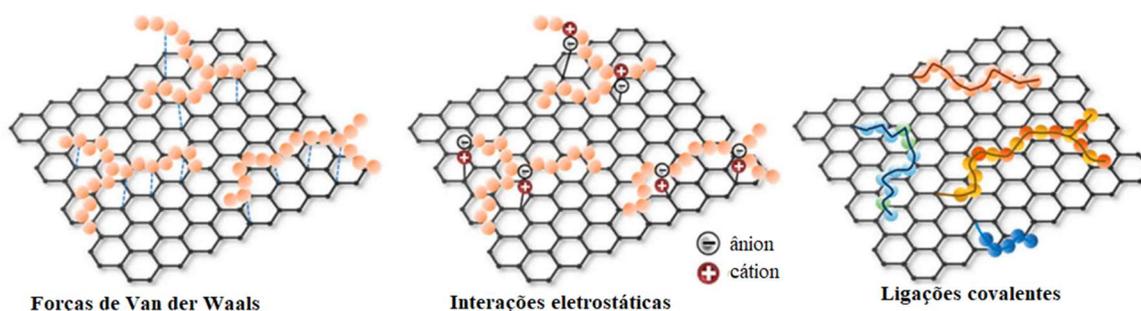
Fonte: Adaptada de Oliveira e Beatrice (2018).

Em se tratando de nanocompósitos poliméricos, vem ganhando destaque nos últimos anos o papel do grafeno como nanocarga de interesse da comunidade científica devido às suas notáveis propriedades físicas – elevada resistência mecânica e rigidez, altas condutividades térmica e elétrica, grande área superficial e impermeabilidade a gases –, que indicam seu potencial promissor como aditivo para o melhoramento de propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e de barreira a gases em polímeros (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010). O grafeno e o OG estão entre os nanomateriais que possuem o melhor desempenho de propriedades de barreira contra gases em pequenas concentrações quando comparados, por exemplo, com as nanoargilas (BUTLER *et al.*, 2013). Isto se deve principalmente à alta densidade eletrônica dos anéis de carbono presentes na estrutura molecular do grafeno, tornando-o capaz de repelir átomos e moléculas gasosas, inclusive o gás hélio (YOO *et al.*, 2014).

A afinidade físico-química entre a nanocarga e o polímero é determinante na uniformidade da dispersão dos nanomateriais nas matrizes poliméricas, uma vez que, quanto

mais intensas as interações intermoleculares entre as nanopartículas e as cadeias poliméricas, mais eficiente será a incorporação da nanocarga na fase contínua, reduzindo a energia interfacial global (IDUMAH; OBELE, 2021). Assim, as propriedades dos nanocompósitos poliméricos estão intimamente atreladas a uma boa dispersão da nanocarga na matriz (HUANG; ZHOU; LIU, 2022). Na Figura 16 estão representados os diferentes tipos de interação molecular possíveis entre a matriz polimérica e o nanomaterial em um nanocompósito polimérico, de acordo com uma ordem crescente de intensidade: forças de van der Waals, interações eletrostáticas entre segmentos polares das cadeias e o nanomaterial e ligações covalentes.

Figura 16 – Diferentes tipos de interações moleculares entre CMGs e macromoléculas poliméricas.



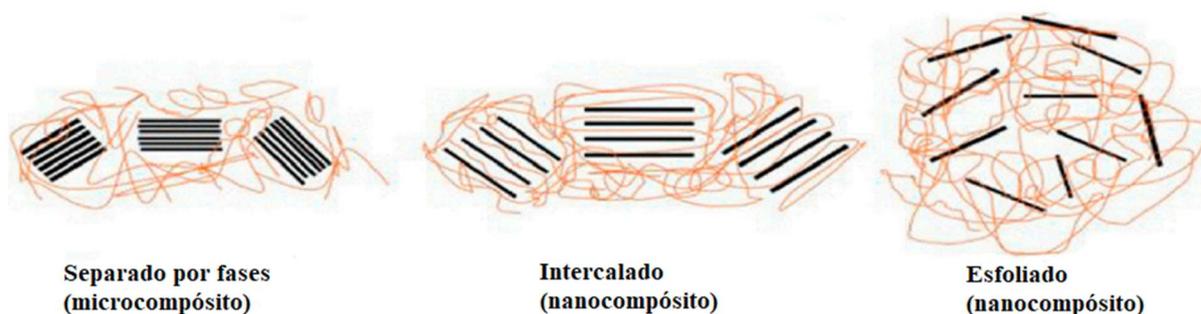
Fonte: Adaptada de Barra *et al.* (2020).

Nanocompósitos poliméricos de derivados de grafeno podem ser produzidos por meio da técnica de mistura por solução, em que o polímero e a nanocarga são dissolvidos em solventes orgânicos, passam por um processo de homogeneização para dispersão do nanomaterial, e ao final é realizada a remoção dos solventes. Esse método possui a vantagem de produzir um nanocompósito com melhor homogeneidade de dispersão se comparado ao método de mistura por fusão (KIM; MIURA; MACOSKO, 2010). Em contrapartida, o método de mistura por fusão em extrusoras revelou-se mais economicamente vantajoso quando comparado com o de mistura por solução, embora não seja adequado para alguns tipos de CMGs que são mais suscetíveis à degradação (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010). Kim, Miura e Macosko (2010) assinalam que o método de polimerização *in situ* na presença de grafeno não se mostrou mais vantajoso do que a técnica de mistura por solução, e, para CMGs em geral, os

grupos funcionais presentes no plano basal podem interferir negativamente nas propriedades do compósito, já que podem atuar como sítios terminais que limitam o crescimento das cadeias poliméricas.

Em termos de morfologia estrutural, os nanocompósitos poliméricos derivados de grafeno podem ser classificados de acordo com as seguintes categorias: compósitos separados por fases, nanocompósitos intercalados e nanocompósitos esfoliados (SHARMA; MALIK; JAIN, 2018). A performance e as propriedades do nanocompósito são maximizadas com a morfologia esfoliada, condição na qual existem caminhos mais tortuosos para a difusão gasosa e em que a microestrutura do material é caracterizada por uma rede com maior grau de percolação, o que proporciona melhoria nas propriedades gerais do nanocompósito (BARRA *et al.*, 2020). A Figura 17 ilustra esquematicamente essas três morfologias a nível molecular.

Figura 17 – Morfologias possíveis para nanocompósitos poliméricos contendo CMGs.



Fonte: Adaptada de Sharma, Malik e Jain (2018).

A presença do OG como fase dispersa em nanocompósitos poliméricos impõe restrições à mobilidade das cadeias do polímero e isso implica, por exemplo, a redução do grau de cristalinidade de polímeros termoplásticos (AZADI *et al.*, 2021). Além disso, as robustas interações entre as nanopartículas de OG e as cadeias moleculares de polímeros polares, como poliuretanos e poliésteres, podem promover uma redução da temperatura de transição vítrea, o que indica que o OG atua como uma espécie de lubrificante entre as cadeias poliméricas (TOMASZEWSKA *et al.*, 2021). Entretanto, há casos em que a presença do OG na matriz polimérica pode provocar um aumento na T_g , situações em que o efeito de restrição de mobilidade das cadeias devido à presença das nanopartículas é preponderante em relação à ação

plastificante do OG (HEYDARI *et al.*, 2024). Outra possibilidade de elevação da T_g de um polímero devido à incorporação de OG em um nanocompósito decorre da formação de ligações covalentes no método de polimerização *in situ*, como é o caso da esterificação do álcool polivinílico (PVA) na presença de OG, em que a formação de ligações cruzadas entre polímero e nanomaterial resulta em aumento da T_g e redução acentuada do grau de cristalinidade (SALAVAGIONE; GÓMEZ; MARTÍNEZ, 2009). Não obstante, o grafeno e o OG podem atuar como sítios de nucleação para cristalização esferulítica de diversos tipos de polímeros, aumentando a temperatura (T_c) em que ocorre o processo de cristalização isotérmica da massa fundida no resfriamento, reduzindo a barreira termodinâmica para a cristalização (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010), de modo que o efeito exato da incorporação do OG nas propriedades térmicas e na capacidade de cristalização de um nanocompósito polimérico depende principalmente da natureza das interações entre a fase dispersa e a matriz e do teor de nanomaterial adicionado, sendo possível apenas extrair conclusões a partir de dados experimentais.

Embora o módulo de elasticidade teórico do grafeno puro e sem defeitos seja da ordem de 1 TPa, o que o caracteriza como o material mais rígido conhecido na natureza (HILTUNEN *et al.*, 2021), o OG possui um módulo menor, ainda que excepcionalmente elevado, da ordem de 200 a 300 GPa (JIANG; QIN; CHU, 2023), razão pela qual o OG encontra aplicações como reforço para diversos nanocompósitos poliméricos (SHARMA *et al.*, 2022). As vantagens do uso de variantes do grafeno como reforço em nanocompósitos poliméricos, quando comparadas com as demais formas alotrópicas do carbono, como negro de fumo e grafite expandido, encontram-se amplamente reportadas na literatura (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010; INNES; YOUNG; PAPAGEORGIOU, 2022; SUN *et al.*, 2021). Nos nanocompósitos poliméricos, a incorporação de CMGs provoca um aumento na rigidez que é tanto maior quanto maior for o contraste entre os módulos de elasticidade do nanomaterial e do polímero em questão, razão pela qual os CMGs são particularmente úteis como reforço para elastômeros (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010). O mecanismo de aumento no módulo de elasticidade e resistência à tração em polímeros após inserção de CMGs é o de distribuição de tensões entre as cadeias poliméricas e as camadas de grafeno, que possuem alta rigidez e, portanto, contribuem para o aumento de resistência mecânica do nanocompósito (LI *et al.*, 2019). No caso específico do OG, quanto maior for o grau de oxidação, maior será o aumento de rigidez do compósito, fenômeno atribuído à redução da mobilidade das cadeias em função da maior quantidade de ligações de hidrogênio formadas (BARRA *et al.*, 2020).

Os nanocompósitos poliméricos com grafeno produzidos pelo método de mistura por solução apresentam maiores ganhos de rigidez quando comparados com aqueles produzidos pelo método de mistura por fusão, fato atribuído à agregação de partículas durante o fluxo extensional decorrente do processo de conformação da massa fundida em uma rosca extrusora (KIM; MIURA; MACOSKO, 2010). Além da elevação do módulo de elasticidade, o grafeno e os CMGs conferem também aumento em outra propriedade mecânica de interesse: o limite de resistência à tração. Em contrapartida, pode haver uma redução na elongação de ruptura do polímero após incorporação do grafeno, embora essa diminuição seja menor do que a observada com a incorporação do mesmo teor de negro de fumo (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010). Em alguns casos, como por exemplo em biocompósitos poliméricos à base de quitosana, o tipo de morfologia do nanocompósito decorrente da dispersão do derivado do grafeno não prejudica nem potencializa as propriedades mecânicas (MERGEN; ARDA; EVINGÜR, 2020).

Avanços recentes na engenharia de materiais têm possibilitado a aplicação da nanotecnologia em diversas cadeias produtivas, como, por exemplo, na produção de embalagens plásticas para bebidas e alimentos (GUPTA *et al.*, 2024). Tais recipientes oferecem aos alimentos proteção mecânica e barreira contra poeira, luz, insetos, gases, umidade, substâncias voláteis e contaminação química e microbiana, ampliando o tempo de vida dos alimentos e assegurando sua qualidade e segurança (HERRERA-RIVERA *et al.*, 2024). No processo de sopro de preformas PET para produção de garrafas, o rearranjo das cadeias poliméricas do PET é precedido pelo aquecimento da preforma a uma temperatura acima da sua transição vítrea, por meio de radiação infravermelha emitida por lâmpadas de aquecimento (BILLON, 2023). A eficiência com que a preforma absorve essa radiação é diretamente influenciada pela sua cor, pois diferentes tonalidades podem modificar a capacidade de absorção da energia eletromagnética e, conseqüentemente, a uniformidade do aquecimento. No caso de preformas de PET reciclado, essa absorção pode apresentar variações significativas em comparação ao PET virgem, impactando a distribuição de material na garrafa e o controle do processo de sopro (BENYATHIAR, 2022). A aditivação do PET com derivados de grafeno pode alterar ainda mais essa dinâmica, uma vez que CMGs, como o OG, ao serem incorporados em matrizes poliméricas, conferem uma tonalidade própria, mais escura, ao material (FERREIRA, 2017).

Entretanto, há uma diferença fundamental entre os efeitos provocados pela variação de tonalidade de resinas recicladas e a possível tonalização resultante da aditivação do PET com

derivados do grafeno: se a dispersão do nanomaterial na matriz polimérica for adequadamente homogênea, a tonalidade do compósito será uniforme, de forma que não é esperada a necessidade de ajustes constantes no processo de sopro a fim de evitar má distribuição de material na garrafa (GOVINDARAJ *et al.*, 2021; LE *et al.*, 2022). Além disso, a tonalidade mais escura dos compostos grafíticos facilita a absorção de radiação infravermelha, e esse fenômeno, aliado à alta condutividade térmica das variantes esfoliadas dos CMGs (SHABAFROOZ *et al.*, 2018), indica um potencial efeito positivo da incorporação de OG à matriz polimérica do PET no que diz respeito ao processo de fabricação de garrafas por estiramento e sopro.

A adição de nanocargas de reforço derivadas do grafeno em matrizes de PET também tem despertado o interesse da comunidade científica em anos recentes, com estudos que demonstram significativos ganhos de propriedade do polímero base após incorporação desse tipo de nanomaterial. Um exemplo é o estudo conduzido por Alshammari *et al.* (2022), que demonstrou que a incorporação de nanoplacas de grafite em matriz de PET elevou o módulo elástico em até 72% com teor de 6% em massa do nanomaterial, embora essa melhoria tenha sido acompanhada de redução da ductilidade e resistência à tração a partir de 2% em massa – efeitos atribuídos à fragilização da matriz promovida pelas inclusões de partículas exógenas.

No caso específico do uso de grafeno e seus derivados, como o OG, diversas abordagens têm sido exploradas para contornar os desafios relacionados à sua dispersão e compatibilização com a matriz polimérica. Dan *et al.* (2024) sintetizaram um OG funcionalizado com blocos poliméricos compatíveis com o PET, o qual foi usado como agente nucleante em compósitos preparados por extrusão. A estratégia permitiu otimizar substancialmente as propriedades térmicas e mecânicas do PET, com aumento da temperatura de fusão de 244,1 °C para 257,1 °C e da resistência à tração de 50,7 MPa para 66,8 MPa. Esses resultados demonstram que modificações químicas no OG podem ser altamente eficazes para prevenir sua aglomeração e melhorar a compatibilidade interfacial com o polímero. Além disso, reforçam a importância da escolha criteriosa dos teores e métodos de incorporação do OG como fatores críticos no desempenho final do nanocompósito.

Enquanto grande parte da literatura recente sobre nanocompósitos de PET com OG menciona o emprego de rotas de funcionalização química avançada para incorporar o nanomaterial na matriz polimérica do PET – como nos trabalhos de Bedi *et al.* (2023) e (2024), voltados para o reforço de PETG com grafeno para aplicações em manufatura aditiva –, ainda

há uma escassez de estudos voltados para o emprego e otimização de métodos operacionalmente simples e industrialmente escaláveis de incorporação do OG na matriz de PET e poliésteres em geral. O estudo de métodos eficientes e de baixo custo que permitam dispersar o OG de maneira homogênea em matrizes de PET é, assim, uma fronteira do conhecimento para essa classe de nanocompósitos poliméricos, e pode ser o primeiro passo para viabilizar o uso de menores quantidades de nanocarga para promover significativos ganhos em termos de propriedades e processabilidade do polímero, suposição que está alinhada com as evidências de que pequenas quantidades de nanopartículas bem dispersas podem ser mais eficazes do que altas concentrações que favorecem aglomeração e perda de propriedades (ALSHAMMARI *et al.*, 2022).

No que diz respeito à possibilidade de desgaste abrasivo do OG a partes metálicas dos equipamentos utilizados no processamento industrial de nanocompósitos de PET, considerações importantes podem ser extraídas do trabalho de Minguez-Enkovaara *et al.* (2023), que demonstrou que a incorporação de OG em compósitos de PMMA em teor mássico de 1,5% pelo processo de extrusão e moldagem por injeção provoca alterações nas propriedades tribológicas e promovem a mitigação do desgaste por deslizamento entre polímero e o aço AISI 316L, pois não foram evidenciados desgastes nas direções normal e perpendicular à direção de injeção, à diferença do polímero puro. Assim, o processamento de OG em teores moderados na produção de nanocompósitos poliméricos se mostra uma alternativa segura do ponto de vista tribológico, assegurando ganhos de desempenho no compósito sem comprometer a integridade das partes metálicas dos equipamentos de transformação.

Finalmente, outro aspecto importante no contexto da produção industrial desse tipo de nanocompósito é a reologia do fundido, que desempenha um papel fundamental no processamento do PET, tanto virgem quanto reciclado, pois fornece informações essenciais sobre o comportamento do material acima da T_m que estão diretamente relacionadas à sua estrutura molecular. Como evidenciado por Cusano *et al.* (2023), técnicas de reometria permitem avaliar parâmetros fundamentais relacionados ao comportamento viscoelástico do polímero, como a viscosidade e módulos complexos, que influenciam diretamente a eficiência de processos como extrusão reativa na reciclagem do PET. Nesse contexto, o estudo e caracterização das medidas do comportamento viscoelástico do polímero, descrito em maiores detalhes no Apêndice I, elucidam os fenômenos moleculares que influenciam a processabilidade do PET e servem como uma base teórica que possibilita o desenvolvimento

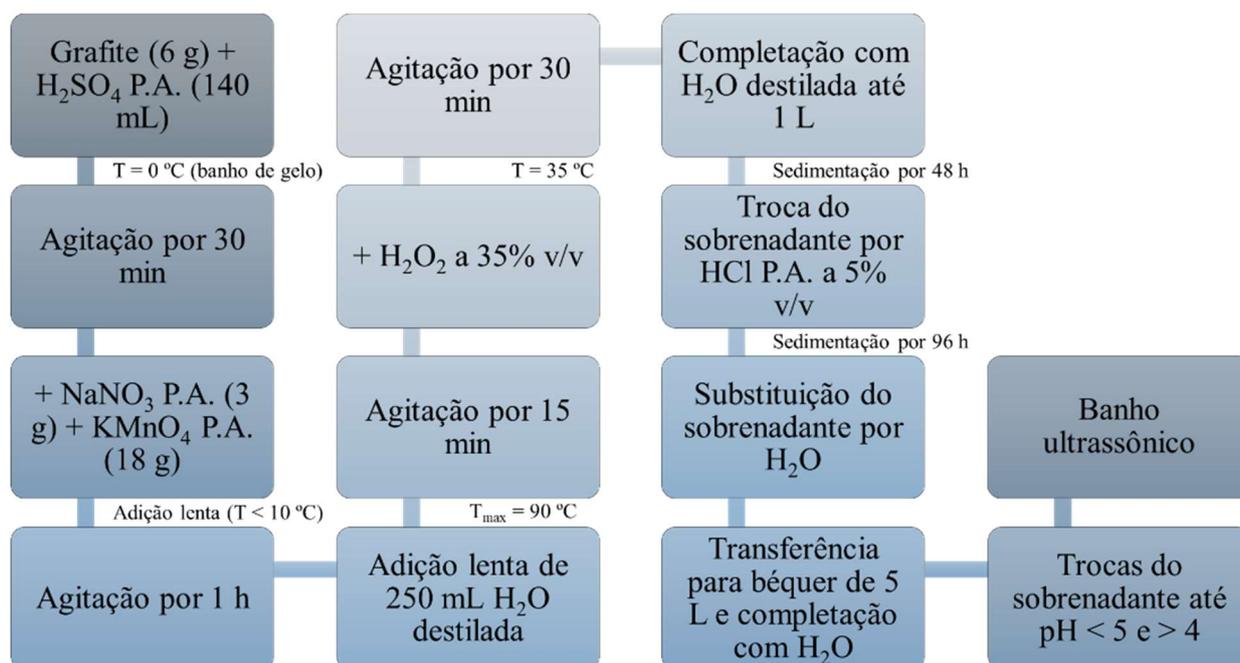
de materiais com propriedades ajustadas para aplicações específicas, reforçando a importância dessa abordagem na indústria de transformação de polímeros.

Capítulo 4 Metodologia

4.1 Síntese do óxido de grafite e preparação do OG

A síntese do óxido de grafite foi conduzida pela via química, seguindo o método de Hummers modificado, conforme detalhado no esquema ilustrativo da Figura 18 (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; SUHAIMIN *et al.*, 2021). Grafite em pó da marca Synth, com pureza mínima de carbono de 98% e máximo de 1% de cinzas, foi utilizado como precursor do OG, sendo submetido a sucessivas reações de oxidação em um béquer de 1 L. Durante as reações de oxidação, especialmente após adição de água destilada à massa reacional, houve elevação da temperatura do sistema e liberação de vapores. Conforme indicado na Figura 18, o líquido ácido sobrenadante foi retirado e substituído por água destilada, e a solução foi transferida para um béquer de 5 L com o intuito de garantir uma remoção mais eficiente dos produtos residuais da oxidação. Foram realizadas sucessivas trocas do líquido sobrenadante e substituição por água destilada até o pH da solução alcançar um valor entre 4 e 5, conforme sugerido na literatura (ASSIS, 2020). Após purificação, a solução foi submetida a banho ultrassônico em uma lavadora da Marca Schuster, modelo L-100, a 42 kHz por 80 min.

Figura 18 – Fluxograma das etapas envolvidas na produção do OG pelo método de Hummers modificado.



Fonte: Próprio autor.

4.2 Caracterização do OG

A identificação dos grupos funcionais presentes no produto da síntese do óxido de grafite pelo método de Hummers modificado foi realizada com auxílio de um espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do fabricante PerkinElmer®, modelo Spectrum Two, com números de onda na faixa de $4.000 - 440 \text{ cm}^{-1}$. Nesse ensaio, uma pequena quantidade de OG, desumidificada a partir da solução aquosa, foi macerada e misturada com cloreto de potássio, substância previamente utilizada como o branco do equipamento (*baseline*). A mistura foi, então, depositada e pressionada em finas folhas transparentes para realização do ensaio.

A caracterização estrutural e determinação da distância entre as camadas de OG foi realizada pela técnica de difração de raios X (DRX) com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ em um difratômetro LabX XRD-6000 do fabricante Shimadzu©. Para o cálculo da distância entre as camadas de OG foi utilizada a lei de Bragg, Equação 4, onde θ é o ângulo de incidência e

reflexão do feixe de raios X, d é a distância interplanar entre as camadas de OG, l é o número de ordem de um dos máximos de intensidade da difração e λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$, igual a 0,15418 nm (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012). A varredura foi feita de 0° a 90° à taxa de $2^\circ/\text{min}$.

$$2d \sin\theta = l\lambda, \quad \text{para } l = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{Eq. 4})$$

A morfologia do OG foi estudada através da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas com detector de elétrons secundários. Para tanto, foi utilizado um equipamento JSM-6010LA do fabricante Jeol©, com filamento de tungstênio, com aceleração de 15 kV.

4.3 Produção dos nanocompósitos

A resina PET copolímero utilizada na confecção das amostras de nanocompósitos de PET com OG foi doada pela empresa Engpack Embalagens São Paulo S/A para fins de realização do presente estudo. As principais propriedades da resina encontram-se listadas na Tabela 3 e foram informadas pelo fabricante no certificado de análise do lote. A massa molar viscosimétrica média, calculada segundo a equação de Mark-Houwink (Equação 1) a partir do valor de I.V. médio que consta na Tabela 3, é de aproximadamente 52.000 g/mol. O solvente utilizado no método viscosimétrico para determinação do I.V. da resina pelo fabricante foi o ortoclorofenol, para o qual os coeficientes utilizados na Equação 1 são $\kappa = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g}$ e $a = 0,658$ (M&G, 2009).

Tabela 3 – Propriedades da resina PET copolímero utilizada na fabricação dos nanocompósitos.

Característica	Unidade	Valor médio	Limite inferior	Limite superior
Viscosidade intrínseca (I.V.)	dL/g	0,80	0,78	0,82
Cor L*	CIELAB	82,9	79,0	-
Cor b*	CIELAB	-3,91	-	-1,50

Devido à necessidade de se evitar a degradação hidrolítica do PET durante seu processamento no estado fundido, foi necessário transferir o OG obtido em solução aquosa, à concentração de 2,22 mg/mL – medida através da secagem e pesagem de uma alíquota da solução – para um solvente orgânico à base de óleo de colza, com teor máximo de umidade de 0,05%, conforme certificado de análise do fabricante. O OG obtido em solução aquosa foi transferido para uma solução oleosa utilizando um evaporador rotativo da marca Quimis®, modelo Q344B2. Nesse procedimento, bateladas de 250 mL de solução aquosa de OG e 150 mL de óleo de colza foram misturados e mantidos em agitação no evaporador rotativo a 70 °C com vácuo de aproximadamente 700 mBar por 2 h. A concentração calculada do OG na solução oleosa foi de 3,70 mg/mL, e a massa específica da mistura, medida com auxílio de um picnômetro com termômetro, foi de 0,9066 g/mL a 25 °C. Dessa forma, o teor de OG na solução oleosa foi de 4,08 mg/g, e esse valor foi utilizado para determinar a quantidade, em gramas, de solução oleosa requerida para se atingir o teor de OG necessário para cada formulação dos nanocompósitos (200, 300, 400 e 500 µg/g, ou ppm), como indicado na Tabela 4, onde também estão listadas as nomenclaturas, os teores de OG e as quantidades de PET e solução oleosa empregados em cada amostra de nanocompósito produzida. Com o objetivo de prevenir a aglomeração e decantação de OG disperso no solvente orgânico, como sugerido por autores como Paredes *et al.* (2008), a solução oleosa foi submetida a banho ultrassônico a 42 kHz por 80 min.

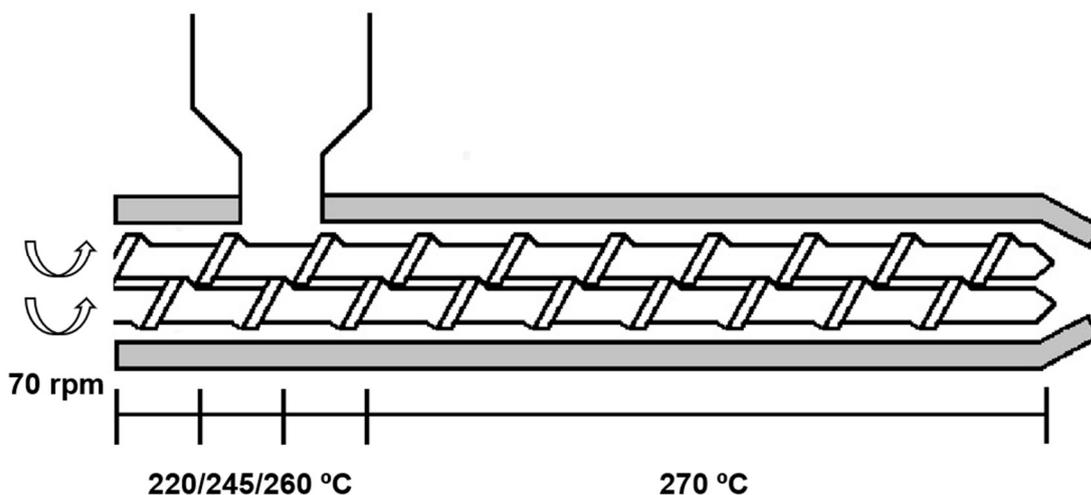
Tabela 4 – Nomenclatura das amostras de nanocompósitos de PET/OG e quantidades de OG, PET e solução oleosa utilizados em cada formulação.

Amostra	Teor de OG (ppm)	Massa de PET (g)	Massa de OG (mg)	Quantidade de solução oleosa (g)
P0OG	0	200	0	0
P200OG	200	200	40	9,80
P300OG	300	200	60	14,70
P400OG	400	200	80	19,60
P500OG	500	200	100	24,50

A produção dos nanocompósitos de PET com OG em teores de 200, 300, 400 e 500 ppm foi realizada em uma extrusora dupla-rosca corrotante DR16:40 da marca AX Plásticos (razão comprimento/diâmetro de 40, com diâmetro de 16 mm). Além dessas formulações de PET/OG, também foi extrudada uma amostra de PET puro para referência, na qual não foi adicionado óleo de colza. Em cada formulação, uma massa de PET de 200 g foi previamente desumidificada em uma estufa com circulação de ar a 200 °C por 1 h a fim de evitar a degradação hidrolítica das cadeias moleculares durante o processo de extrusão. Antes da mistura por fusão na extrusora, foi realizada uma pré-mistura manual entre os grãos de PET e os volumes de solução oleosa de OG de cada formulação a fim de promover melhor dispersão do OG no nanocompósito.

A extrusora utilizada é constituída de um jogo de roscas seccionadas com diâmetro 16 mm e L/D 40 com sistema de encaixe através de estrias brochadas, compostas por elementos de cisalhamento, mistura e transporte, construída em aço 8550, retificada, nitretada e polida. O perfil de temperatura da zona de alimentação da extrusora seguiu uma rampa de 220 °C até 260 °C, enquanto as temperaturas das zonas de plastificação e homogeneização foram ajustadas para 270 °C, com rotação de rosca de 70 rpm (Figura 19). Os filamentos extrudados foram resfriados à temperatura ambiente e peletizados para obtenção de amostras menores.

Figura 19 – Representação esquemática da extrusora dupla-rosca com parâmetros de processo.



Fonte: Próprio autor.

4.4 Caracterização da morfologia dos nanocompósitos

A análise da morfologia dos nanocompósitos foi realizada através de MEV em um equipamento JSM-6510LV do fabricante Jeol© com filamento de tungstênio, a uma aceleração de 10 kV, com dados obtidos por um detector de elétrons secundários. Para essa análise, as amostras peletizadas dos nanocompósitos foram previamente metalizadas com partículas de ouro, sem um tratamento superficial específico.

4.5 Determinação do comportamento térmico e avaliação da cristalização dos nanocompósitos

A técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) foi empregada para medir as temperaturas de transição dos nanocompósitos (T_g , T_c e T_m), bem como calcular o grau de cristalinidade e os parâmetros relacionados à cinética de cristalização de cada amostra. No ensaio de DSC, realizado em equipamento da marca TA Instruments, modelo Q10 com

atmosfera de gás inerte (N₂) a um fluxo de 50 mL/min e placas de alumínio, o primeiro ciclo de aquecimento teve o objetivo de eliminar da análise a influência do histórico térmico do polímero, de modo a permitir uma avaliação isolada do papel do teor de OG nos fenômenos estudados (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013a).

O ensaio de DSC foi conduzido de acordo com as etapas descritas abaixo. Cada amostra do material produzido na extrusora (cerca de 6 mg por formulação) foi submetida aos três ciclos completos de DSC.

- **Primeiro ciclo de aquecimento:** aquecimento da temperatura ambiente até 270 °C à razão de 20 °C/min, seguido de tratamento isotérmico por 5 min a 270 °C (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013a);
- **Ciclo de resfriamento:** resfriamento à razão constante de 20 °C/min até a temperatura ambiente (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013a);
- **Segundo ciclo de aquecimento:** aquecimento da temperatura ambiente até 300 °C à razão de 10 °C/min (MOURA, 2011).

O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foi calculado com os dados de entalpia de fusão do segundo ciclo de aquecimento de acordo com a Equação 5 (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013c), na qual ΔH_f é a entalpia de fusão e ΔH_f^* é a entalpia de fusão da amostra 100% cristalina. Para o PET, ΔH_f^* é igual a 140 J/g (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013b).

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 5})$$

4.6 Ensaios de reometria oscilatória

Ensaios de reometria oscilatória foram realizados para avaliar o papel do teor de OG no comportamento reológico dos nanocompósitos de PET/OG (a fundamentação teórica detalhada sobre a reometria oscilatória encontra-se no Apêndice I). Para esses ensaios, foi utilizado um

reômetro do tipo placas paralelas modelo Physica MCR 101 da Anton Paar com uma distância de 1 mm entre as placas e uma faixa de frequência de varredura de 0,1 a 100 rad/s, conforme sugerido na literatura para nanocompósitos de PET (GAONKAR; MURUDKAR; DESHPANDE, 2018). O ensaio foi conduzido no modo tensão controlada (CS) e a amplitude de tensão de cisalhamento escolhida para o ensaio foi de 200 Pa. Antes dos ensaios reométricos, as amostras foram desumidificadas em estufa a 200 °C por 1 h a fim de evitar degradação hidrolítica do polímero fundido. As amostras peletizadas no estado sólido foram posicionadas entre as placas do reômetro e equilibradas termicamente a 260 °C por 5 min para eliminar o histórico térmico do material e permitir a completa fusão dos *pellets*, promovendo a remoção dos espaços vazios e garantindo, assim, a qualidade dos dados obtidos (CUSANO *et al.*, 2023). Foram obtidos, em cada ensaio, vinte e quatro pontos experimentais com seus respectivos valores de módulos elástico (G'), viscoso (G''), complexo (G^*) e viscosidade complexa (η^*).

Essas condições de cisalhamento adotadas para as varreduras de frequência dos ensaios de reometria oscilatória com os nanocompósitos de PET/OG no estado fundido caracterizam um cisalhamento moderado a alto (0,1 a 100 rad/s, ou 0,1 a 100 s⁻¹, conforme a relação de Cox-Merz) – estando fora, portanto, da região viscoelástica linear. Essa escolha foi feita com o intuito de simular o papel do OG como um modificador de fluxo do PET fundido em situações mais próximas às encontradas no processamento industrial, em que as taxas de cisalhamento costumam ser altas, em muitos casos superiores a 100 s⁻¹ (PINTO *et al.*, 2020a). Cada amostra foi submetida a um ensaio de reometria oscilatória.

4.7 Determinação das propriedades mecânicas por indentação instrumentada

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PET/OG (dureza, módulo de elasticidade, recuperação elástica e trabalho plástico) foram determinadas por ensaios de indentação instrumentada, cuja fundamentação teórica se encontra detalhada no Apêndice II. Esses ensaios foram realizados com o nanoindentador NHT³ da Anton Paar, utilizando um indentador de diamante de Berkovich. Em se tratando de materiais poliméricos, que possuem comportamento viscoelástico, faz-se necessário trabalhar com taxas de deformação constantes em ensaios de nanoindentação a fim de evitar erros na determinação das propriedades mecânicas (HERBERT; OLIVER; PHARR, 2008; LUCAS *et al.*, 1996), razão pela qual os

ensaios de nanoindentação realizados nos nanocompósitos poliméricos de PET/OG foram realizados com taxa de deformação constante ($0,1 \text{ s}^{-1}$), com carga máxima de 10 mN. A carga máxima foi mantida por 60 s, e então realizou-se o descarregamento do indentador a 60 mN/min. Esse período de manutenção da carga é necessário para que haja tempo para o relaxamento das tensões acumuladas no polímero, de modo que a componente plástica na resposta do descarregamento seja minimizada, permitindo a obtenção do módulo de elasticidade com maior acuracidade (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2015). Os ensaios de análise dinâmico-mecânica com o nanoindentador foram realizados em três etapas: carregamento a $0,1 \text{ s}^{-1}$ até uma carga máxima de 10 mN, pausa de 60 s e descarregamento a 60 mN/min. Durante a pausa, a carga de 10 mN foi submetida, por 30 s, a uma oscilação com amplitude de 1 mN e frequência de 5 Hz (ANTON PAAR GMBH, 2025).

O processo de calibração do nanoindentador consiste na determinação da função matemática que correlaciona a área de contato do indentador com a profundidade de penetração, sendo necessário utilizar uma amostra de referência para a aquisição de dados de calibração (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2015). Essa calibração é feita realizando medições em um material com módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson conhecidos – no presente trabalho, a calibração foi realizada em uma amostra de sílica fundida. Para cada medição na rotina de calibração, a rigidez e a profundidade de contato são medidas e a área projetada é calculada de acordo com a Equação 15 (Apêndice II).

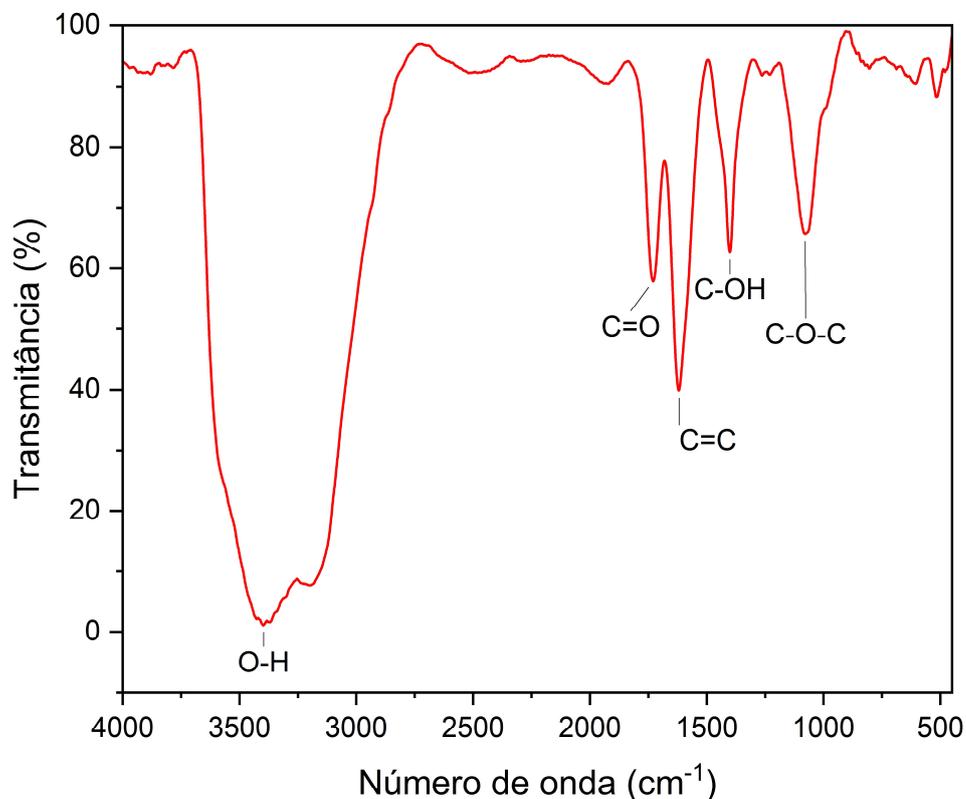
No presente trabalho, devido à complexidade de se determinar com precisão o coeficiente de Poisson das amostras peletizadas para o cálculo dos módulos de elasticidade, esse parâmetro foi estabelecido como constante e igual a 0,4 para todas as amostras, valor típico encontrado na literatura para o PET e seus compósitos (JEON; YUN; KANG, 2022). A escolha de um valor aproximado para o coeficiente de Poisson das amostras ensaiadas por nanoindentação encontra respaldo na literatura, posto que variações nesse coeficiente geram erros relativamente pequenos no cálculo do módulo de elasticidade (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010). Foram realizadas cinco medições em pontos diferentes de cada amostra para as duas modalidades de ensaios de nanoindentação (convencional e oscilatória). Todos os ensaios de nanoindentação nas amostras analisadas foram conduzidos à temperatura ambiente.

Capítulo 5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização do OG

O espectro no infravermelho para a amostra do OG sintetizado pelo método modificado de Hummers-Offeman encontra-se ilustrado na Figura 20. O pico mais largo do espectro situa-se no número de onda de 3.395 cm^{-1} e está associado ao grupo hidroxila da água intercalada residual ligada quimicamente às camadas grafíticas (GUERRERO-CONTRERAS; CABALLERO-BRIONES, 2015). Esse pico não é de interesse na caracterização do OG, pois não faz parte da estrutura química intrínseca desse nanomaterial. Com base nos números de onda onde se encontram os picos de absorção no terço direito do espectro de infravermelho (abaixo de 1.800 cm^{-1}), é possível identificar os seguintes grupos funcionais: epóxido (C-O-C, 1.077 cm^{-1}), hidroxila (C-O-H, 1.401 cm^{-1} , banda de absorção referente ao modo de dobramento), carbonila (C=O, 1.732 cm^{-1}), presente na periferia das folhas de OG, bem como as ligações conjugadas C=C existentes na estrutura corrugada do plano basal do óxido de grafite (1.618 cm^{-1}), conforme reportado por Guerrero-Contreras e Caballero-Briones (2015).

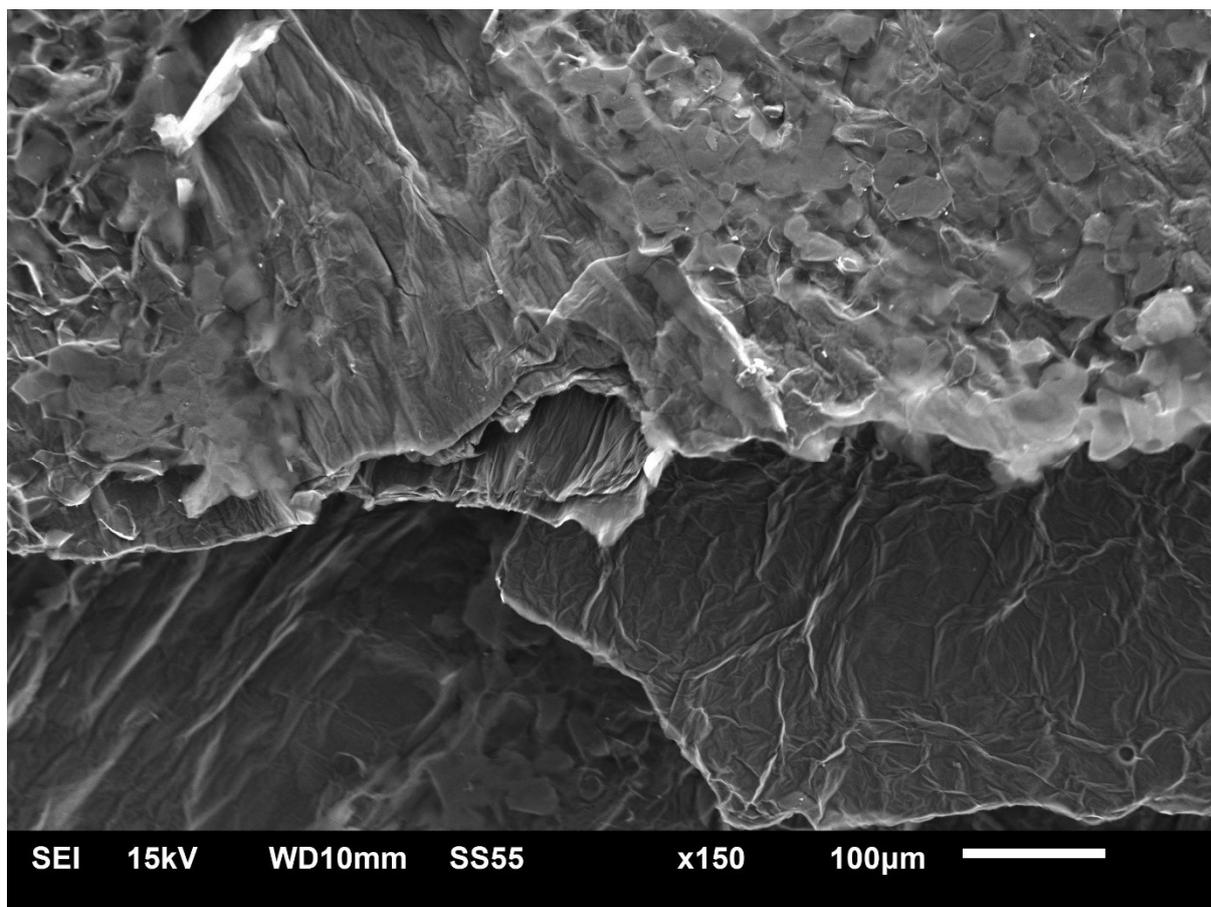
Figura 20 – Espectro no infravermelho do OG obtido pelo método de Hummers modificado.



Fonte: Próprio autor.

A morfologia do OG é caracterizada por folhas corrugadas com bordas irregulares, e é possível visualizar essas características nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 21). Conforme reportado por Aslam, Kalyar e Raza (2016), as dobras e os defeitos na superfície das camadas de OG são consequência da presença de grandes quantidades de grupos funcionais oxigenados, como epóxidos, hidroxilas, carbonilas e carboxilas. A incorporação desses grupos funcionais à estrutura do grafite é responsável por aumentar o espaçamento entre as camadas e resulta em um material hidrofílico que permanece estável em suspensão aquosa após banho ultrassônico (SUHAIMIN *et al.*, 2021).

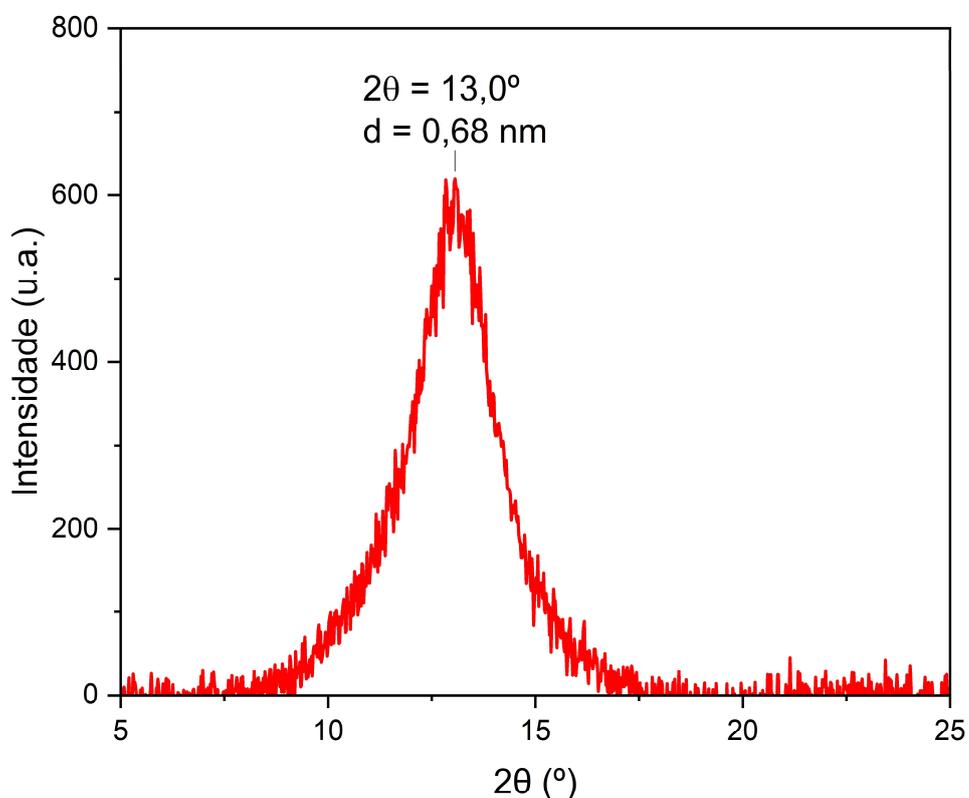
Figura 21 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra de OG.



Fonte: Próprio autor.

O difratograma de raios X da amostra de OG consta no gráfico da Figura 22 e coincide com o padrão de difração do OG encontrado na literatura (ASLAM; KALYAR; RAZA, 2016), apresentando um pico de intensidade em 13° , que está associado ao plano de reflexão (001). O espaçamento entre as camadas de OG, determinado pela lei de Bragg, corresponde a 0,68 nm. Esse valor indica que a conversão de grafite em OG foi bem-sucedida, pois a distância média entre as camadas do grafite, da ordem de 0,33 nm (URADE; LAHIRI; SURESH, 2023), aumentou para um valor que está na faixa de espaçamento característica do OG, que varia entre 0,60 e 1,20 nm (BUCHSTEINER; LERF; PIEPER, 2006).

Figura 22 – Difratoograma de raios X do OG com pico de intensidade no ângulo de 13°.



Fonte: Próprio autor.

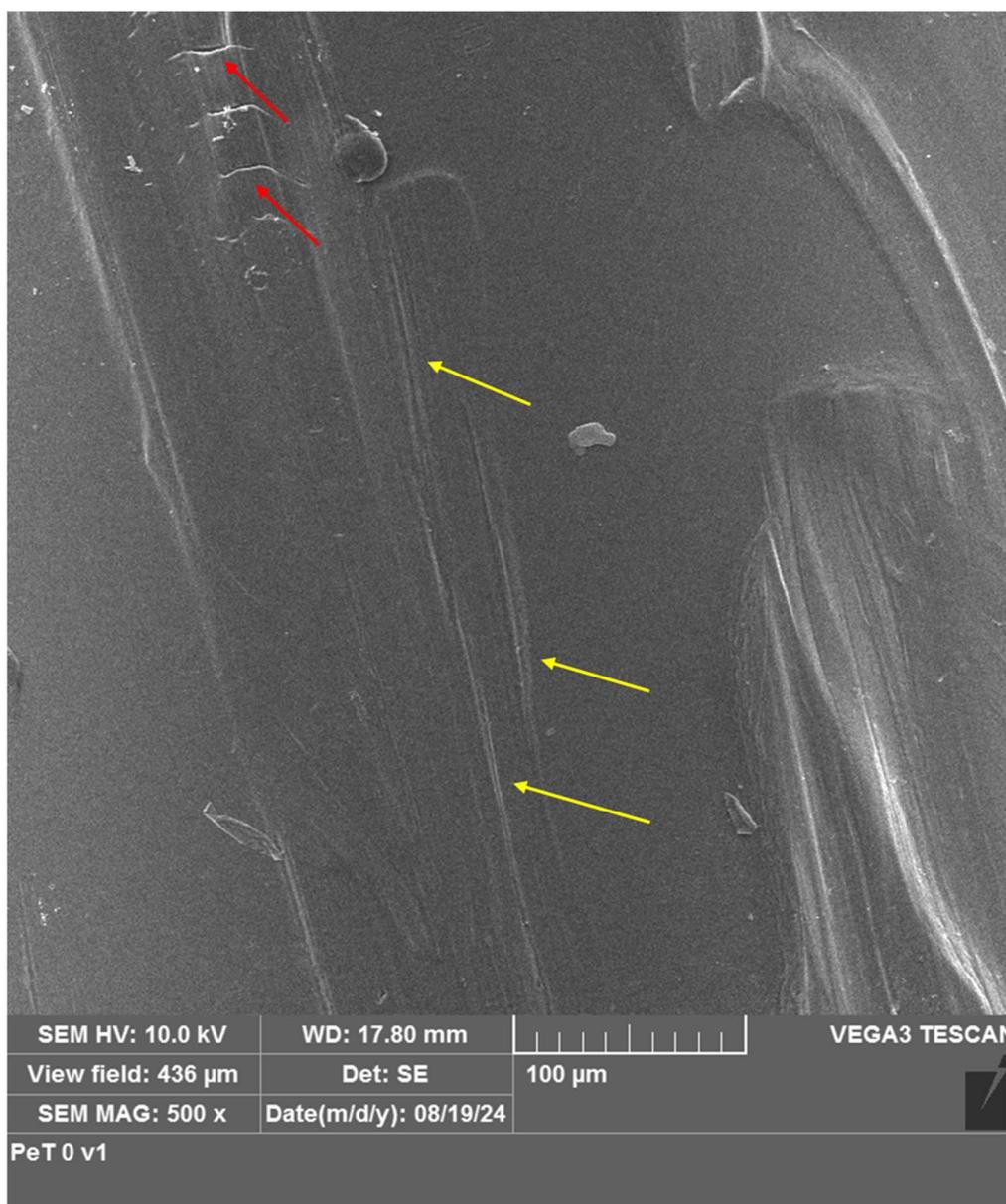
5.2 Morfologia dos nanocompósitos

Na produção de nanocompósitos poliméricos, é de fundamental importância que os nanomateriais incorporados ao polímero estejam adequadamente dispersos na matriz, e poucos trabalhos obtiveram sucesso em promover uma boa dispersão do OG na matriz polimérica do PET (XING *et al.*, 2018). Além disso, a solubilidade do OG em solventes orgânicos, como o óleo de colza utilizado no presente trabalho, é menor do que sua solubilidade em água devido à preponderância de grupos funcionais hidrofílicos em relação aos grupos apolares na estrutura do OG (LIU *et al.*, 2011). Entretanto, em função da necessidade de se evitar a hidrólise do PET durante seu processamento acima da T_m , a transferência do OG obtido em solução aquosa para o solvente orgânico foi imperativa. Contudo, conforme reportado na literatura por Paredes *et*

al. (2008), a baixa solubilidade do OG em soluções orgânicas pode ser contornada com a adoção da técnica de esfoliação ultrassônica do OG em solução oleosa, que promove estabilidade de longo prazo para a suspensão do OG a despeito da baixa afinidade físico-química entre o OG e solventes fracamente polares.

Na Figura 23 é mostrada a micrografia eletrônica de varredura da amostra de PET puro (P0OG) processada na extrusora. Nessa imagem, são observadas marcas de fluxo paralelas (setas amarelas) geradas pelo cisalhamento na direção de plastificação na extrusora, bem como algumas rachaduras/microtrincas provocadas pelo processo de peletização do extrudado (setas vermelhas).

Figura 23 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície do PET puro processado na extrusora dupla-rosca. Setas amarelas indicam as marcas de fluxo provocadas pelo cisalhamento na extrusora e as setas vermelhas apontam para microtrincas surgidas na peletização mecânica do extrudado.



Fonte: Próprio autor.

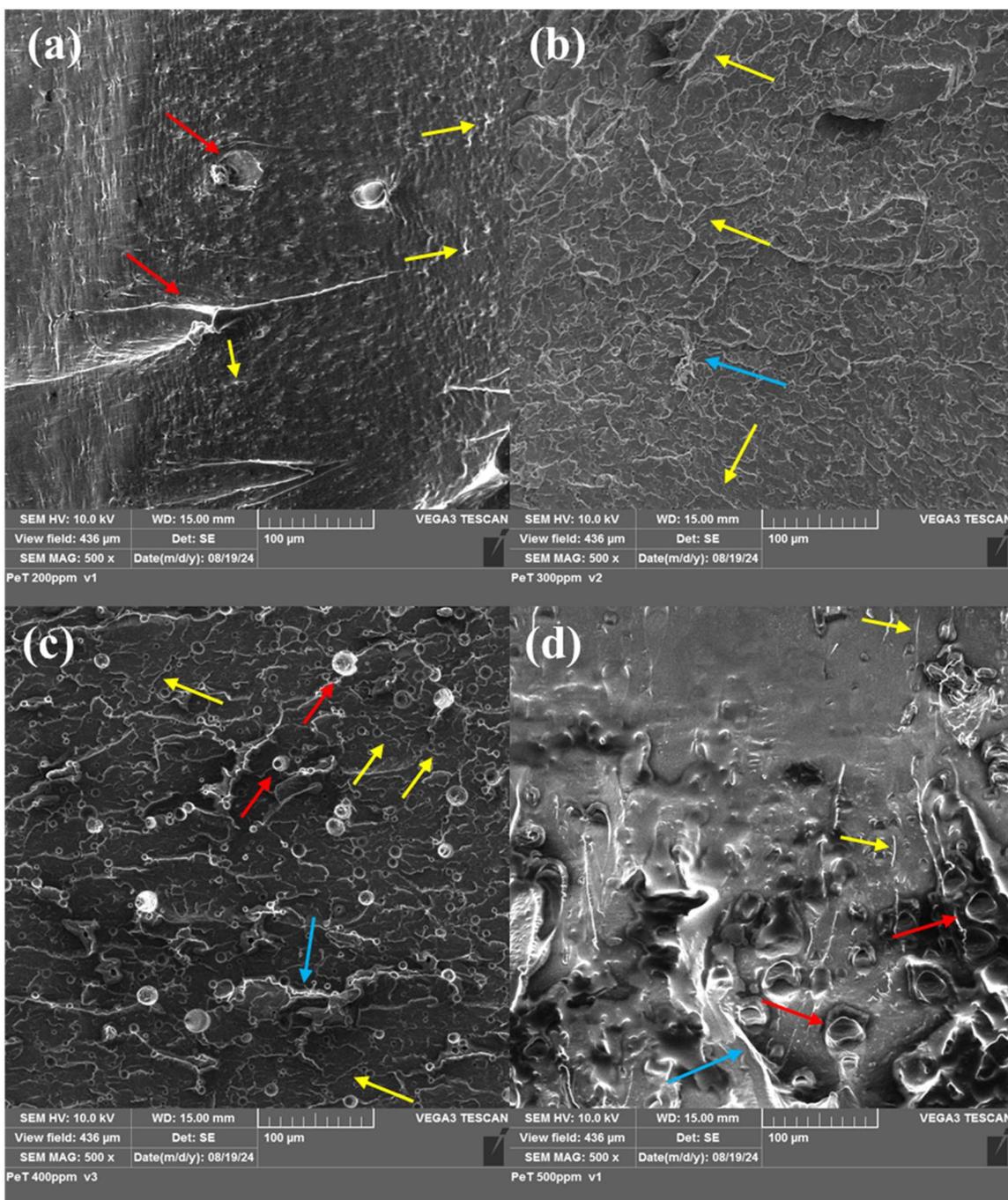
As amostras de nanocompósitos de PET/OG, por sua vez, possuem características morfológicas distintas das do PET puro em decorrência da presença do nanomaterial disperso na matriz polimérica. Na Figura 24 a) – d), é possível observar a evolução da morfologia do material à medida em que se aumenta o teor de OG disperso na matriz: a superfície do

nanocompósito adquire uma textura progressivamente mais rugosa em comparação com a do PET puro, sendo possível observar alterações morfológicas decorrentes da presença do OG na forma de pequenas placas intercaladas (setas amarelas), que se apresentam particularmente bem dispersas na amostra P400OG, como mostrado na Figura 24 c) – embora outras análises microscópicas, como a microscopia eletrônica de transmissão, sejam necessárias para confirmar a dispersão do OG na matriz polimérica, posto que a resolução obtida por MEV é relativamente baixa.

À diferença das marcas de fluxo visíveis na micrografia do PET puro – Figura 23 –, as inclusões de OG na matriz polimérica encontram-se aleatoriamente orientadas, consequência da pré-mistura manual realizada entre a solução oleosa e os grãos de PET antes da extrusão. Conforme reportado por Shabafrooz *et al.* (2018), uma consequência da inserção de OG nos nanocompósitos é o aumento da fragilidade do material, já que as rachaduras e vazios (setas vermelhas) provocadas pela peletização mecânica das amostras tornam-se mais abundantes com o aumento do teor de OG, exibindo maior intensidade na amostra P500OG, como mostrado na Figura 24 d).

Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de nanocompósitos de PET/OG com diferentes teores de OG: a) 200 ppm, b) 300 ppm, c) 400 ppm, d) 500 ppm.

Setas amarelas indicam as folhas de OG dispersas aleatoriamente na matriz, setas azuis indicam aglomerados maiores de OG e setas vermelhas indicam rachaduras e vazios provocados pela peletização mecânica do extrudado após resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

É possível perceber, também, a existência de alguns aglomerados de OG (setas azuis), que evidenciam oportunidades de melhoria na esfoliação e dispersão da nanocarga na matriz polimérica. Para contornar a dificuldade de dispersão do OG na matriz do PET, alguns autores optaram por lançar mão da técnica de funcionalização química do OG com reagentes como brometo de alquila no intuito de melhorar a compatibilidade físico-química entre as folhas de OG e as cadeias moleculares do PET (SHIM *et al.*, 2012). Nesse trabalho, foram desenvolvidos nanocompósitos de PET com OG e PET com OG funcionalizado através do método de mistura por solução, sendo observado que, na amostra de referência de PET com OG, as folhas do nanomaterial se apresentaram enroladas sobre si próprias, formando padrões circulares, de modo a minimizar a área de contato com a matriz de PET, enquanto as camadas de OG funcionalizado permaneceram na forma esfoliada, de maneira semelhante à observada nas micrografias da Figura 24 a) – d). Os autores concluem que isso se deve à imiscibilidade do OG com o PET, em contraste com a boa afinidade físico-química do OG funcionalizado com o polímero. Entretanto, ao utilizar outra metodologia de produção de nanocompósitos poliméricos, mais especificamente o método de mistura por fusão em extrusora dupla-rosca corrotante sob alto cisalhamento, foi possível obter, no presente trabalho, nanocompósitos de PET com OG com indicativo de boa esfoliação e homogeneidade de dispersão do nanomaterial na matriz polimérica, feito que muitos trabalhos lograram apenas com o OG funcionalizado quimicamente (SHIM *et al.*, 2012; DAN *et al.*, 2024).

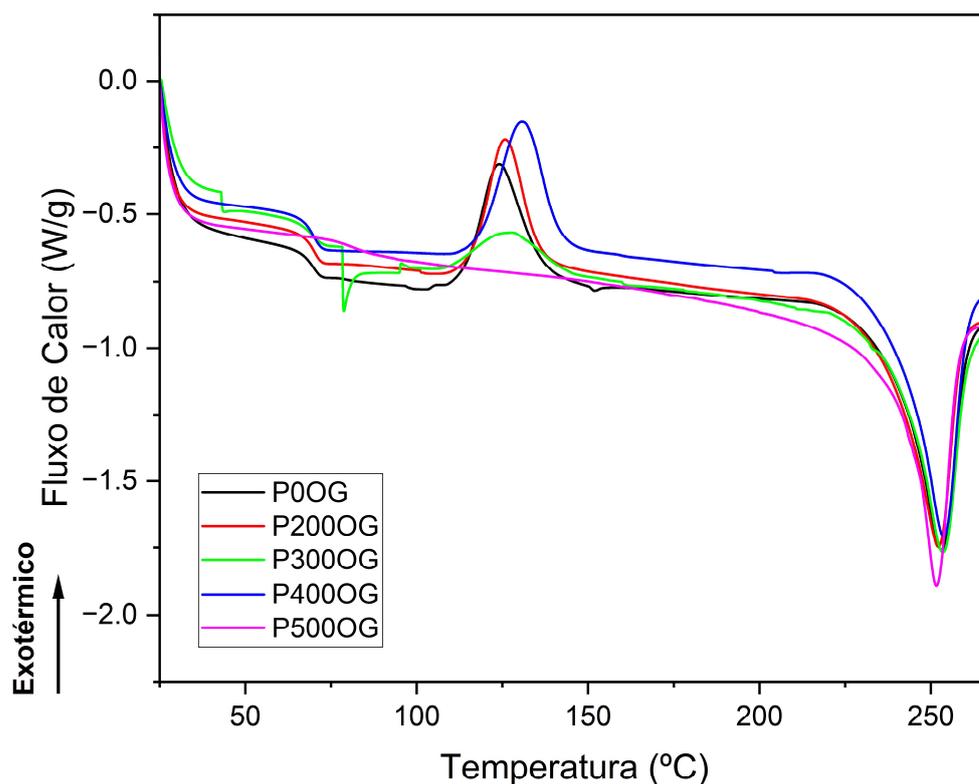
5.3 Comportamento térmico

Os dados de fluxo de calor (W/g) *versus* temperatura (°C) obtidos em cada uma das três etapas do primeiro ensaio de DSC foram coletados a partir do *software* do equipamento (Universal V4.5A TA Instruments) e utilizados na construção dos gráficos das Figuras 25 a 27. Os valores das temperaturas associadas aos eventos térmicos (picos exotérmicos e endotérmicos nas curvas de DSC), bem como as respectivas entalpias de cada evento térmico também foram obtidas diretamente a partir do *software* do equipamento, o qual estava devidamente calibrado e parametrizado para ensaios com PET.

Na Figura 25 são mostradas as curvas de DSC com os dados do primeiro ciclo de aquecimento, no qual as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 270 °C e posteriormente mantidas nessa temperatura por 5 min a fim de destruir o histórico térmico

progresso (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013a). A etapa de tratamento isotérmico não consta nos gráficos para concisão das informações apresentadas.

Figura 25 – Curvas de DSC da primeira etapa de aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

Nesse primeiro aquecimento, apenas a amostra P00OG (linha magenta) não apresenta transições térmicas antes da fusão. A amostra P200OG (linha vermelha) apresentou uma leve variação endotérmica em uma temperatura próxima a 70 °C, mas a magnitude desta oscilação não foi grande o suficiente para que o *software* do DSC registrasse um evento térmico a ela associado. A partir da amostra P300OG, todas as formulações apresentam uma transição bem definida na faixa de temperaturas de 70 a 80 °C, com uma correspondente variação endotérmica. Segundo Ehrenstein, Riedel e Trawiel (2004), a absorção de energia nesse processo endotérmico está associada ao fenômeno da transição vítrea, em que ocorre o relaxamento das

tensões acumuladas na fase amorfa do polímero, na qual as cadeias poliméricas encontram-se impedidas de se movimentar livremente. A faixa de temperaturas onde ocorre esse evento térmico (70 °C – 80 °C) é, de fato, a zona de transição vítrea para o PET (M&G, 2009).

A Tabela 5 lista os valores da temperatura de transição vítrea do primeiro ciclo (T_{g1} , onde o subscrito 1 representa a primeira etapa de aquecimento), variável que está associada ao histórico de processamento de cada amostra, pois a destruição da história térmica só ocorre ao final do primeiro ciclo com o tratamento isotérmico a 270 °C. Conforme mencionado anteriormente, esses dados apontam para a inexistência de uma transição vítrea clara nas amostras P0OG e P200OG, o que é uma evidência indireta de que o grau de cristalinidade dessas amostras é mais elevado em comparação com as amostras com teor de OG acima de 200 ppm, pois isso indica a existência de uma fração amorfa rígida (RAF) na vizinhança de cristais poliméricos, limitando a mobilidade das cadeias poliméricas que a constituem (SARGSYAN *et al.*, 2007). Como as amostras foram produzidas sequencialmente e submetidas às mesmas condições de resfriamento à temperatura ambiente, essa observação é a primeira evidência do papel do OG como um nanomaterial que contribui para a redução do grau de cristalinidade do PET. Outra possibilidade para explicar a existência de uma RAF seria a própria presença das nanopartículas de OG, que poderiam limitar a mobilidade das cadeias poliméricas (LIMA *et al.*, 2020). Entretanto, não se observa tal fenômeno, pois T_{g1} reduz com o aumento do teor de OG entre as amostras P300OG e P400OG, permanecendo relativamente estável para a amostra P500OG, de forma que se atribui a inexistência da transição vítrea nas amostras P0OG e P200OG exclusivamente à maior fração cristalina desses materiais.

Tabela 5 – Temperaturas de transição vítrea no primeiro aquecimento para as amostras analisadas.

Amostra	T_{g1} (°C)
P0OG	-
P200OG	-
P300OG	78,3
P400OG	71,0
P500OG	72,0

Os dados da Tabela 5 indicam, ademais, que o fenômeno da transição vítrea no primeiro aquecimento, que se inicia a partir da amostra P300OG, é facilitado pelo aumento do teor de OG incorporado nos nanocompósitos. Isso é um indicativo de uma fase amorfa com maior mobilidade e, portanto, menos restringida pelos cristais poliméricos vizinhos, de forma que as amostras com teores mais elevados de OG possivelmente apresentam um grau de cristalinidade menor em comparação com a amostra P0OG e com as formulações com menores teores de OG.

Entretanto, para explicar a redução de T_{g1} com o aumento no teor de OG, é necessário entender que a nanocarga atua como uma impureza intersticial que se aloja entre as cadeias poliméricas, aumentando a distância entre elas e, conseqüentemente, reduzindo as forças de atração intermoleculares, provocando uma diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013a). Assim, quanto maior o teor de nanomaterial disperso na matriz polimérica, mais fracas são as forças intermoleculares entre as cadeias, o que explica a redução da T_{g1} . Conforme apontado por Jancar *et al.* (2010), reduções na temperatura de transição vítrea indicam a existência de interações de natureza repulsiva entre o nanomaterial e as cadeias poliméricas, o que faz com que o OG atue como uma espécie de lubrificante entre as macromoléculas de PET, fato que precisa ser comprovado através de ensaios reométricos, discutidos em detalhes nas próximas seções.

A partir da amostra P200OG, todas as amostras apresentam um pico exotérmico no aquecimento, o qual está associado ao fenômeno de cristalização a frio (LIMA *et al.*, 2021). Essa transição térmica também é caracterizada por uma temperatura de referência, denominada temperatura de cristalização a frio (T_{cc1}), cujos valores para as amostras de PET/OG estão listados na Tabela 6. De forma semelhante à T_{g1} , a temperatura T_{cc1} também está associada ao histórico de processamento, e a sua análise ajuda a extrair conclusões a respeito da contribuição do OG para a história térmica das amostras. O fato de não haver, por exemplo, um pico exotérmico associado à cristalização a frio na amostra P0OG indica que, nessa amostra, o PET já está cristalino, não havendo cristalização adicional no primeiro aquecimento. Contudo, todas as amostras dos nanocompósitos apresentam essa transição, indicativo de que ainda se fazia presente, nessas amostras, uma fase amorfa cristalizável.

A tendência apresentada pelos dados listados na Tabela 6 é de redução da T_{cc1} com o aumento do teor de OG, indicando que a presença do OG provoca antecipação do fenômeno de cristalização. Esse resultado evidencia que as nanopartículas de OG são responsáveis por reduzir a barreira termodinâmica da cristalização, tornando o fenômeno espontâneo em

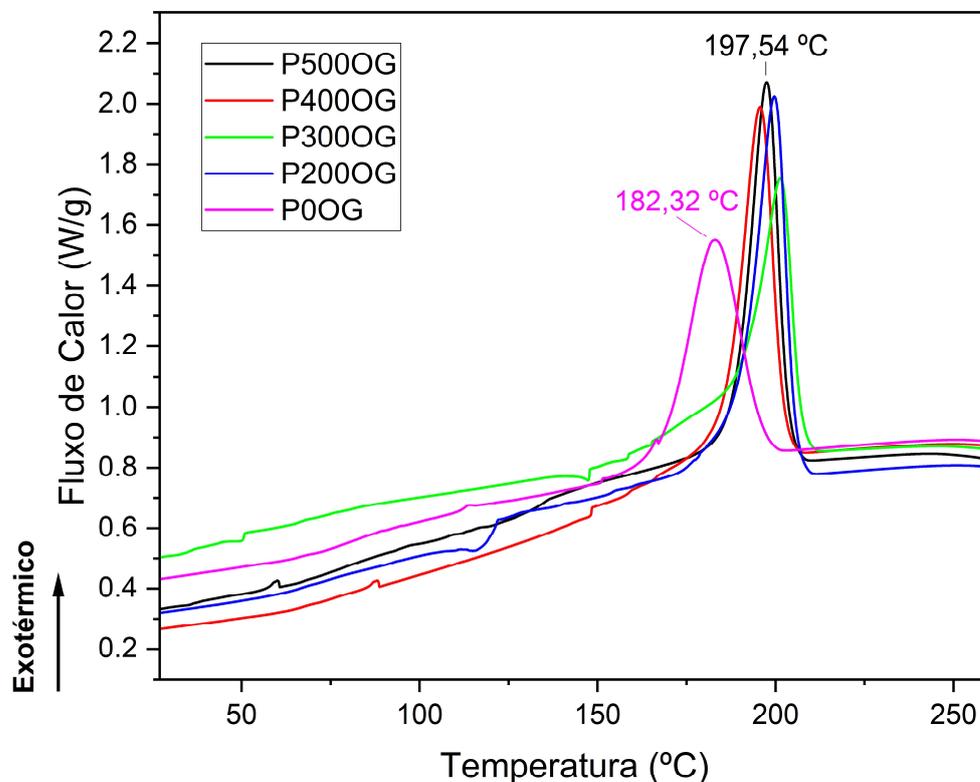
temperaturas mais baixas durante o aquecimento e atuando como sítios de nucleação dos cristais, comportamento comumente exibido por impurezas inseridas em matrizes poliméricas (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013a).

Tabela 6 – Temperaturas de cristalização a frio no primeiro aquecimento para as amostras analisadas.

Amostra	T_{cc1} (°C)
P0OG	-
P200OG	130,9
P300OG	128,4
P400OG	125,9
P500OG	124,0

Outra evidência que comprova a antecipação da cristalização do PET com o aumento do teor de OG na matriz pode ser obtida a partir da análise da temperatura de cristalização do fundido (T_c), que ocorre durante o resfriamento do polímero desde uma temperatura acima do seu ponto de fusão (T_m) até a temperatura ambiente. Essa etapa de resfriamento, por ser posterior ao tratamento isotérmico, já não mais carrega informações a respeito da história térmica das amostras, o que torna possível analisar o efeito isolado do papel do OG nos eventos térmicos estudados. Nas curvas de DSC da Figura 26, nota-se que a presença de OG nos nanocompósitos implica uma elevação do patamar energético no qual se formam os cristais poliméricos durante o resfriamento da massa fundida, como evidenciado pelo aumento de T_c entre a amostra P0OG (182,32 °C) e as amostras dos nanocompósitos, que se situam na faixa de 195 °C – 200 °C.

Figura 26 – Curvas de DSC da primeira etapa de resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

Impurezas adicionadas em matrizes poliméricas normalmente induzem uma redução do ponto de fusão cristalina devido à atividade termodinâmica que exercem na interface dos cristais (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013a), porém esse não foi o caso em se tratando dos nanocompósitos de PET/OG estudados no presente trabalho. A análise do segundo ciclo de aquecimento (subscrito 2) revela que não houve alterações significativas na T_{m2} em função da presença de OG nas concentrações estudadas no presente trabalho (até 500 ppm de OG), como indicado pelos dados da Tabela 7 e pelas curvas de DSC da Figura 27, resultado semelhante ao reportado por Alexiou *et al.* (2020) para nanocompósitos de PET e nanotubos de carbono. Esse resultado é considerado benéfico do ponto de vista da transformação industrial de termoplásticos, pois uma redução do ponto de fusão dificulta o processamento dos materiais poliméricos (MILEVA; TRANCHIDA; GAHLEITNER, 2018).

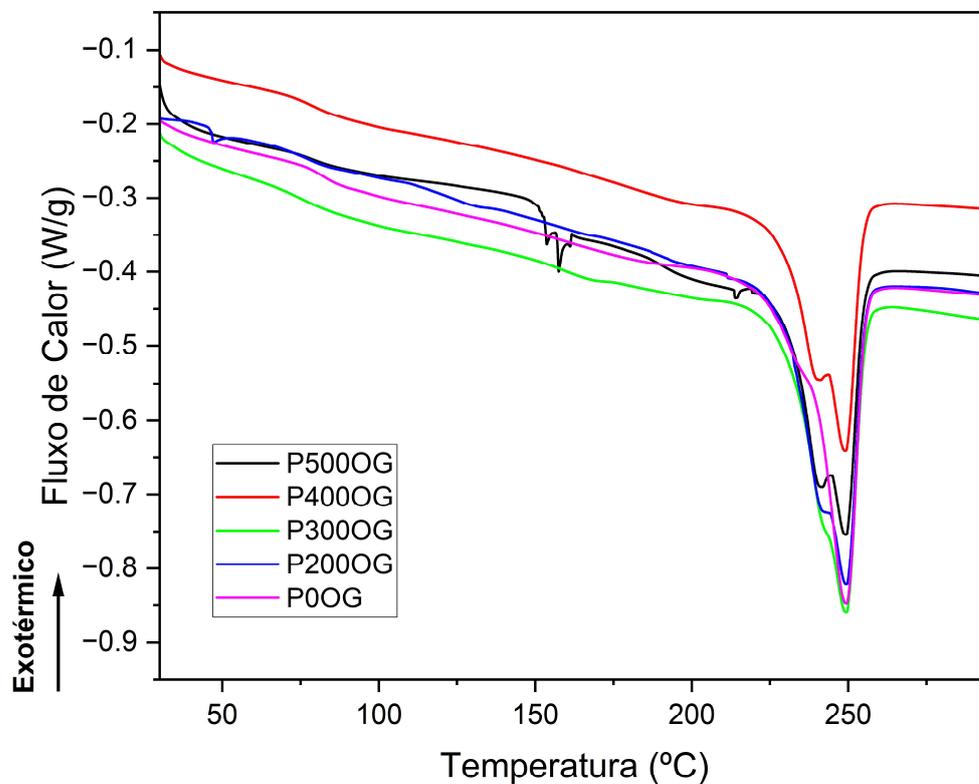
O efeito nucleante do OG na matriz de PET também é evidenciado pela redução do super-resfriamento ΔT , definido como a diferença entre T_{m2} e T_c (KONISHI; MIYAMOTO, 2024), cujos valores se encontram listados na Tabela 7. O aumento de T_c e a redução de ΔT significam que os cristais do polímero são estáveis a temperaturas mais elevadas e ocorrem mais cedo no resfriamento quando as nanopartículas de OG encontram-se presentes na matriz (ALEXIOU *et al.*, 2020; JAFARI *et al.*, 2019).

Tabela 7 – Temperatura de cristalização do fundido, temperatura de fusão cristalina e super-resfriamento das amostras analisadas.

Amostra	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	ΔT (°C)
P0OG	182,3	249,3	67,0
P200OG	199,7	249,3	49,6
P300OG	201,2	249,3	48,1
P400OG	195,7	249,2	53,5
P500OG	197,5	249,4	51,9

É digno de nota que nenhuma das curvas de DSC do segundo aquecimento (Figura 27) apresenta transições térmicas associadas à transição vítrea e cristalização a frio. Isso significa que a resina PET copolímero utilizada no presente estudo atingiu um patamar limite de grau de cristalinidade após o resfriamento a 20 °C/min com e sem a presença de OG, de modo que não foi possível avaliar o efeito do nanomaterial no comportamento térmico do PET com os dados do segundo aquecimento.

Figura 27 – Curvas de DSC da segunda etapa de aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

Em posse das entalpias de fusão calculadas pelo *software* do equipamento de DSC para o segundo ciclo de aquecimento, pode-se estimar o grau de cristalinidade das amostras estudadas no presente trabalho pela Equação 5. Na Tabela 8 estão listadas as entalpias de fusão e grau de cristalinidade para cada uma das amostras analisadas.

Tabela 8 – Entalpias de fusão e grau de cristalinidade das amostras.

Amostra	ΔH_f (J/g)	X_c
P0OG	38,2	27,3%
P200OG	40,0	28,6%
P300OG	39,8	28,4%
P400OG	31,8	22,7%
P500OG	33,8	24,1%

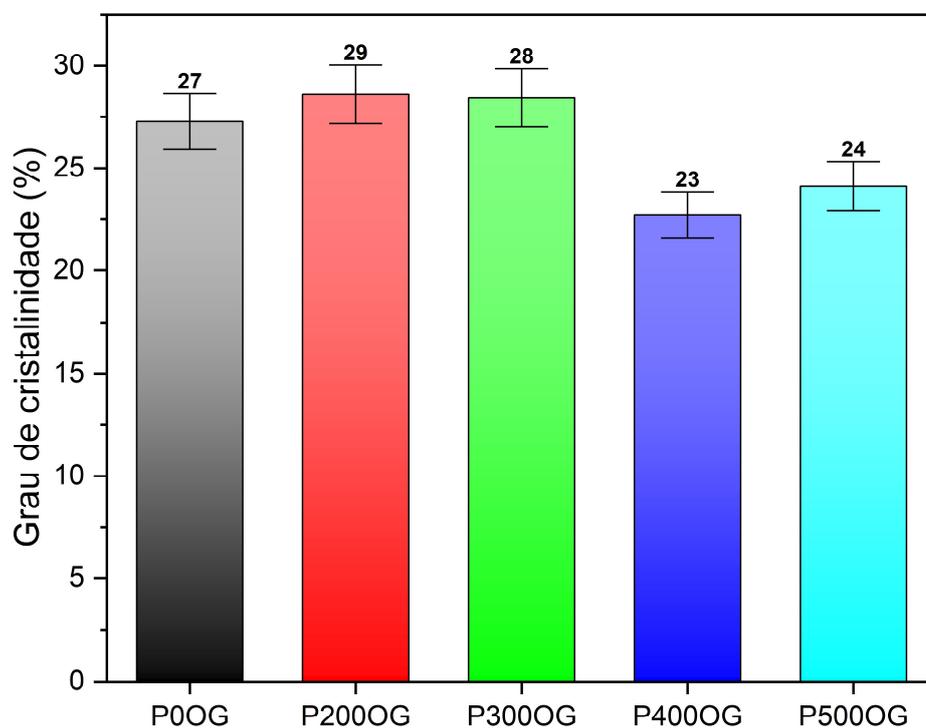
De acordo com um estudo de reprodutibilidade de ensaios de DSC conduzido por Wellen *et al.* (2013), em que os pesquisadores estudaram o comportamento do poliéster poli-hidroxibutirato (PHB) através de vinte e quatro experimentos de DSC com diferentes rampas de aquecimento, a variabilidade das temperaturas de transição obtidas por calorimetria de varredura é pouco significativa, da ordem de $\pm 0,5$ °C, porém a dispersão dos dados de grau de cristalinidade obtidos por essa técnica não pode ser desprezada, pois os erros são da ordem de 10%. Dessa forma, os dados da Tabela 8 foram plotados no gráfico da Figura 28 considerando-se essa variabilidade intrínseca associada aos erros do equipamento.

Levando em consideração a variabilidade inerente à técnica de DSC na determinação do grau de cristalinidade de polímeros, pode-se afirmar, a partir dos valores de X_c mostrados na Figura 28, associados à já mencionada margem de erro de 10%, que há uma redução no grau de cristalinidade dos nanocompósitos de PET/OG em teores mais elevados do nanomaterial, especificamente quando o teor de OG é maior que 400 ppm. Essa conclusão está em consonância com a análise da transição vítrea das amostras recém produzidas na extrusora, como discutido anteriormente nesta mesma seção. A redução do grau de cristalinidade pode ser explicada pelo fato de que as nanopartículas de OG na matriz polimérica, a despeito de agirem como potenciais sítios de nucleação de cristais, criam dificuldades para que as cadeias moleculares do PET se organizem no arranjo regular necessário para o crescimento dos cristalitos quando o teor de OG é elevado – em um fenômeno semelhante ao reportado por Canevarolo Júnior (2013a) a respeito da dificuldade de empacotamento das cadeias em polímeros com grupos laterais volumosos. Xiang, Li e Ye (2019) sinalizam que, embora os derivados do grafeno facilitem o fenômeno da nucleação cristalina em polímeros, eles elevam a barreira termodinâmica para crescimento dos cristais poliméricos, razão pela qual

nanocompósitos poliméricos com maiores teores de nanomaterial disperso na matriz apresentam uma maior população de cristais de dimensões reduzidas.

Conforme pode ser observado na Figura 28, os graus de cristalinidade das amostras P0OG, P200OG e P300OG são aproximadamente os mesmos. Existem duas possibilidades para interpretar esse resultado: (1) houve ligeiras variações no grau de cristalinidade de acordo com o teor de OG até a amostra P300OG, mas essas variações são pequenas o suficiente para não serem registradas devido ao erro intrínseco do método, ou (2) o teor de OG (< 300 ppm) é insuficiente para provocar alterações significativas no fenômeno da cristalização do PET, possibilidade que precisaria ser verificada em estudos da cinética de cristalização.

Figura 28 – Grau de cristalinidade das amostras considerando 10% de variabilidade nos dados obtidos por DSC, conforme indicado por Wellen *et al.* (2013).



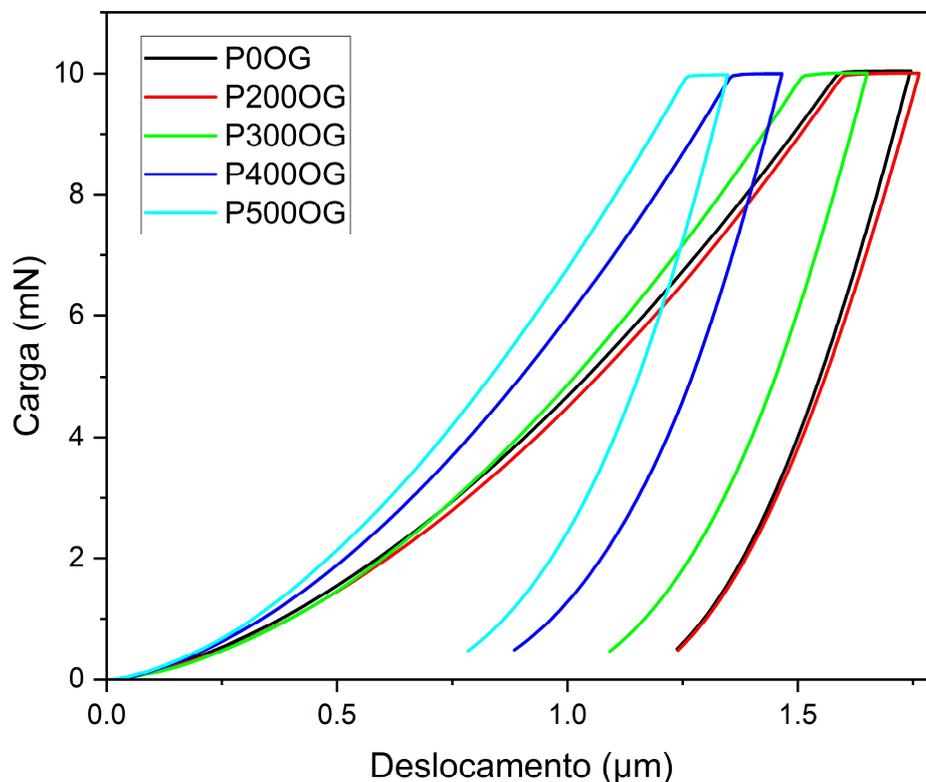
Fonte: Próprio autor.

5.4 Propriedades mecânicas

Cada uma das amostras dos nanocompósitos de PET/OG foi submetida a mais de um ensaio de nanoindentação – cinco medidas para cada amostra – com a finalidade de se obter médias e registrar a variabilidade espacial das propriedades mecânicas. Assim, foram obtidas curvas médias de carregamento e descarregamento por nanoindentação, que estão apresentadas no gráfico da Figura 29. Como pode ser observado a partir da análise dessas curvas, as profundidades máximas de indentação para todas as amostras de PET/OG são maiores que 1 μm (ou 1.000 nm), razão pela qual se pode desprezar o efeito de tamanho da indentação, que para nanocompósitos poliméricos com derivados do grafeno ocorre quando a indentação máxima é menor que 200 nm, e assumir que as propriedades mecânicas calculadas refletem não as condições associadas aos fenômenos de borda/superfície, mas sim as características reais do material compósito (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2015).

Como a carga máxima impressa pelo nanoindentador em todas as amostras foi igual (10 mN), a profundidade máxima da indentação é uma medida direta da resistência oferecida pelo material à deformação: quanto mais resistente a amostra, menor é a profundidade máxima de penetração do indentador. Analisando as penetrações máximas do indentador de acordo com o teor de OG nas amostras, pode-se constatar que as propriedades mecânicas do nanocompósito são diretamente dependentes do teor de OG, já que a penetração máxima diminui com o aumento no teor de OG. A única exceção a essa regra é a amostra P200OG, que possui um comportamento muito semelhante à amostra P0OG, o que indica que essa concentração de OG é insuficiente para promover aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito.

Figura 29 – Curvas de nanoindentação das amostras estudadas.

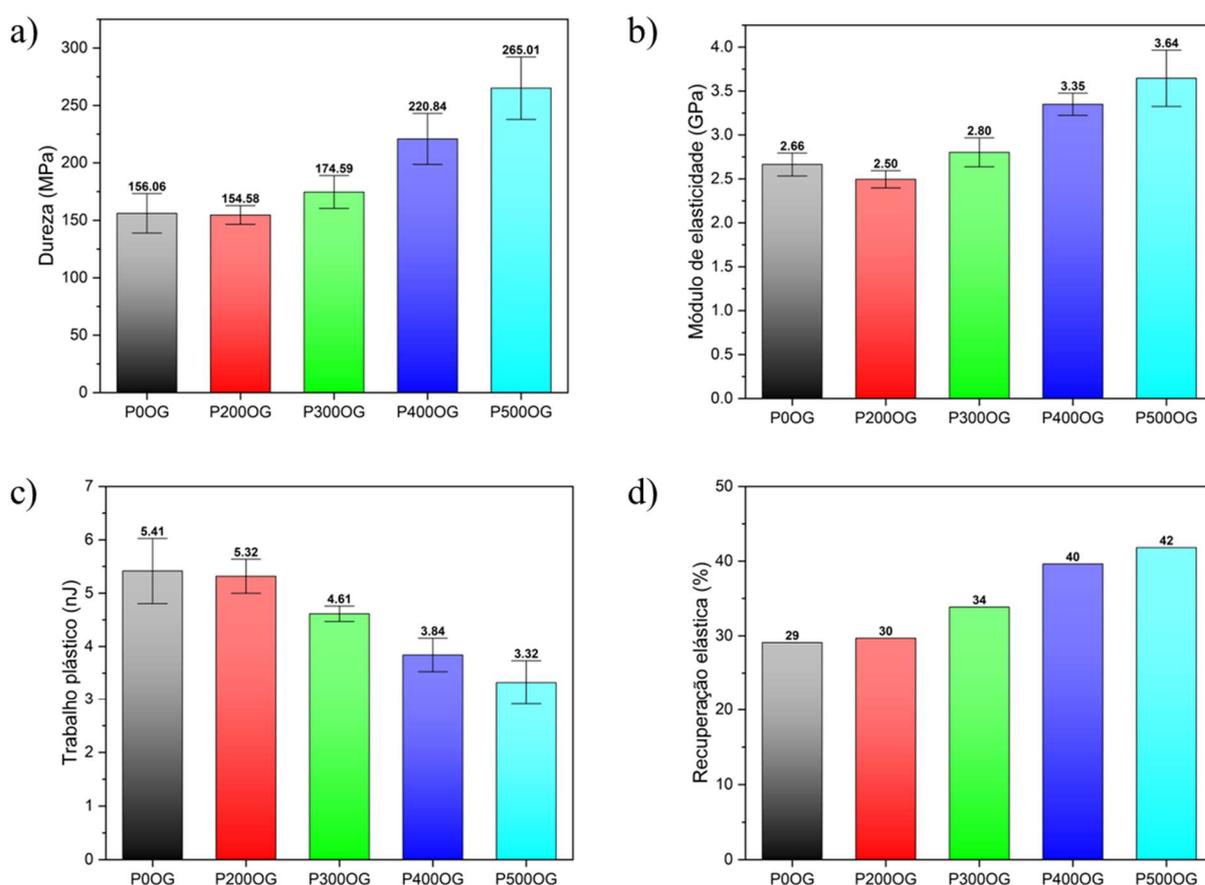


Fonte: Próprio autor.

Essa semelhança entre o comportamento mecânico das amostras P0OG e P200OG também pode ser constatada ao se comparar os gráficos da Figura 30 a) – b), que mostram os valores das propriedades mecânicas (dureza, módulo de elasticidade, trabalho plástico e recuperação elástica) dos nanocompósitos de PET/OG em função do teor de OG presente em cada amostra, com barras de erro associadas a um intervalo de confiança de 95% entre as diferentes medições realizadas em cada amostra. As médias da dureza e do módulo de elasticidade da amostra P0OG são marginalmente maiores que as da amostra P200OG, embora haja alguma superposição desses valores devido à variabilidade dos resultados encontrados. Já para as amostras com teor de OG acima de 200 ppm, tanto a dureza quanto o módulo de elasticidade aumentam conforme aumenta o teor de OG, o que indica que o nanomaterial atua

como uma carga de reforço no compósito, elevando sua resistência a deformações mecânicas (WAN; CHEN, 2012).

Figura 30 – Propriedades mecânicas das amostras estudadas: a) Dureza; b) Módulo de elasticidade; c) Trabalho plástico e d) Recuperação elástica.



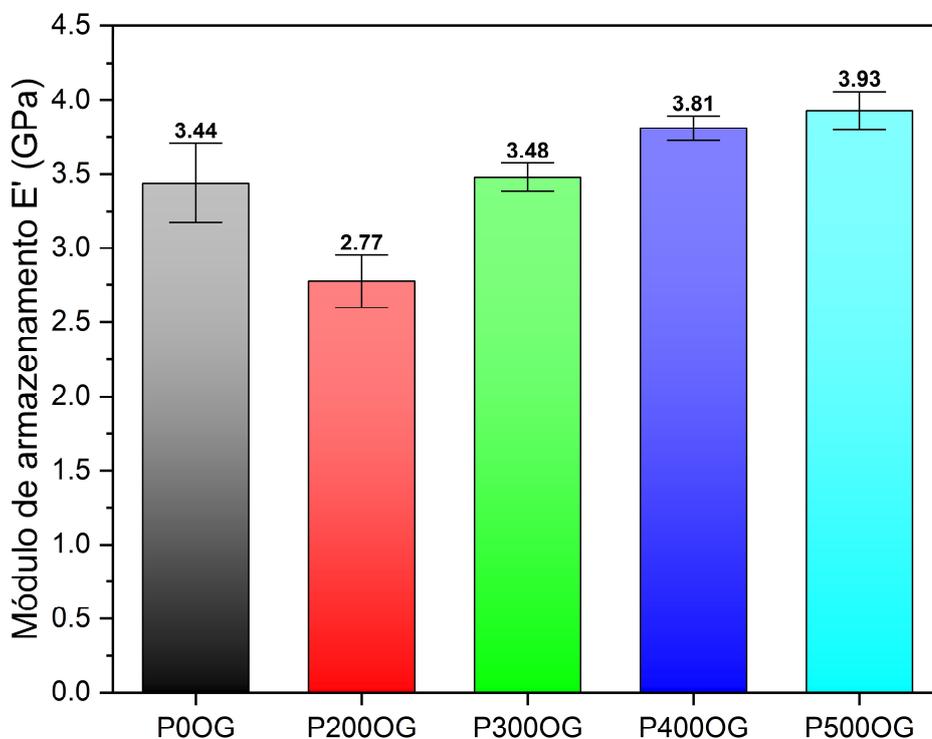
Fonte: Próprio autor.

Além disso, a natureza da resposta mecânica dos nanocompósitos torna-se mais elástica à medida em que se aumenta o teor de OG nos nanocompósitos, havendo uma redução do trabalho plástico e aumento da recuperação elástica, conforme mostrado na Figura 30 c) – d). Isso indica que o OG contribui para dissipar a energia mecânica de forma reversível, já que parte dessa sollicitação mecânica é transferida para as nanopartículas, que, diferentemente das

cadeias poliméricas, não possuem uma alta capacidade de absorver energia mecânica plasticamente, o que torna o nanocompósito mais rígido frente a esforços mecânicos (HAINSWORTH *et al.*, 1996).

Os módulos de armazenamento E' , obtidos a partir dos ensaios dinâmico-mecânicos de nanoindentação, estão mostrados na Figura 31 para cada amostra dos nanocompósitos de PET/OG. A tendência de redução do módulo E' entre as amostras P0OG e P200OG, seguida de aumento progressivo com o aumento no teor de OG das amostras P200OG a P500OG, confirma o comportamento mecânico dos nanocompósitos como evidenciado pelo padrão da dependência do módulo de elasticidade em função do teor de OG, mostrado na Figura 30 a). A redução dos módulos de elasticidade e armazenamento entre as amostras P0OG e P200OG indica que não houve melhoria nas propriedades mecânicas na amostra P200OG, fenômeno que se pode atribuir a uma má dispersão da nanocarga ou à concentração insuficiente de OG (PINTO *et al.*, 2020b). Já o aumento progressivo dos módulos observado entre as amostras de P300OG e P500OG evidencia que o nanomaterial, quando bem disperso na matriz polimérica, promove a formação de uma rede de reforço, otimizando as propriedades mecânicas do nanocompósito polimérico (WAN; CHEN, 2012). Nos ensaios dinâmico-mecânicos, também foram obtidos os valores dos módulos de perda E'' . Entretanto, como os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, as amostras se encontravam no estado sólido, e, por isso, os valores do módulo E'' foram significativamente menores que os dos módulos E' ($\tan \delta < 0,02$), já que o fenômeno do fluxo viscoso pode ser desprezado para efeitos práticos em amostras sólidas submetidas a solicitações mecânicas de curta duração. Por esse motivo, não será feita uma discussão a respeito do comportamento do módulo E'' para as amostras estudadas.

Figura 31 – Módulo de armazenamento dos nanocompósitos em função do teor de OG.



Fonte: Próprio autor.

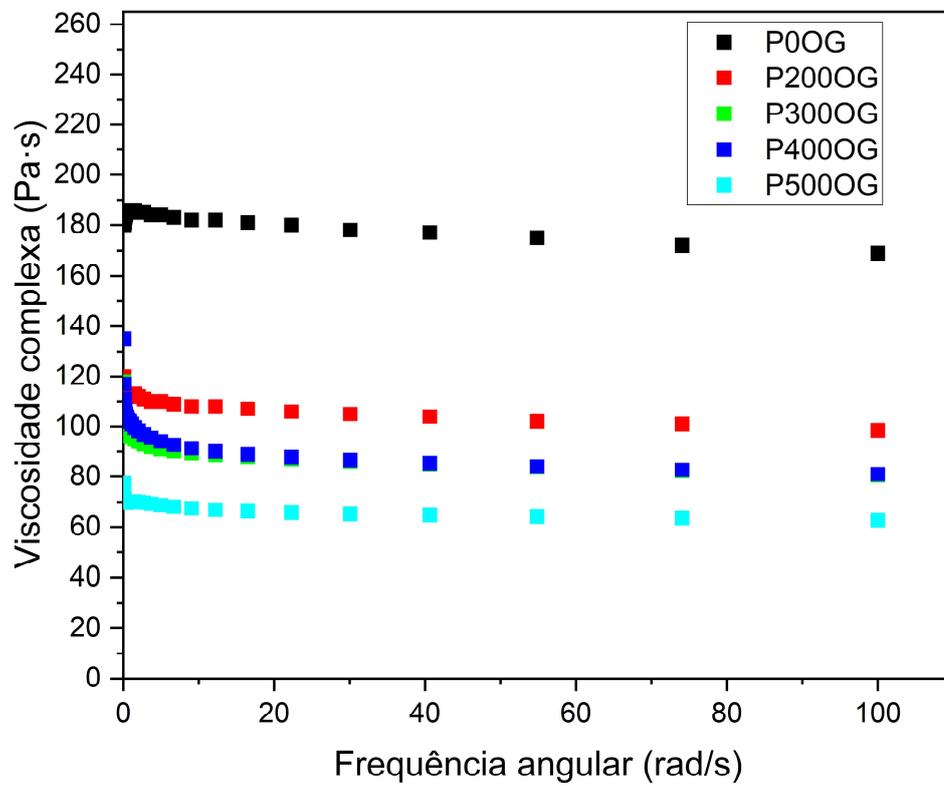
5.5 Propriedades reológicas

Os valores da viscosidade complexa dos nanocompósitos na faixa de frequência de 0,1 a 100 rad/s são mostrados na Figura 32. Essas curvas de fluxo evidenciam que o comportamento reológico das amostras, independentemente da presença de OG ou do seu teor na matriz polimérica, é apenas discretamente pseudoplástico, com uma redução na viscosidade complexa mais acentuada em menores frequências, seguida de uma relativa estabilização em maiores frequências de oscilação.

O fenômeno mais evidente e industrialmente promissor revelado pela análise do comportamento das curvas de fluxo das amostras no estado fundido é a expressiva redução da viscosidade complexa dos nanocompósitos com maiores teores de OG. Esse fato sugere que a

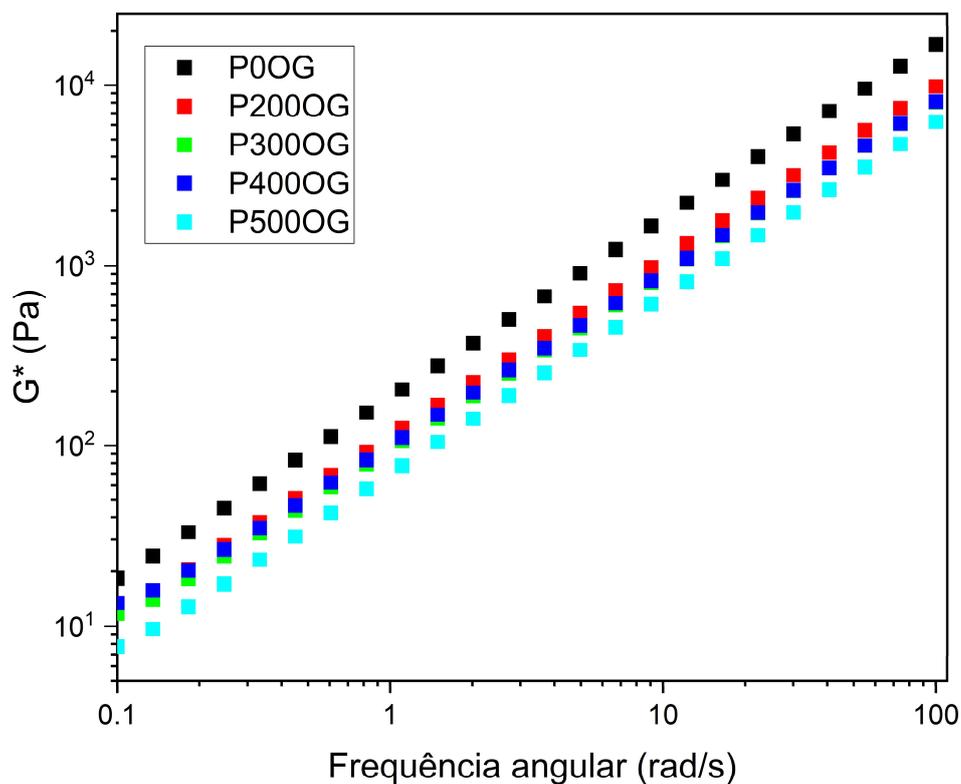
presença do OG em maiores concentrações torna o PET mais facilmente processável em equipamentos industriais sem que isso implique em uma redução da massa molecular média do polímero, situação que indicaria uma degradação e conseqüente perda de propriedades (mecânicas, de barreira etc.) do material (DHAMODHARAN *et al.*, 2024). Nota-se, também, que a tendência de redução da viscosidade complexa com o aumento do teor de OG não é observada em frequências de oscilação próximas a zero, o que indica que o fenômeno de redução da viscosidade do fundido se torna significativo apenas em condições de cisalhamento mais intenso. A mesma tendência de redução da resistência dos nanocompósitos ao cisalhamento em função do aumento do teor de OG pode ser prontamente verificada no gráfico do módulo complexo G^* *versus* frequência de oscilação, mostrado na Figura 33. Nesse gráfico, é possível constatar que o aumento do teor de OG promove uma redução do módulo complexo, especialmente em frequências de oscilação mais altas (acima de 10 rad/s). Outra observação relevante a ser feita sobre o comportamento reológico dos nanocompósitos é a semelhança da viscosidade e do módulo complexos das amostras P300OG e P400OG, que será discutida mais adiante.

Figura 32 – Viscosidade complexa das amostras obtida por meio de ensaios de reometria oscilatória.



Fonte: Próprio autor.

Figura 33 – Módulo complexo das amostras obtido por meio de ensaios de reometria oscilatória.



Fonte: Próprio autor.

A redução da viscosidade e módulo complexos dos nanocompósitos de PET com OG tem sido associada na literatura de reologia de nanocompósitos poliméricos a um efeito de lubrificação decorrente dos deslizamentos entre camadas de OG presentes na matriz (PINTO *et al.*, 2020a). Esse fenômeno ocorre quando as partículas de OG interagem entre si no seio do material fundido sob cisalhamento, de forma que ocorrem deslizamentos entre as partículas do próprio nanomaterial, o que aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas a elas adjacentes e facilita o fluxo do nanocompósito (FERREIRA; ANDRADE; FECHINE, 2019). Como resultado, a viscosidade e o módulo complexo diminuem, contribuindo para uma melhor processabilidade dos nanocompósitos, que podem ser transformados com mais facilidade em equipamentos de processamento industrial. Ferreira, Andrade e Fachine (2019) ainda salientam

que, quanto melhor a qualidade da dispersão do OG na matriz polimérica, menor é o efeito de lubrificação promovido pelo nanomaterial, pois o fenômeno responsável pela facilitação do fluxo do nanocompósito é a interação de deslizamento entre as próprias nanopartículas de OG, e não as interações entre o OG não funcionalizado e as cadeias poliméricas, que costumam ser de natureza repulsiva (JANCAR et al., 2010; SHIM *et al.*, 2012). Dessa forma, a semelhança de comportamento reológico entre as amostras P300OG e P400OG, como mostrado nos gráficos das Figuras 32 e 33, é um indicativo de que a amostra P400OG possui uma melhor dispersão de OG em comparação com as demais amostras, como observado qualitativamente nas micrografias eletrônicas de varredura dos nanocompósitos (Figura 24). Isso ocorre porque, mesmo possuindo mais nanopartículas de OG do que a amostra P300OG, a amostra P400OG possui o excedente de nanopartículas bem disperso o suficiente para que não haja um excesso de aglomerados de OG. Esse resultado está em consonância com resultados obtidos por Ferreira, Andrade e Fachine (2019) no estudo do comportamento reológico de nanocompósitos de variedades de polietileno aditivadas com grafite, óxido de grafite e OG multicamadas.

A melhoria simultânea nas propriedades mecânicas e a redução da viscosidade do fundido nos nanocompósitos de PET/OG produzidos sugerem que o óleo de colza utilizado como veículo para transferência do OG não permaneceu nos nanocompósitos em uma forma que tipicamente enfraquece matrizes poliméricas. É reportado na literatura que óleos vegetais, quando presentes em matrizes poliméricas, agem como cargas inativas, reduzindo as propriedades mecânicas e reológicas do material (ISUSI *et al.*, 2023). Como a tendência evidenciada pelos dados de nanoindentação e reologia é de melhoria nas propriedades mecânicas e redução da viscosidade do fundido, as alterações no comportamento viscoelástico do PET são mais plausivelmente atribuíveis ao efeito lubrificante do OG ao invés de plastificação promovida por óleo residual. A conclusão de que o óleo de colza utilizado não se fez presente nas amostras dos nanocompósitos pode ser corroborada, em trabalhos futuros, por análises de FTIR

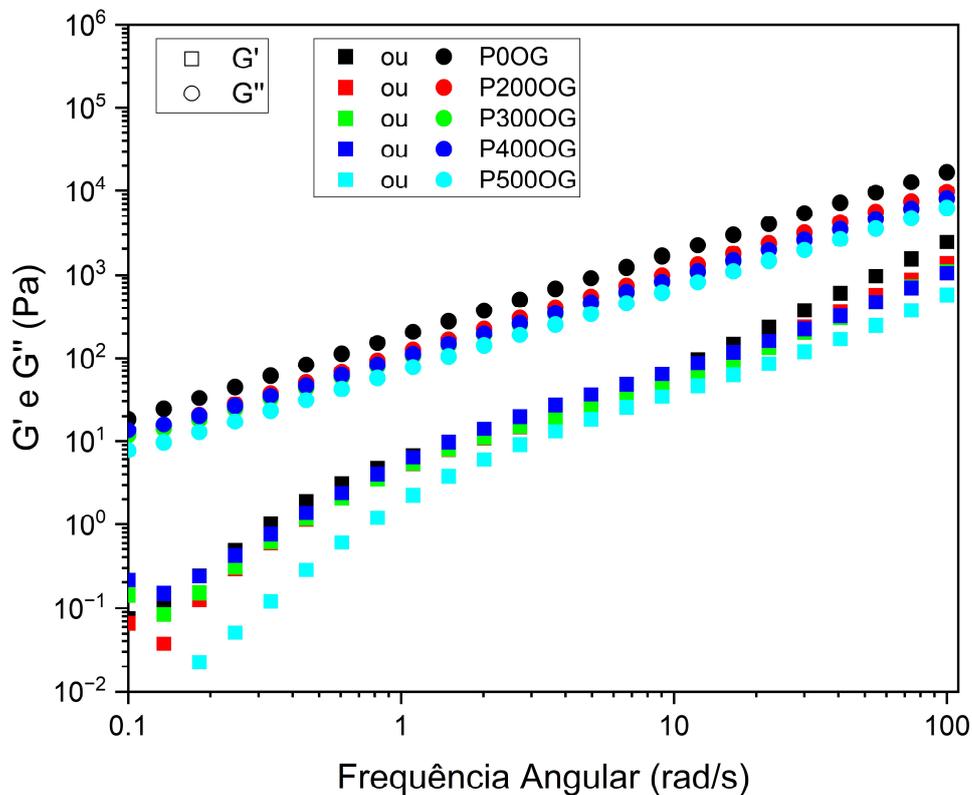
Além disso, a já mencionada similaridade de comportamento reológico entre as amostras P300OG e P400OG, cujas formulações foram preparadas com quantidades diferentes de solução oleosa, reforça que o óleo de colza não desempenha um papel relevante no comportamento reológico dos nanocompósitos. Existem duas possibilidades para explicar esses resultados: (1) as massas de óleo adicionadas em cada formulação foram efetivamente removidas durante a extrusão por degradação e volatilização das moléculas do óleo e (2)

interações de magnitude desprezível nos nanocompósitos entre o óleo (fluido newtoniano) e o polímero (pseudoplástico no estado fundido), já que os teores de óleo adicionados nas formulações foram relativamente baixos em relação à massa de PET (<15%, conforme Tabela 4), não sendo suficientes para influenciar o comportamento reológico das amostras, que apresentaram o comportamento pseudoplástico característico da matriz de PET, fase presente em maior quantidade e cujos valores de viscosidade complexa variaram para cada teor de OG nela disperso.

Embora se tenha verificado que a presença do OG na amostra P200OG não tenha provocado melhoria nas propriedades mecânicas do compósito, como discutido a respeito da redução do módulo de elasticidade e módulo de armazenamento dinâmico-mecânico E' , observou-se uma expressiva redução relativa da viscosidade e módulo complexos entre as amostras P0OG e P200OG. Essa redução é maior, inclusive, do que a redução relativa entre as amostras P300OG e P500OG, que possuem o mesmo incremento de teor do nanomaterial (200 ppm a mais de OG entre uma e outra amostra). Esse resultado, entretanto, é explicado quando se considera a possibilidade de haver uma má dispersão de OG na amostra P200OG. Na verdade, quando se considera que o efeito de lubrificação promovido pelo OG em uma massa polimérica fundida é decorrente das interações entre as próprias nanopartículas de OG, a existência de aglomerados não dispersos de OG, como parece ser o caso da amostra P200OG, promove reduções mais expressivas na reologia do nanocompósito, resultado observado nos gráficos das Figuras 32 e 33 e compatível com os achados do estudo de Ferreira, Andrade e Fachine (2019).

A ação lubrificante promovida pelas interações entre as nanopartículas de OG também se manifesta na redução dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') com o aumento do teor de OG no nanocompósito (Figura 34). Essa redução em G' e G'' está associada à relaxação mais rápida apresentada das moléculas de PET na presença do OG face a uma solicitação mecânica, em um efeito que macroscopicamente se traduz numa menor resistência ao cisalhamento (PINTO *et al.*, 2020a). Conforme pode ser visto na Figura 34, os valores absolutos do módulo de perda dos nanocompósitos são maiores do que os valores do módulo de armazenamento em até uma ordem de grandeza, o que indica a predominância do comportamento viscoso frente ao elástico, fenômeno já esperado posto que as amostras analisadas nos ensaios reométricos se encontravam no estado fundido.

Figura 34 – Módulos de armazenamento (G') e perda (G'') das amostras obtido por meio de ensaios de reometria oscilatória.



Fonte: Próprio autor.

Dessa forma, embora os mecanismos de melhoramento das propriedades mecânicas e auxílio de fluxo do fundido nos nanocompósitos de PET/OG possuam tendências opostas – enquanto este mecanismo é facilitado pela aglomeração do nanomaterial na matriz, aquele é favorecido pela formação de uma boa interface matriz/nanocarga – os resultados combinados dos ensaios de nanoindentação e reometria oscilatória indicam ser possível a obtenção de nanocompósitos de PET/OG com propriedades mecânicas e reológicas simultaneamente otimizadas. Especificamente para o caso das cinco formulações estudadas, as amostras P300OG e P500OG merecem especial destaque, pois são as amostras em que o aumento no teor de OG provocou melhoria em todas as propriedades mecânicas e viscoelásticas estudadas (aumento

nos módulos de elasticidade e armazenamento, elevação da dureza e recuperação plástica e redução do trabalho plástico e viscosidade complexa).

Assim, estudos adicionais são necessários para melhor compreender a relação entre os parâmetros de processamento que levam à obtenção de nanocompósitos de PET/OG com graus de dispersão otimizados do nanomaterial, ou seja, com uma qualidade intermediária de dispersão OG de modo que haja aumento nas propriedades mecânicas sem detrimento da redução da viscosidade complexa. Esses estudos devem possuir como objetivo investigar como os parâmetros de processo na extrusão (perfil de temperaturas, velocidade de giro da rosca etc.) influenciam na qualidade da dispersão do OG na matriz do PET, de forma a auxiliar os profissionais da indústria de transformação de termoplásticos na tomada de decisão operacional a respeito dos melhores ajustes de processo para garantir a obtenção de nanocompósitos com propriedades e processabilidade desejadas.

Capítulo 6 Conclusões

A inserção de OG em uma matriz de PET copolímero, via mistura por fusão em extrusora dupla-rosca corrotante utilizando óleo de colza como veículo para transferência do nanomaterial para a matriz polimérica, demonstrou ser uma estratégia eficaz para a produção de nanocompósitos com boas características morfológicas e desempenho aprimorado.

No que diz respeito à morfologia dos nanocompósitos, a presença do OG contribuiu para a formação de uma superfície mais rugosa e heterogênea, com maior tendência à fragilização em teores mais elevados. As análises térmicas elucidaram o papel desse nanomaterial na nucleação e modulação do comportamento de cristalização do PET: a presença do OG promoveu uma diminuição na temperatura de cristalização a frio e aumentou a temperatura de cristalização do fundido, o que indica que o OG atua como agente nucleante que reduz a barreira termodinâmica de cristalização do polímero. Ademais, a redução da temperatura de transição vítrea com o aumento do teor de OG sugere uma interferência do nanomaterial na microestrutura da fração amorfa rígida do polímero, fenômeno confirmado pela redução do grau de cristalinidade para amostras com teores mais elevados de OG. A ausência de alteração na temperatura de fusão no segundo ciclo de aquecimento indica que os teores de OG inseridos na matriz polimérica do PET não foram elevados o suficiente para provocar aumento na T_m .

Quanto às propriedades mecânicas, os nanocompósitos apresentaram um aumento expressivo no módulo elástico e na dureza superficial com o incremento do teor de OG, indicando que as nanopartículas atuaram como um reforço estrutural eficiente, promovendo restrição ao movimento das cadeias poliméricas à temperatura ambiente. Além disso, o aumento do trabalho elástico sugere uma maior capacidade do material para armazenar energia antes da deformação permanente, o que pode ser particularmente vantajoso em aplicações que exigem resistência a tensões repetitivas. Os ganhos em rigidez e resistência mecânica foram observados mesmo em baixos teores da nanocarga, o que reforça a eficácia do OG como aditivo de alto desempenho para o PET quando bem disperso na matriz polimérica.

Em relação ao comportamento reológico dos nanocompósitos, observou-se uma tendência de redução da viscosidade complexa com o aumento do teor de OG, o que pode inicialmente parecer contraintuitivo frente ao aumento da rigidez. No entanto, essa diminuição

pode ser explicada pela formação de estruturas com menor entrelaçamento entre cadeias poliméricas em função da presença do OG, que, especialmente em teores mais elevados, atua como um agente lubrificante através de incontáveis interações de deslizamento entre as nanopartículas. As exceções observadas nas concentrações intermediárias (300 e 400 ppm), cujos valores de viscosidade complexa foram muito próximos, sugerem que houve uma inversão na tendência de indução de efeito lubrificante do OG entre esses teores, possivelmente associada a uma dispersão ideal e interação interfacial ótima na amostra com 400 ppm de OG, como indicado pela análise morfológica desse compósito no ensaio de MEV.

Esses resultados indicam que a adição de OG ao PET pode simultaneamente promover melhorias em propriedades mecânicas e otimizar o comportamento reológico do sistema, o que tem implicações diretas no processamento, extrusão e moldagem desse polímero. A possibilidade de se obter reforço estrutural significativo com baixos teores de aditivo, ao mesmo tempo em que se melhora a processabilidade do fundido, torna o sistema PET/OG altamente atrativo para aplicações industriais em embalagens técnicas, peças de engenharia leve e componentes estruturais com grande exigência de desempenho térmico e mecânico.

Entretanto, embora as caracterizações e ensaios realizados no presente trabalho tenham evidenciado efeitos positivos da inserção de OG em nanocompósitos de PET em termos de melhorias nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas, seu uso em produtos comerciais – como embalagens de PET, uma das principais aplicações desse polímero – ainda está em fase de validação e implementação gradual. Isso se deve à necessidade de estudos mais aprofundados sobre migração de partículas do OG para alimentos ou bebidas, além da carência de informações conclusivas sobre seus possíveis riscos à saúde humana. A avaliação de toxicidade, bioacumulação e efeitos a longo prazo para os organismos é essencial antes que esse material seja amplamente disseminado no mercado, garantindo que os benefícios tecnológicos não comprometam a segurança do consumidor. Assim, embora promissor do ponto de vista tecnológico, o uso de OG em nanocompósitos de PET ainda requer mais estudos que possam embasar a formulação de regulamentações técnicas referentes aos seus efeitos à saúde pública.

Capítulo 7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos e nas limitações inerentes ao escopo do presente estudo, que pode ser classificado como uma prova de conceito, algumas direções podem ser exploradas em trabalhos futuros para aprofundar a compreensão sobre os nanocompósitos de PET com OG, bem como para viabilizar sua aplicação prática em escala industrial.

Dentre essas possibilidades, incluo:

- **Estudos de funcionalização química do OG:** investigar rotas de funcionalização química do OG, com foco na introdução de grupos funcionais que promovam maior solubilidade em solventes orgânicos e maior compatibilidade com a matriz polimérica do PET. Essa abordagem pode favorecer uma dispersão ainda mais homogênea da nanocarga, potencializando as otimizações de propriedades;
- **Comprovação da inexistência de óleo residual após extrusão:** realizar caracterização por FTIR para comparar o PET extrudado com e sem óleo de colza, para corroborar as evidências de que o veículo oleoso é efetivamente removido no processo de extrusão;
- **Estudo dos efeitos do OG em nanocompósitos de diferentes copolímeros do PET:** trabalhar com diferentes copolímeros do PET com distintas velocidades de cristalização, a fim de entender o papel do OG nas transições térmicas de diferentes matrizes de PET;
- **Caracterização morfológica avançada:** realizar análises de morfologia cristalina por meio de microscopia óptica polarizada e difração de raios X de ampla faixa para quantificar o tamanho das lamelas cristalinas e a organização da fase semicristalina do PET em função da presença do OG. Além disso, estudar o estado da dispersão do OG na matriz polimérica por microtomografia de raios X;
- **Estudos de estabilidade térmica:** complementar a caracterização térmica com análises termogravimétricas, a fim de avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos e identificar possíveis efeitos da presença de OG na decomposição do polímero, especialmente em formulações recicladas;
- **Análise de migração do OG em matriz de PET:** realizar estudos específicos que avaliem a migração de OG em matrizes de PET, sob diferentes condições (temperatura, tempo de armazenamento etc.), buscando verificar se ocorre transferência do nanomaterial para alimentos ou líquidos em contato com a embalagem;

- **Tonalização do PET com a incorporação de OG:** analisar a partir de qual teor de OG a tonalização do polímero se torna significativa, uma vez que o PET é um material transparente e que pode sofrer alterações de cor com a incorporação de nanomateriais;
- **Cadeia de suprimentos e viabilidade de consumíveis:** considerando que o presente trabalho configura uma prova de conceito, estudos futuros devem explorar a complexidade da cadeia de suprimentos de produção de consumíveis à base de PET/OG, como embalagens, filmes ou componentes estruturais. Isso inclui desde a disponibilidade e padronização da produção e controle de qualidade do OG em larga escala até a logística de incorporação do nanomaterial em linhas industriais existentes;
- **Gestão sustentável e escalabilidade:** recomenda-se o desenvolvimento de modelos para avaliação de viabilidade econômica e sustentabilidade da produção de nanocompósitos de PET/OG, especialmente quando se utiliza PET reciclado como matriz. Estratégias como análise de ciclo de vida e estudo do impacto ambiental da adição de nanocargas devem ser incorporadas à modelagem da escalabilidade industrial, visando a consolidar uma rota de produção tecnicamente eficiente, ambientalmente responsável e economicamente viável.

Referências Bibliográficas

ABEDSOLTAN, H. Applications of plastics in the automotive industry: Current trends and future perspectives. **Polymer Engineering and Science**, v. 64, n. 3, p. 929–950, 2024. DOI: 10.1002/pen.26604.

ABIPET. **12º Censo da Reciclagem do PET no Brasil**. 2022. 1 cartaz, color. Disponível em: <https://abipet.org.br/wp-content/uploads/2022/12/Infografico_12_Censo_da_Reciclagem_no_Brasil-Novembro_2022.pdf>. Acesso em: 30 dez. 2024.

ABIPLAST. **Perfil 2023**. São Paulo: ABIPLAST, 2023. 55 p. Disponível em: <https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2024/09/PERFIL_ABIPLAST_2023.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2025.

ABREMA. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2024**. [S. l.]: Grappa Marketing Editorial, 2024. *E-book*. Disponível em: <<https://www.abrema.org.br/download/96475/?tmstv=1733786378>>. Acesso em: 28 dez. 2024.

ADEOLA, A. O.; NOMNGONGO, P. N. Advanced Polymeric Nanocomposites for Water Treatment Applications: A Holistic Perspective. **Polymers**, v. 14, n. 12, p. 2462, 2022. DOI: 10.3390/polym14122462.

AGARWAL, N. *et al.* An overview of carbon-carbon composite materials and their applications. **Frontiers in Materials**, v. 11, p. 1374034, 2024. DOI: 10.3389/fmats.2024.1374034.

AGOBI, A. U. *et al.* Optical and structural properties of graphene oxide-incorporated polyvinylpyrrolidone/copper ternary nanocomposites (PVP/Cu/GO) films. **Revista Mexicana de Física**, v. 69, n. 3, 2023. DOI: 10.31349/RevMexFis.69.031001.

AHMED, A. *et al.* Synthesis techniques and advances in sensing applications of reduced graphene oxide (rGO) Composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 165, p. 107373, 2023. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107373.

ALEXIOU, V. F. *et al.* Poly(ethylene Terephthalate) Carbon-Based Nanocomposites: A Crystallization and Molecular Orientation Study. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2626, 2020. DOI: 10.3390/polym12112626.

ALHEWAITEY, A. M.; KHAN, I.; BUABENG, E. R. Advancements in Polymer Science: Synthesis, Characterization, and Biomedical Applications of Homopolymers and Copolymers. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 167–198, 2024. DOI: 10.4236/ojpchem.2024.143008.

ALSHAMMARI, B. A. Experimental and Theoretical Analysis of Mechanical Properties of Graphite/Polyethylene Terephthalate Nanocomposites. **Polymers**, v. 14, n. 9, p. 1718, 2022. DOI: 10.3390/polym14091718.

AMIRUDIN, A.; INOUE, C.; GRAUSE, G. Analyzing Polyethylene Terephthalate Bottle Waste Technology Using an Analytic Hierarchy Process for Developing Countries: A Case Study from Indonesia. **Recycling**, v. 7, n. 4, p. 58, 2022. DOI: 10.3390/recycling7040058.

ANSARI, M. A.; CAMERON, M. R.; JABARIN, S. A. Strain energy function and stress–strain model for uniaxial and biaxial orientation of poly(ethylene terephthalate) (PET). *In*: DEMEUSE, M. T. **Biaxial Stretching of Film**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. cap. 9, p. 86-116. DOI: 10.1533/9780857092953.1.86.

ANTON PAAR GMBH. **Instrumented indentation testing (IIT)**. 2025. Disponível em: <<https://wiki.anton-paar.com/en/instrumented-indentation-testing-iit/>>. Acesso em: 18 mar. 2025.

ANWAR, A.; CHANG, T. -P.; CHEN, C. -T. Graphene oxide synthesis using a top–down approach and discrete characterization techniques: a holistic review. **Carbon Letters**, v. 32, n. 1, p. 1–38, 2022. DOI: 10.1007/s42823-021-00272-z.

ARIJENIWA, V. F. *et al.* Closing the loop: A framework for tackling single-use plastic waste in the food and beverage industry through circular economy- a review. **Journal of Environmental Management**, v. 359, p. 120816, 2024. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120816.

ASKAR, M. K.; AL-KAMAKI, Y. S. S.; HASSAN, A. Utilizing Polyethylene Terephthalate PET in Concrete: A Review. **Polymers**, v. 15, n. 15, p. 3320, 2023. DOI: 10.3390/polym15153320.

ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. Nanoindentation. *In*: ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The Science and Engineering of Materials**. 6. ed. Stamford: Cengage Learning, 2010. cap. 6, p. 223–225.

ASLAM, M.; KALYAR, M. A.; RAZA, Z. A. Synthesis and structural characterization of separate graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets. **Materials Research Express**, v. 3, n. 10, p. 105036, 2016. DOI: 10.1088/2053-1591/3/10/105036.

ASSIS, A. M. A. D. de. **Síntese e caracterização do sistema óxido de grafeno reduzido – óxido de cobalto e seu comportamento adsorptivo frente ao corante aniônico indosol blue**. 2020. 92 folhas. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, 2020.

AZADI, F. *et al.* Influence of Graphene Oxide on Thermally Induced Shape Memory Behavior of PLA/TPU Blends: Correlation with Morphology, Creep Behavior, Crystallinity, and Dynamic Mechanical Properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 306, n. 2, p. 2000576, 2021. DOI: 10.1002/mame.202000576.

BABAEI, M.; JALILIAN, M.; SHAHBAZ, K. Chemical recycling of Polyethylene terephthalate: A mini-review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 112507, 2024. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112507.

BANKS, H. T.; HU, S.; KENZ, Z. R. A Brief Review of Elasticity and Viscoelasticity for Solids. **Advances in Applied Mathematics and Mechanics**, v. 3, n. 1, p. 1–51, 2011. DOI: 10.4208/aamm.10-m1030.

BARRA, A. *et al.* Graphene derivatives in biopolymer-based composites for food packaging applications. **Nanomaterials**, v. 10, n. 10, p. 2077, 2020. DOI: 10.3390/nano10102077.

BEDI, S. S. *et al.* Investigation of low-percentage graphene reinforcement on the mechanical behaviour of additively manufactured polyethylene terephthalate glycol composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 37, n. 3, p. 910–930, 2024. DOI: 10.1177/08927057231188025.

BEDI, S. S. *et al.* Thermal characterization of 3D printable multifunctional graphene-reinforced polyethylene terephthalate glycol (PETG) composite filaments enabled for smart structural applications. **Polymer Engineering & Science**, v. 63, n. 9, p. 2841–2856, 2023. DOI: 10.1002/pen.26409.

BENYATHIAR, P. *et al.* Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review. **Polymers**, v. 14, n. 12, p. 2366, 2022. DOI: 10.3390/polym14122366.

BHAGIA, S. *et al.* Terephthalic Acid Copolyesters Containing Tetramethylcyclobutane diol for High-Performance Plastics. **ChemistryOpen**, v. 10, n. 8, p. 830–841, 2021. DOI: 10.1002/open.202100171.

BILLON, N. Strain induced crystallization of PET under biaxial conditions. From laboratory tests to injection stretch-blow molding. **Polymer**, v. 277, p. 125953, 2023. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125953.

BILISIK, K.; AKTER, M. Polymer nanocomposites based on graphite nanoplatelets (GNPs): a review on thermal-electrical conductivity, mechanical and barrier properties. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 15, p. 7425–7480, 2022. DOI: 10.1007/s10853-022-07092-0.

BOCCHINI, B. Brasil gerou 64 quilos de resíduos plásticos por pessoa em 2022. **Agência Brasil**, São Paulo, 22 mar. 2023. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2023-03/brasil-gerou-64-quilos-de-residuos-plasticos-por-pessoa-em-2022#:~:text=Dados%20do%20Panorama%20dos%20Res%C3%ADduos,quilos%20por%20pessoa%20no%20ano>>. Acesso em: 22 set. 2024.

BOHRA, B. S. *et al.* The effects of functionalized graphene oxide on the thermal and mechanical properties of liquid crystalline polymers. **Soft Matter**, v. 18, p. 3981–3992, 2022. DOI: 10.1039/D2SM00143H.

BRASIL: embalagens flexíveis marcaram passo em 2022. **Plásticos em Revista**, [s. l.], 15 mai. 2023. Disponível em: <<https://plasticosemrevista.com.br/brasil-embalagens-flexiveis-marcaram-passo-em-2022/>>. Acesso em: 22 set. 2024.

BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 1859. DOI: 10.1098/rstl.1859.0013.

BUCHSTEINER, A.; LERF, A.; PIEPER, J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 45, p. 22328–22338, 2006. DOI: 10.1021/jp0641132.

BULL, S. J. Nanoindentation of coatings. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 24, p. R393, 2005. DOI: 10.1088/0022-3727/38/24/R01.

BUTLER, S. Z. *et al.* Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. **ACS Nano**, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013. DOI: 10.1021/nn400280c.

CAKMAK, M.; GREENER, J. Polyester Materials and Properties. *In*: CAKMAK, M.; GREENER, J. **Polyester Films: Materials, Processes and Applications**. Hoboken: Wiley, 2023. p. 28.

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. Compósitos. *In*: CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Tradução: Sergio Murilo Stamile Soares. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. p. 582–584.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Comportamento térmico dos polímeros. *In*: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013a. p. 149–188.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Estrutura molecular do estado sólido. *In*: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013b. p. 91–105.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Experimentos com polímeros. *In*: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013c. p. 249–250.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Massas molares e sua distribuição em polímeros. *In*: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013d. p. 129–148.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. O mercado de plástico no Brasil e no mundo. *In*: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013e. p. 19–20.

CAO, L. *et al.* Synergistically Improving Mechanical and Interfacial Properties of Epoxy Resin and CFRP Composites by Introducing Graphene Oxide. **Advances in Polymer Technology**, v. 2022, n. 1, p. 8309259, 2022. DOI: 10.1155/2022/8309259.

CARVALHO, M. V. **Análise econômica das opções de biometanização, compostagem e reciclagem para tratamento de resíduos sólidos urbanos no Brasil**. 2021. 109 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, 2021.

CENTER FOR SUSTAINABLE SYSTEMS. **Plastic Waste Factsheet**. Ann Arbor, n. CSS22-11, 2023. Disponível em: <https://css.umich.edu/sites/default/files/2023-10/Plastic%20Waste_CSS22-11.pdf>. Acesso em: 19 set. 2024.

CHEN, J. *et al.* Design and parametric optimization of the injection molding process using statistical analysis and numerical simulation. **Processes**, v. 11, n. 2, p. 414, 2023. DOI: 10.3390/pr11020414.

CHEN, X. *et al.* Biaxial stretching of polymer nanocomposites: a mini-review. **Frontiers in Materials**, v. 8, p. 725422, 2021. DOI: 10.3389/fmats.2021.725422.

CHEN, Y. *et al.* Advances in mechanics of hierarchical composite materials. **Composites Science and Technology**, v. 214, p. 108970, 2021. DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108970.

CHITAKA, T. Y.; GOGA, T. The evolution of life cycle assessment in the food and beverage industry: A review. **Cambridge Prisms: Plastics**, v. 1, p. e2, 2023. DOI: 10.1017/plc.2023.4.

CIOLINO, A. E. *et al.* From Atoms to Macromolecules: 100 Years of Polymer Research. *In*: ATTA-UR-RAHMAN. **Advances in Organic Synthesis: Volume 16**. Singapura: Bentham Science Publishers, 2022. p. 228. DOI: 10.2174/9789815039269122160007.

CONROY, S.; ZHANG, X. Theoretical insights into chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET). **Polymer Degradation and Stability**, v. 223, p. 110729, 2024. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110729.

CRISTOFOLI, N. L. *et al.* Advances in the Food Packaging Production from Agri-Food Waste and By-Products: Market Trends for a Sustainable Development. **Sustainability**, v. 15, n. 7, p. 6153, 2023. DOI: 10.3390/su15076153.

CRUZ, R. *et al.* Development of bio degradable nanocomposites based on PLA and functionalized graphene oxide. **Polymer Testing**, v. 124, p. 108066, 2023. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2023.108066.

CUSANO, I. *et al.* Rheology of Recycled PET. **Materials**, v. 16, n. 9, p. 3358, 2023. DOI: 10.3390/ma16093358.

DAN, Y. *et al.* Synthesis of Polyethylene Terephthalate (PET) with High Crystallization and Mechanical Properties via Functionalized Graphene Oxide as Nucleation Agent. **Molecules**, v. 29, n. 9, p. 1953, 2024. DOI: 10.3390/molecules29091953.

DANDAPANI, D.; DEVENDRA, K. Thermal Properties of Graphene based Polymer Nanocomposites. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 15, n. 45, p. 2508–2514, 2022. DOI: 10.17485/IJST/v15i45.1824.

DARWISH, M. S. A.; MOSTAFA, M. H.; AL-HARBI, L. M. Polymeric Nanocomposites for Environmental and Industrial Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 3, p. 1023, 2022. DOI: 10.3390/ijms23031023.

DAS, P. *et al.* Stepwise reduction of graphene oxide and studies on defect-controlled physical properties. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 294, 2024. DOI: 10.1038/s41598-023-51040-0.

DHAMODHARAN, D. *et al.* Rheological and tribological properties of functionalized polymer nanocomposites. *In*: PATEL, G.; DESHMUKH, K.; HUSSAIN, C. M. **Advances in Functionalized Polymer Nanocomposites**. Woodhead Publishing, 2024. cap. 8, p. 275–306. DOI: 10.1016/B978-0-443-18860-2.00023-2.

DI LORENZO, M. L. Crystallization of Poly(ethylene terephthalate): A Review. **Polymers**, v. 16, n. 14, p. 1975, 2024. DOI: 10.3390/polym16141975.

DÍEZ-PASCUAL, A. M. *et al.* Nanoindentation in polymer nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 67, p. 1–94, 2015. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002.

DOWNING, J. R. *et al.* Centrifuge-Free Separation of Solution-Exfoliated 2D Nanosheets via Cross-Flow Filtration. **Advanced Materials**, v. 35, n. 24, p. 2212042, 2023. DOI: 10.1002/adma.202212042.

DREYER, D. R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. DOI: 10.1039/B917103G.

EGAN, J.; SALMON, S. Strategies and progress in synthetic textile fiber biodegradability. **SN Applied Sciences**, v. 4, n. 22, 2021. DOI: 10.1007/s42452-021-04851-7.

EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. **Thermal Analysis of Plastics**. Munique: Hansen, 2004. *E-book*. Disponível em: <<https://www.hanser-elibrary.com/doi/pdf/10.3139/9783446434141.fm>>. Acesso em: 14 mar. 2025.

EIGLER, S. *et al.* Graphene oxide: a stable carbon framework for functionalization. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 38, p. 11559–11562, 2013a. DOI: 10.1039/C3TA12975F.

EIGLER, S. *et al.* Wet Chemical Synthesis of Graphene. **Advanced Materials**, v. 25, n. 26, p. 3583–3587, 2013b. DOI: 10.1002/adma.201300155.

EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with graphene and graphene oxide-challenges for synthetic chemists. **Angewandte Chemie** (International ed. in English), v. 53, n. 30, p. 7720–7738, 2014. DOI: 10.1002/anie.201402780.

FENG, W.; WANG, Z. Biomedical applications of chitosan-graphene oxide nanocomposites. **iScience**, v. 25, n. 1, p. 103629, 2022. DOI: 10.1016/j.isci.2021.103629.

FERREIRA, E. H. C.; ANDRADE, R. J. E.; FECHINE, G. J. M. The “Superlubricity State” of Carbonaceous Fillers on Polyethylene-Based Composites in a Molten State. **Macromolecules**, v. 52, n. 24, p. 9620–9631, 2019. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01746.

FERREIRA, W. H. **Uso do óxido de grafeno e de seu derivado reduzido em materiais biodegradáveis**. 2017. 202 folhas. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

FIORILLO, C. *et al.* Molecular and material property variations during the ideal degradation and mechanical recycling of PET. **RSC Sustainability**, v. 2, n. 12, p. 3551–4064, 2024. DOI: 10.1039/d4su00485j.

FISCHER-CRIPPS, A. C. Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 14, p. 4153–4165, 2006. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.03.018.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Polyethylene Terephthalate (PET) Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (Virgin and Recycled), Application (Rigid Packaging, Film, Sheets & Straps, and Others), and Regional Forecast, 2024-2032**. [S. l.], 2 set. 2024. Disponível em: <<https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/polyethylene-terephthalate-pet-market-101743>>. Acesso em: 27 set. 2024.

GAO, H.; WU, T. -W. A note on the elastic contact stiffness of a layered medium. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 12, p. 3229–3232, 1993. DOI: 10.1557/JMR.1993.3229.

GAO, W. *et al.* New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide. **Nature chemistry**, v. 1, p. 403–408, 2009. DOI: 10.1038/nchem.281.

GAONKAR, A.; MURUDKAR, V.; DESHPANDE, V. D. Melt rheological properties of nucleated PET/MWCNT nanocomposites. **AIP Conference Proceedings**, v. 1953, n. 1, p. 050001, 2018. DOI: 10.1063/1.5032656.

GARWACKI, M. *et al.* The Development of Sustainable Polyethylene Terephthalate Glycol-Based (PETG) Blends for Additive Manufacturing Processing—The Use of Multilayered Foil Waste as the Blend Component. **Materials**, v. 17, n. 5, 2024. DOI: 10.3390/ma17051083.

GASPAR-CUNHA, A.; COVAS, J. A.; SIKORA, J. Optimization of Polymer Processing: A Review (Part II-Molding Technologies). **Materials**, v. 15, n. 3, p. 1138, 2022. DOI: 10.3390/ma15031138.

GEIM, A. K. NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. DOI: 10.1038/nmat1849.

GIRARD, M.; COMBEAUD, C.; BILLON, N. Effects of annealing prior to stretching on strain induced crystallization of polyethylene terephthalate. **Polymer**, v. 230, p. 124078, 2021. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124078.

GLASKOVA-KUZMINA, T. *et al.* Durability of Biodegradable Polymer Nanocomposites. **Polymers**, v. 13, n. 19, p. 3375, 2021. DOI: 10.3390/polym13193375.

GÓMEZ-NAVARRO, C. *et al.* Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. **Nano Letters**, v. 7, n. 11, p. 3499–3503, 2007. DOI: 10.1021/nl072090c.

GOVINDARAJ, P. *et al.* Distribution states of graphene in polymer nanocomposites: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 226, p. 109353, 2021. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109353.

GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209–220, 2015. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.005.

GUPTA, R. K. *et al.* Nanotechnology: Current applications and future scope in food packaging systems. **Measurement: Food**, v. 13, p. 100131, 2024. DOI: 10.1016/j.meafoo.2023.100131.

GUTIÉRREZ-CRUZ, A. *et al.* A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 31, p. 14543–14578, 2022. DOI: 10.1007/s10853-022-07514-z.

GUZMAN-PUYOL, S.; BENÍTEZ, J. J.; HEREDIA-GUERRERO, J. A. Transparency of polymeric food packaging materials. **Food Research International**, v. 161, p. 111792, 2022. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.111792.

HAINSWORTH, S. V. *et al.* Hardness and Deformation Mechanisms of Highly Elastic Carbon Nitride Thin Films as Studied By Nanoindentation. **MRS Online Proceedings Library**, v. 436, n. 1, p. 275–280, 1996. DOI: 10.1557/PROC-436-275.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Difração. *In*: HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física, volume 4: óptica e física moderna**. Tradução: Ronaldo Sérgio de Biasi. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. p. 129.

HARUN-UR-RASHID, M.; IMRAN, A. B.; SUSAN, M. A. B. H. Green Polymer Nanocomposites in Automotive and Packaging Industries. **Current Pharmaceutical Biotechnology**, v. 24, n. 1, p. 145–163, 2023. DOI: 10.2174/1389201023666220506111027.

HAY, J. C.; BOLSHAKOV, A.; PHARR, G. M. A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 6, p. 2296–2305, 1999. DOI: 10.1557/JMR.1999.0306.

HELLER, M. C.; MAZOR, M. H.; KEOLEIAN, G. A. Plastics in the US: toward a material flow characterization of production, markets and end of life. **Environmental Research Letters**, v. 15, n. 9, p. 094034, 2020. DOI: 10.1088/1748-9326/ab9e1e.

HERBERT, E. G.; OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Nanoindentation and the dynamic characterization of viscoelastic solids. **Journal of physics D: applied physics**, v. 41, n. 7, p. 074021, 2008. DOI: 10.1088/0022-3727/41/7/074021.

HERRERA-RIVERA, M. R. *et al.* Nanotechnology in food packaging materials: role and application of nanoparticles. **RSC Advances**, v. 14, p. 21832-21858, 2024. DOI: 10.1039/d4ra03711a.

HEYDARI, S. F. *et al.* The effects of graphene oxide nanoparticles on the mechanical and thermal properties of polyurethane/polycaprolactone nanocomposites; a molecular dynamics

approach. **Results in Engineering**, v. 24, p. 102933, 2024. DOI: 10.1016/j.rineng.2024.102933.

HILTUNEN, V. -M. *et al.* Ultrastiff graphene. **npj 2D Materials and Applications**, v. 5, n. 1, p. 49, 2021. DOI: 10.1038/s41699-021-00232-1.

HOFMANN, U.; HOLST, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft** (A and B Series), v. 72, n. 4, p. 754–771, 1939. DOI: 10.1002/cber.19390720417.

HUANG, J.; ZHOU, J.; LIU, M. Interphase in Polymer Nanocomposites. **JACS Au**, v. 2, n. 2, p. 280–291, 2022. DOI: 10.1021/jacsau.1c00430.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958. DOI: 10.1021/ja01539a017.

IBRAHEEM, N. A. *et al.* Understanding Color Models: A Review. **ARPN Journal of Science and Technology**, v. 2, n. 3, p. 265–275, 2012. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:27386840>>. Acesso em: 30 dez. 2024.

IBRAHIM, A. *et al.* Graphene-Based Nanocomposites: Synthesis, Mechanical Properties, and Characterizations. **Polymers**, v. 13, n. 17, p. 2869, 2021. DOI: 10.3390/polym13172869.

IDUMAH, C. I.; OBELE, C. M. Understanding interfacial influence on properties of polymer nanocomposites. **Surfaces and Interfaces**, v. 22, p. 100879, 2021. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100879.

INNES, J. R.; YOUNG, R. J.; PAPAGEORGIOU, D. G. Graphene Nanoplatelets as a Replacement for Carbon Black in Rubber Compounds. **Polymers**, v. 14, n. 6, p. 1204, 2022. DOI: 10.3390/polym14061204.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 14577-1**: Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 1: Test method. 2. ed. Geneva: ISO, 2015.

ISUSI, G. I. S., *et al.* Influence of Rapeseed Oil on Extruded Plant-Based Meat Analogues: Assessing Mechanical and Rheological Properties. **Processes**, v. 11, n. 7, p. 1871, 2023. DOI: 10.3390/pr11071871.

JAFARI, S. M. A. *et al.* Nonisothermal crystallization kinetic studies on melt processed poly(ethylene terephthalate)/polylactic acid blends containing graphene oxide and exfoliated graphite nanoplatelets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 23, p. 47569, 2019. DOI: 10.1002/app.47569.

JANCAR, J. *et al.* Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 51, n. 15, p. 3321–3343, 2010. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.04.074.

JEON, Y. -J.; YUN, J. -H.; KANG, M. -S. Analysis of Elastic Properties of Al/PET Isotropic Composite Materials Using Finite Element Method. **Materials**, v. 15, n. 22, p. 8007, 2022. DOI: 10.3390/ma15228007.

JIANG, J.; QIN, J.; CHU, H. Improving mechanical properties and microstructure of ultra-high-performance lightweight concrete via graphene oxide. **Journal of Building Engineering**, v. 80, p. 108038, 2023. DOI: 10.1016/j.job.2023.108038.

JOSE, M.; JOSEPH, J.; MATHEWS, M. A review on synthesis of graphene oxide and its functionalization through ion irradiation methods. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2663, n. 1, p. 012016, 2023. DOI: 10.1088/1742-6596/2663/1/012016.

JOSEPH, T. M. *et al.* Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, p. 100673, 2024. DOI: 10.1016/j.cscee.2024.100673.

KAMAL, A. *et al.* Fabrication techniques of polymeric nanocomposites: A comprehensive review. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science**, v. 236, n. 9, p. 4843–4861, 2022. DOI: 10.1177/09544062211055662.

KAN, M. *et al.* Seven decades of plastic flows and stocks in the United States and pathways toward zero plastic pollution by 2050. **Journal of Industrial Ecology**, v. 27, n. 6, p. 1538–1552, 2023. DOI: 10.1111/jiec.13427.

KHAN, F. *et al.* Recent advances in graphene oxide and reduced graphene oxide based nanocomposites for the photodegradation of dyes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 45, p. 15940–15955, 2020. DOI: 10.1039/D0TC03684F.

KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, n. 16, p. 6515–6530, 2010. Acesso em: 10 jan. 2025. DOI: 10.1021/ma100572e.

KIM, H.; MIURA, Y.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3441–3450, 2010. DOI: 10.1021/cm100477v.

KLAPPERICH, C.; KOMVOPOULOS, K.; PRUITT, L. Nanomechanical Properties of Polymers Determined From Nanoindentation Experiments. **Journal of Tribology**, v. 123, n. 3, p. 624–631, 2000. DOI: 10.1115/1.1330736.

KOL, R. *et al.* State-Of-The-Art Quantification of Polymer Solution Viscosity for Plastic Waste Recycling. **ChemSusChem**, v. 14, n. 19, p. 4071–4102, 2021. DOI: 10.1002/cssc.202100876.

KONISHI, T.; MIYAMOTO, Y. Polymer crystallization process at high supercooling: Crystallization with nodular aggregation region near the glass transition. **Polymer**, v. 304, p. 127131, 2024. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127131.

LE, A. -D. *et al.* Infrared heating modeling of recycled PET preforms in injection stretch blow molding process. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 181, p. 107762, 2022. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2022.107762.

LERF, A. *et al.* Structure of Graphite Oxide Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998. DOI: 10.1021/jp9731821.

LI, F. *et al.* Natural Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Nanocomposites with Multifunctional Cellulose Nanocrystals/Graphene Oxide Hybrids for High-Performance Food Packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, n. 39, p. 10954–10967, 2019. DOI: 10.1021/acs.jafc.9b03110.

LI, Y. *et al.* Polyethylene Terephthalate Fiber Modified with Type I Collagen as a 3D Scaffold Material for Bioartificial Liver. **Applied Sciences**, v. 14, n. 11, 2024. DOI: 10.3390/app14114537.

LICCIARDELLO, F.; PIERGIOVANNI, L. Packaging and food sustainability. *In*: GALANAKIS, C. **The Interaction of Food Industry and Environment**. 1. ed. [S. l.]: Academic Press, 2020. cap. 6, p. 191–222. DOI: 10.1016/B978-0-12-816449-5.00006-0.

LIMA, D. L. S. A. de. **Avaliação das legislações e tecnologias de tratamento de resíduos sólidos e plásticos na União Europeia, EUA e Brasil**. 2024. 116 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFBA, 2024.

LIMA, J. C. *et al.* Thermal behavior of polyethylene terephthalate/organoclay nanocomposites: investigating copolymers as matrices. **Polymer Composites**, v. 42, n. 2, p. 849–864, 2021. DOI: 10.1002/pc.25870.

LIU, G.; MCENNIS, K. Glass Transition Temperature of PLGA Particles and the Influence on Drug Delivery Applications. **Polymers**, v. 14, n. 5, p. 993, 2022. DOI: 10.3390/polym14050993.

LIU, K. *et al.* Preparation of polyester/reduced graphene oxide composites via in situ melt polycondensation and simultaneous thermo-reduction of graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 24, p. 8612–8617, 2011. DOI: 10.1039/C1JM10717H.

LIU, X. *et al.* Co-etching effect to convert waste polyethylene terephthalate into hierarchical porous carbon toward excellent capacitive energy storage. **Science of The Total Environment**, v. 723, p. 138055, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138055.

LIYANAGE, C. D. *et al.* Synthesis of graphene oxide: Effect of sonication during oxidation. **Carbon**, v. 223, p. 119047, 2024. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119047.

LUCAS, B. N. *et al.* Time dependent deformation during indentation testing. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**, v. 436, p. 233, 1996. DOI: 10.1557/PROC-436-233.

MACEDO, I. M. E. *et al.* Reciclagem do Polietileno Tereftalato (PET) no Fomento da Economia Circular. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 57704–57723, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n8-252.

MAO, H. -N.; WANG, X. -G. Use of in-situ polymerization in the preparation of graphene / polymer nanocomposites. **New Carbon Materials**, v. 35, n. 4, p. 336 – 343, 2020. DOI: 10.1016/S1872-5805(20)60493-0.

MARLINDA, A. R. *et al.* Recent developments in reduced graphene oxide nanocomposites for photoelectrochemical water-splitting applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 21, p. 11976–11994, 2020. OI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.096.

MAURYA, A.; BHATTACHARYA, A.; KHARE, S. K. Enzymatic remediation of polyethylene terephthalate (PET)--based polymers for effective management of plastic wastes: an overview. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 602325, 2020. DOI: 10.3389/fbioe.2020.602325.

MBAYACHI, V. B. *et al.* Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. **Results in Chemistry**, v. 3, p. 100163, 2021. DOI: 10.1016/j.rechem.2021.100163.

M&G. **Manual Técnico - Resina PET**. 2009.

MERGEN, Ö. B.; ARDA, E.; EVINGÜR, G. A. Electrical, optical and mechanical properties of chitosan biocomposites. **Journal of Composite Materials**, v. 54, n. 11, p. 1497–1510, 2020. DOI: 10.1177/0021998319883916.

MILEVA, D.; TRANCHIDA, D.; GAHLEITNER, M. Designing polymer crystallinity: An industrial perspective. **Polymer Crystallization**, v. 1, n. 2, p. e10009, 2018. DOI: 10.1002/pcr2.10009.

MINGUEZ-ENKOVAARA, L.-F. *et al.* Effect of graphene oxide and ionic liquid on the sliding wear and abrasion resistance of injection molded PMMA nanocomposites. **Express Polymer Letters**, v. 17, n. 3, p. 237–251, 2023. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2023.18.

MOURA, M. C. S. de. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poli(tereftalato de etileno) reciclado (PET reciclado) com flocos de vidro**. 2011. 140 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011. Disponível em <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12784>>. Acesso em: 23 ago. 2024.

NISTICÒ, R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. **Polymer Testing**, v. 90, p. 106707, 2020. 2024. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106707.

OECD. **Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060**. Paris: OECD Publishing, 2022. DOI: 10.1787/aa1edf33-en.

OLIVEIRA, A. D. de.; BEATRICE, C. A. G. Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller. *In*: SIVASANKARAN, S. **Nanocomposites**. Rijeka: IntechOpen, 2018. cap. 6, p. 103–128. DOI: 10.5772/intechopen.81329.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564–1583, 1992. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3–20, 2004. DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.

PANDEY, P. P. Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposites. **Soft Nanoscience Letters**, v. 10, n. 1, p. 1–15, 2020. DOI: 10.4236/snsl.2020.101001.

PANG, Y. X. *et al.* Application of supercritical fluid in the synthesis of graphene materials: a review. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 23, n. 9, p. 204, 2021. DOI: 10.1007/s11051-021-05254-w.

PAREDES, J. I. *et al.* Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560–10564, 2008. DOI: 10.1021/la801744a.

PHARR, G. M.; BOLSHAKOV, A. Understanding nanoindentation unloading curves. **Journal of Materials Research**, v. 17, n. 10, p. 2660–2671, 2002. DOI: 10.1557/JMR.2002.0386.

PETHICA, J. B.; OLIVER, W. C. Mechanical properties of nanometre volumes of material: use of the elastic response of small area indentations. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**, v. 130, p. 13, 1988. DOI: 10.1557/PROC-130-13.

PINTO, G. M. *et al.* Crystallization kinetics, structure, and rheological behavior of poly(ethylene terephthalate)/multilayer graphene oxide nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 60, n. 11, p. 2841–2851, 2020a. DOI: 10.1002/pen.25516.

PINTO, G. M. *et al.* Effect of exfoliation medium on the morphology of multi-layer graphene oxide and its importance for Poly(Ethylene terephthalate) based nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 90, p. 106742, 2020b. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106742.

QAMAR, S.; RAMZAN, N.; ALEEM, W. Graphene dispersion, functionalization techniques and applications: A review. **Synthetic Metals**, v. 307, p. 117697, 2024. DOI: 10.1016/j.synthmet.2024.117697.

RAHAMAN, M.; ALDALBAHI, A.; BHAGABATI, P. Preparation/Processing of Polymer--Carbon Composites by Different Techniques. *In*: RAHAMAN, M.; KHASTGIR, D.;

ALDALBAHI, A. K. **Carbon-Containing Polymer Composites**. Singapura: Springer Singapore, 2019. p. 99–124. DOI: 10.1007/978-981-13-2688-2_3.

ROLAND, C. M. Rheological Behavior and Processing of Unvulcanized Rubber. *In*: MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, C. M. **The Science and Technology of Rubber**. 4. ed. Boston: Academic Press, 2013. cap. 6, p. 322. DOI: 10.1016/B978-0-12-394584-6.00006-6.

ROSTAMI, R. *et al.* A review on performance of polyester fibers in alkaline and cementitious composites environments. **Construction and Building Materials**, v. 241, p. 117998, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.117998.

RUDIN, N. S.; OMAR, M. F. Evaluation of Reduced Graphene Oxide Film Using In-Plane XRD Measurement. **Key Engineering Materials**, v. 908, p. 549–554, 2022. DOI: 10.4028/p-wvtrt6.

RUESS, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). **Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften**, v. 76, n. 3, p. 381–417, 1947. DOI: 10.1007/BF00898987.

SARGSYAN, A. *et al.* Rigid Amorphous Fraction in Polymer Nano-Composites. **NATAS Notes**, v. 39, n. 4, p. 6–9, 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Christoph-Schick-2/publication/273719861_SP_Davtyan_AS_Sargsyan_AO_Tonoyan_C_Schick_Rigid_Amorphous_Fraction_in_Polymer_Nano-Composites_NATAS_Notes_2007_V_39_No4_PP_6-13/links/5ff34f2245851553a01d9fce/SP-Davtyan-AS-Sargsyan-AO-Tonoyan-C-Schick-Rigid-Amorphous-Fraction-in-Polymer-Nano-Composites-NATAS-Notes-2007-V-39-No4-PP-6-13.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2025.

SALAVAGIONE, H. J.; GÓMEZ, M. A.; MARTÍNEZ, G. Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol). **Macromolecules**, v. 42, n. 17, p. 6331–6334, 2009. DOI: 10.1021/ma900845w.

SCHRAMM, G. Aspectos da reometria. *In*: SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Tradução: Cheila G. Mothé, Denise Z. Correia, Hans M. Petri, Michelle Gonçalves, Tatiana Carestiatto. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006a. p. 21–43.

SCHRAMM, G. Medidas do comportamento elástico de fluidos viscoelásticos. *In*: SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Tradução: Cheila G. Mothé, Denise Z. Correia, Hans M. Petri, Michelle Gonçalves, Tatiana Carestiato. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006b. p. 99–147.

SCHRAMM, G. Tipos de reômetros/viscosímetros. *In*: SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Tradução: Cheila G. Mothé, Denise Z. Correia, Hans M. Petri, Michelle Gonçalves, Tatiana Carestiato. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006c. p. 45–63.

SELIM, M. S. *et al.* Polymer/graphene-derived nanocomposites as advanced marine antifouling coatings. *In*: GUPTA *et al.* **Advances in Nanotechnology for Marine Antifouling**. [S. l.]: Elsevier, 2023. cap. 9, p. 193–230. DOI: 10.1016/B978-0-323-91762-9.00007-1.

SHABAFROOZ, V. *et al.* Graphene/polyethylene terephthalate nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 12, p. 256, 2018. DOI: 10.1007/s10965-018-1621-4.

SHAMEEM, M. M. *et al.* A brief review on polymer nanocomposites and its applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 2536–2539, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.11.254.

SHAMOI, P.; SANSYZBAYEV, D.; ABILEY, N. Comparative Overview of Color Models for Content-Based Image Retrieval. *In*: 2022 International Conference on Smart Information Systems and Technologies (SIST), 2022. **Anais [...]**. Nur-Sultan: IEEE, 2022. p. 1–6. DOI: 10.1109/SIST54437.2022.9945709.

SHARMA, B.; MALIK, P.; JAIN, P. Biopolymer reinforced nanocomposites: A comprehensive review. **Materials Today Communications**, v. 16, p. 353–363, 2018. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2018.07.004.

SHARMA, H. *et al.* An Overview on Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites: Effect of Graphene Oxide Incorporation on Composites Performance. **Polymers**, v. 14, n. 8, p. 1548, 2022. DOI: 10.3390/polym14081548.

SHIM, S. H. Facile Method to Functionalize Graphene Oxide and Its Application to Poly(ethylene terephthalate)/Graphene Composite. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 8, p. 4184–4191, 2012. DOI: 10.1021/am300906z.

SI, Y.; SAMULSKI, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1679–1682, 2008. DOI: 10.1021/nl080604h.

SINGH, A. K.; BEDI, R.; KAITH, B. S. Composite materials based on recycled polyethylene terephthalate and their properties – A comprehensive review. **Composites Part B: Engineering**, v. 219, p. 108928, 2021. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108928.

SONI, V. *et al.* Upcycling of polyethylene terephthalate (PET) plastic wastes into carbon-based nanomaterials: Current status and future perspectives. **European Polymer Journal**, v. 215, p. 113249, 2024. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113249.

SOONG, Y. -H. V.; SOBKOWICZ, M. J.; XIE, D. Recent Advances in Biological Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) Plastic Wastes. **Bioengineering**, v. 9, n. 3, p. 98, 2022. DOI: 10.3390/bioengineering9030098.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 31, p. 1481–1487, 1898. DOI: 10.1002/cber.18980310237.

STEFANINI, R. *et al.* Plastic or glass: a new environmental assessment with a marine litter indicator for the comparison of pasteurized milk bottles. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 26, n. 4, p. 767–784, 2021. DOI: 10.1007/s11367-020-01804-x.

STOJKOV, G. *et al.* Relationship between Structure and Rheology of Hydrogels for Various Applications. **Gels**, v. 7, n. 4, p. 255, 2021. DOI: 10.3390/gels7040255.

SUHAIMIN, N. S. *et al.* Tuning the oxygen functional groups in graphene oxide nanosheets by optimizing the oxidation time. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 131, p. 114727, 2021. DOI: 10.1016/j.physe.2021.114727.

SUN, X. *et al.* Recent Progress in Graphene/Polymer Nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 33, n. 6, p. 2001105, 2021. DOI: 10.1002/adma.202001105.

SZABÓ, T. *et al.* Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 11, p. 2740–2749, 2006. DOI: 10.1021/cm060258+.

THOMSEN, T. B.; ALMDAL, K.; MEYER, A. S. Significance of poly(ethylene terephthalate) (PET) substrate crystallinity on enzymatic degradation. **New Biotechnology**, v. 78, p. 162–172, 2023. DOI: 10.1016/j.nbt.2023.11.001.

TOMASZEWSKA, J. *et al.* Review of Recent Developments of Glass Transition in PVC Nanocomposites. **Polymers**, v. 13, n. 24, p. 4336, 2021. DOI: 10.3390/polym13244336.

TSIRONI, T. N.; CHATZIDAKIS, S. M.; STOFOROS, N. G. The future of polyethylene terephthalate bottles: Challenges and sustainability. **Packaging Technology and Science**, v. 35, n. 4, p. 317–325, 2022. DOI: 10.1002/pts.2632.

URADE, A. R.; LAHIRI, I.; SURESH, K. S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. **JOM**, v. 75, n. 3, p. 614–630, 2023. DOI: 10.1007/s11837-022-05505-8.

VASHCHUK, A. *et al.* Thermal conductivity and mechanical properties of epoxy vitrimer nanocomposites reinforced with graphene oxide. **Applied Nanoscience**, v. 13, n. 7, p. 4675–4683, 2023. DOI: 10.1007/s13204-022-02587-3.

WAN, C.; CHEN, B. Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 8, p. 3637–3646, 2012. DOI: 10.1039/C2JM15062J.

WANG, H. *et al.* Emerging role of graphene oxide as sorbent for pesticides adsorption: Experimental observations analyzed by molecular modeling. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 63, p. 192–202, 2021. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.02.033.

WELLEN, R. M. R. *et al.* The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 215–220, 2013. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2012.11.001.

WHITE, F. M. Viscosidade e outras propriedades secundárias. *In*: WHITE, F. M. **Mecânica dos fluidos**. Tradução: Mario Moro Fecchio, Nelson Manzanares Filho. 6. ed. Porto Alegre: AMGH, 2011. p. 37–43.

WICK, P. *et al.* Classification Framework for Graphene-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 30, p. 7714–7718, 2014. DOI: 10.1002/anie.201403335.

WIEBECK, H.; HARADA, J. Poliésteres e copoliésteres especiais. *In*: WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005. p. 123–124.

WYETH, N.; ROSEVEARE, R. **Biaxially oriented poly(ethylene terephthalate) bottle.**

Depositante: E. I. Du Pont de Nemours and Company. US3733309A. Depósito: 30 nov. 1970.

Concessão: 15 mai. 1973. Disponível em:

<<https://patents.google.com/patent/US3733309A/en>>. Acesso em: 31 mai. 2024.

XIANG, M.; LI, C.; YE, L. Polyamide 6/reduced graphene oxide nano-composites prepared via reactive melt processing: formation of crystalline/network structure and electrically conductive properties. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 5, p. 104, 2019. DOI: 10.1007/s10965-019-1765-x.

XING, L. *et al.* Effects of Modified Graphene Oxide on Thermal and Crystallization Properties of PET. **Polymers**, v. 10, n. 6, p. 613, 2018. DOI: 10.3390/polym10060613.

YAN, C. *et al.* PETG: Applications in Modern Medicine. **Engineered Regeneration**, v. 5, n. 1, p. 45–55, 2024. DOI: 10.1016/j.engreg.2023.11.001.

YANG, B. *et al.* Melt crystallization and thermal properties of graphene platelets (GNPs) modified recycled polyethylene terephthalate (RPET) composites: The filler network analysis. **Polymer Testing**, v. 77, p. 105869, 2019. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.04.016.

YAP, P. L. *et al.* Graphene-Based Sorbents for Multipollutants Removal in Water: A Review of Recent Progress. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 9, p. 2007356, 2021. DOI: 10.1002/adfm.202007356.

YOO, B. M. *et al.* Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 1, 2014. DOI: 10.1002/app.39628.

YUN, S. *et al.* Constitutive and Fracture Modeling of Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate Film and Its Application to Polymer-Coated Sheet Metal Forming. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, v. 143, n. 6, p. 061005, 2020. DOI: 10.1115/1.4049190.

ZHANG, F. *et al.* Recent advances on graphene: Synthesis, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 160, p. 107051, 2022. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107051.

ZHANG, Y.; HUANG, L.; HUANG, J. A modified spring finite element model for graphene elastic properties study. **Materials Today Communications**, v. 34, p. 105158, 2023. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.105158.

Apêndices

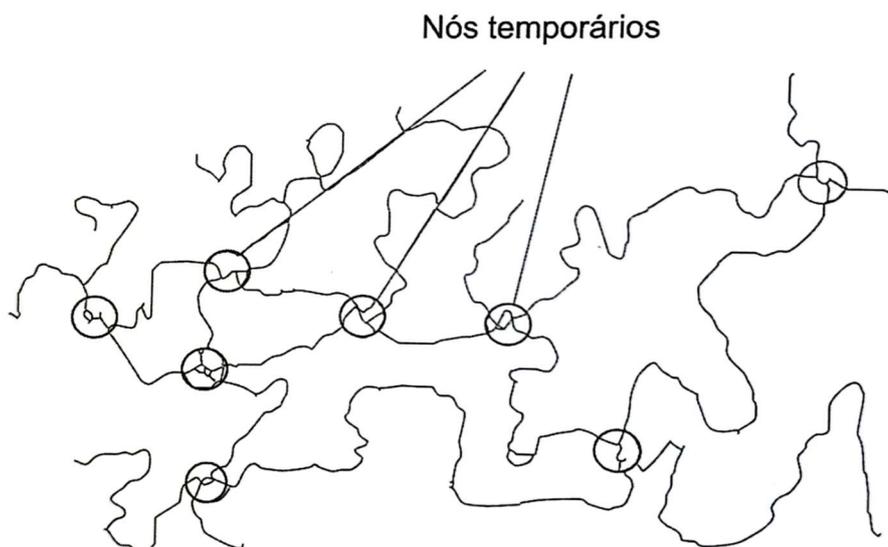
Apêndice I – Reometria oscilatória e medidas do comportamento viscoelástico dos polímeros

Quando submetidos a uma solicitação mecânica de cisalhamento, os materiais se deformam. A depender da natureza dessa deformação em termos de reversibilidade e taxa, a resposta ao cisalhamento pode ser classificada como elástica, viscosa ou viscoelástica. A deformação elástica é reversível, isto é, o material retoma sua forma original após a remoção da solicitação mecânica e a deformação não aumenta continuamente com o tempo se a força de cisalhamento aplicada for mantida constante (BANKS; HU; KENZ, 2011). A resposta viscosa é caracterizada pelo fenômeno do escoamento, em que a deformação aumenta continuamente a uma taxa fixa enquanto uma tensão de cisalhamento constante for aplicada ao material, sendo a energia mecânica dissipada irreversivelmente na forma de calor, razão pela qual o material não retorna à sua forma original após cessada a solicitação (WHITE, 2011). A viscoelasticidade, por sua vez, corresponde a uma resposta intermediária entre os fenômenos ideais da elasticidade e viscosidade, de forma que parte da energia mecânica aplicada é armazenada elasticamente pelo material, que recupera parte da deformação após finalizada a solicitação mecânica, e outra parte é perdida irreversivelmente na forma de calor (SCHRAMM, 2006b).

De acordo com Schramm (2006b), líquidos poliméricos, fundidos ou dissolvidos em solventes, possuem moléculas de cadeias longas que, quando submetidas a uma solicitação mecânica, são alongadas na direção da força aplicada, havendo um aumento temporário nos ângulos de ligação, e possuem tendência a relaxar, isto é, retornar a uma condição de menor energia quando essa força é removida. Uma representação teórica que busca ilustrar o fenômeno da viscoelasticidade a nível molecular é fornecida pelo modelo *bead-spring* de Rouse-Zimm, segundo o qual as cadeias poliméricas dispõem de sítios de fricção intermoleculares, representados por bolas (*beads*), responsáveis pelo comportamento viscoso, e de segmentos elásticos representados por molas (*springs*) que unem esses sítios de fricção e introduzem um comportamento elástico intramolecular (SCHRAMM, 2006b). A nível intermolecular, as cadeias emaranham-se entre si e são formados nós temporários, representados na ilustração da Figura 35. Nos primeiros instantes após a aplicação de uma força sobre o material polimérico, o emaranhado de moléculas responde elasticamente com a deformação das cadeias no sentido

da força aplicada, mas, após um certo tempo, os segmentos conectores desembaraçam e há o início do escoamento do material, o que caracteriza uma resposta viscosa (SCHRAMM, 2006b).

Figura 35 – Entrelaçamento das moléculas em um material viscoelástico de acordo com o modelo de Rouse-Zimm.



Fonte: (SCHRAMM, 2006b).

Segundo Schramm (2006b), uma das abordagens utilizadas para mensurar as propriedades viscoelásticas de materiais poliméricos consiste na execução de testes dinâmicos nos quais uma amostra do material é disposta em um reômetro de placas paralelas a uma temperatura controlada e uma das variáveis de interesse (tensão ou taxa de cisalhamento) é uma função senoidal do tempo (t) a uma dada frequência angular ω , com uma amplitude fixa. Em um teste dinâmico desse tipo, tanto a deformação γ quanto a tensão τ podem ser escolhidas para variar com o tempo de acordo com essa função senoidal. Essas duas possibilidades caracterizam, respectivamente, os modos CR, ou taxa controlada (do inglês *controlled rate*), e CS, ou tensão controlada (do inglês *controlled stress*). Esses modos são representados matematicamente pelas Equações 6 e 7, em que γ_0 e τ_0 são, respectivamente, as amplitudes de deformação e tensão de cisalhamento (SCHRAMM, 2006c).

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Eq. 7})$$

Esse tipo de teste permite a obtenção de dados de viscosidade e elasticidade em função da velocidade angular utilizada, e normalmente são testadas faixas de velocidades angulares (ou frequências) pré-definidas, razão pela qual esses ensaios recebem a designação de varreduras de frequência (STOJKOV *et al.*, 2021).

A componente elástica da resposta viscoelástica pode ser representada matematicamente pela lei de Hooke da elasticidade, assim como a componente viscosa é modelada pela lei de Newton da viscosidade. Esses modelos reológicos básicos são descritos, respectivamente, pelas Equações 8 e 9 (SCHRAMM, 2006b). Nestas equações, G representa o módulo elástico de cisalhamento e η é a viscosidade absoluta (SCHRAMM, 2006a).

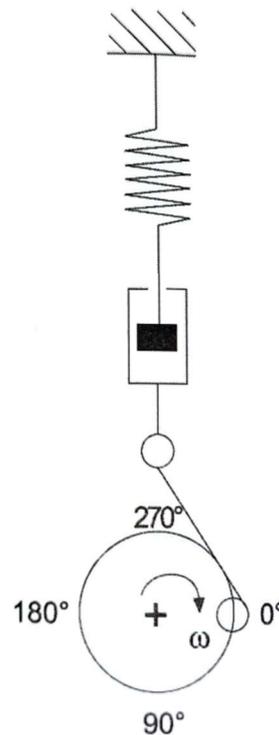
$$\tau_{elástico} = G\gamma \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\tau_{viscoso} = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{Eq. 9})$$

O modelo de Maxwell para a viscoelasticidade idealiza a resposta do material viscoelástico ao cisalhamento como uma combinação de uma mola e um amortecedor em série (Figura 36), em que a tensão total é igual à tensão que age em cada elemento, e a deformação total é a soma das suas deformações individuais, de acordo com a Equação 9 (SCHRAMM, 2006b).

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \left(\frac{1}{G}\right)\left(\frac{d\tau}{dt}\right) + \tau/\eta \quad (\text{Eq. 9})$$

Figura 36 – Representação idealizada do comportamento de um material viscoelástico segundo o modelo de Maxwell.



Fonte: (SCHRAMM, 2006b).

Para qualquer um dos modos (CR ou CS) de se conduzir um ensaio de frequência, pode-se definir um módulo complexo G^* , que mede a resistência total de um material viscoelástico face a uma deformação cisalhante. Sua definição matemática é dada pela Equação 10 (SCHRAMM, 2006b).

$$G^* = \tau_0 / \gamma_0 \quad (\text{Eq. 10})$$

As propriedades viscoelásticas dos materiais testados em ensaios de frequência são obtidas a partir do módulo complexo G^* através do nivelamento numérico Gaussiano, que define G^* como um número complexo que pode ser separado em uma componente elástica, G' , denominada módulo elástico ou de armazenamento, e uma componente viscosa G'' ,

denominada módulo viscoso ou de perda (SCHRAMM, 2006b). Assim, G^* pode ser escrito em termos de suas componentes básicas através da Equação 11, em que i é o número imaginário.

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Eq. 11})$$

Nas amostras viscoelásticas submetidas a ensaios de frequência, seja no modo CR ou no modo CS, há uma defasagem entre a resposta de uma das variáveis (tensão ou deformação) em relação à outra variável escolhida para variar senoidalmente com o tempo, e esse atraso pode ser definido por um ângulo de fase δ , cuja tangente é dada pela Equação 12 (SCHRAMM, 2006b).

$$\text{tg } \delta = G''/G' \quad (\text{Eq. 12})$$

Assim, se um material é perfeitamente elástico, o ângulo de fase δ é igual a 0° , G'' é nulo e G' é igual a G^* ; da mesma forma, se um material é perfeitamente viscoso, o ângulo de fase vale 90° , G' é nulo e G'' é igual a G^* (SCHRAMM, 2006b). De acordo com o autor, outra variável importante nos ensaios de varredura de frequência é a viscosidade complexa η^* , que caracteriza a resistência total a um cisalhamento dinâmico e é dada pela Equação 13.

$$\eta^* = G^*/\omega = \tau_0/(\gamma_0\omega) \quad (\text{Eq. 13})$$

Uma vantagem de se analisar a relação entre a viscosidade complexa η^* e a frequência angular ω nos ensaios dinâmicos é que, para diversos polímeros fundidos e soluções poliméricas, a viscosidade absoluta η para uma determinada taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ pode ser obtida diretamente a partir do valor da viscosidade complexa para uma frequência angular ω numericamente igual a $\dot{\gamma}$ através da relação Cox-Merz, dada pela Equação 14 (ROLAND, 2013).

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega)_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq. 14})$$

A vantagem da utilização da relação Cox-Merz reside no fato de que, operacionalmente, é mais fácil trabalhar com frequências do que com taxas de cisalhamento, já que, em reômetros rotacionais comuns, polímeros fundidos e soluções poliméricas não podem ser testados em taxas de cisalhamento maiores que 50 s^{-1} devido às forças normais oriundas da resposta elástica da amostra, fenômeno conhecido como efeito de Weissenberg (SCHRAMM, 2006b). Assim, para determinar a viscosidade absoluta para taxas de cisalhamento maiores que 50 s^{-1} , basta obter os valores da viscosidade complexa para frequências acima de 50 rad/s , dados facilmente obtidos em um ensaio de reometria oscilatória.

Apêndice II – Indentação instrumentada

A técnica de indentação instrumentada conhecida como nanoindentação foi apresentada à comunidade científica em 1992 e tem sido crescentemente empregada como uma ferramenta essencial para a medição precisa das propriedades mecânicas de materiais em escalas nanométricas (OLIVER; PHARR, 1992). Baseada nos princípios da mecânica do contato, essa técnica possibilita a obtenção direta de propriedades mecânicas dos materiais, como a dureza e o módulo elástico, por meio de medições de carga e deslocamento de um indentador em contato com a superfície da amostra analisada, dispensando a necessidade de se analisar as imagens da impressão deixada pelo indentador (OLIVER; PHARR, 2004).

A nanoindentação é particularmente útil quando se tem uma das seguintes situações: amostras disponíveis em pequenas quantidades, como grãos; materiais heterogêneos e/ou anisotrópicos com propriedades que variam espacialmente; e sistemas cujas dimensões físicas impõem dificuldades operacionais para a medição das propriedades mecânicas, como filmes finos e revestimentos (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2015). De modo geral, as técnicas de indentação instrumentada têm sido aplicadas com sucesso para a medição de propriedades mecânicas em nanocompósitos poliméricos, e isso se deve à alta sensibilidade desses ensaios para detecção de mudanças de propriedades decorrentes do estabelecimento de uma rede de reforço formada entre a matriz polimérica e a nanocarga, com foco na influência do teor e grau de dispersão do nanomaterial (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2015).

No ensaio de nanoindentação, um indentador pontiagudo, usualmente uma pirâmide triangular de diamante geometricamente isométrica, denominada indentador de Berkovich, é forçado contra a superfície do material, enquanto a carga aplicada e o deslocamento do indentador (profundidade da indentação) são medidos continuamente pelo equipamento (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010). De acordo com a ISO 14577, a indentação instrumentada em escala nanométrica é fortemente afetada pela geometria real do indentador, de modo que as propriedades mecânicas obtidas no ensaio são significativamente influenciadas pela relação entre a área de contato com a profundidade de indentação (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2015). A representação esquemática da indentação com uma pirâmide de Berkovich, ilustrada na Figura 37, mostra as seguintes dimensões:

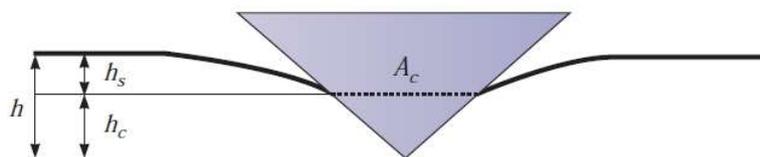
- Profundidade de contato h_c , referente à distância do local em que há contato do indentador com a superfície do material até a ponta da pirâmide;
- Profundidade de indentação h_s , medida desde a linha da superfície original da amostra até a zona de contato;
- Área de projeção A_c , sinalizada pela linha hachurada e localizada na interface entre o indentador e superfície da amostra. De acordo com Askeland, Fulay e Wright (2010), para uma pirâmide de Berkovich ideal, a relação entre A_c e h_c é quadrática, conforme relação dada na Equação 15.

$$A_c = 24,5h_c^2 \quad (\text{Eq. 15})$$

Além disso, pela geometria ilustrada na Figura 37, tem-se que, no ponto de máxima penetração do indentador (h_{max}), a relação dada pela Equação 16.

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (\text{Eq. 16})$$

Figura 37 – Representação esquemática do ensaio de nanoindentação, em que a ponta de um indentador piramidal é forçada contra a superfície de uma amostra, provocando uma deformação localizada a partir da qual é possível extrair informações a respeito das propriedades elásticas e plásticas do material.



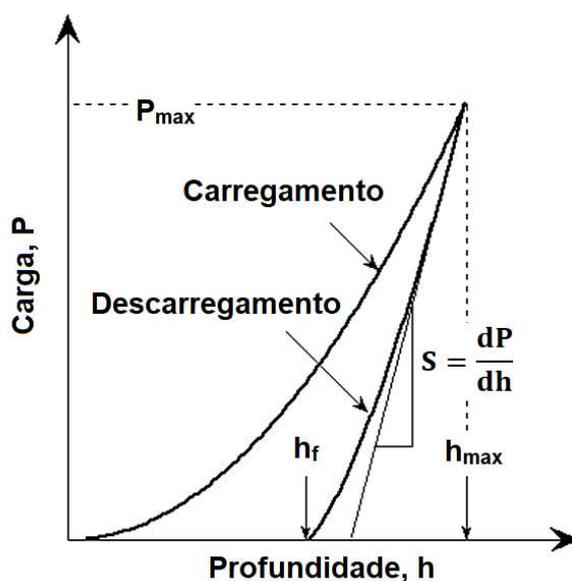
Fonte: (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010).

Quando plotados em um gráfico bidimensional com a carga em mN no eixo vertical e a profundidade (normalmente em μm ou nm) no eixo horizontal, os dados de um ensaio de

nanoidentação com o indentador de Berkovich geram curvas de carregamento e descarregamento com formato parabólico, devido à relação quadrática entre a área de projeção A_c e a profundidade da indentação a partir do ponto de contato da superfície com a ponta do indentador (OLIVER; PHARR, 1992).

Durante a deformação da amostra no carregamento, a resposta do material à carga aplicada possui tanto componentes elásticos quanto plásticos; já no descarregamento, considera-se a predominância de respostas elásticas, uma vez que o fenômeno da plasticidade reversa pode ser desprezado na maioria dos materiais para fins práticos (PHARR; BOLSHAKOV, 2022). Um ciclo típico de carregamento e descarregamento com esse tipo de indentador encontra-se ilustrado graficamente na Figura 38. As variáveis obtidas diretamente no ensaio a partir dos pontos experimentais são a carga e profundidade máximas, P_{max} e h_{max} , respectivamente, a profundidade final após remoção do indentador, h_f , e a rigidez S , definida como a tangente da curva de descarregamento no ponto (h_{max}, P_{max}) .

Figura 38 – Perfil das curvas correspondentes aos ciclos de carregamento e descarregamento em um ensaio de nanoindentação.



Fonte: Adaptada de Oliver e Pharr (2004).

A profundidade de indentação h_s representa o afundamento da superfície da amostra pela ação do nanoindentador e pode ser obtida a partir dos dados experimentais por meio de uma relação, expressa pela Equação 17, que relaciona a carga máxima P_{max} e a rigidez S utilizando uma constante de proporcionalidade ε , a partir da premissa de que no descarregamento estão presentes apenas respostas elásticas (OLIVER; PHARR, 2004).

$$h_s = \varepsilon P_{max}/S \quad (\text{Eq. 17})$$

Com isso, é possível calcular a área de projeção A_c através da Equação 15 utilizando as variáveis obtidas a partir dos dados de carga e profundidade. Com o valor de A_c , calcula-se a dureza em unidades de força sobre área a partir da relação definida na Equação 18:

$$H = P_{max}/A_c \quad (\text{Eq. 18})$$

O módulo elástico efetivo, E_{ef} , pode ser obtido a partir da rigidez S por meio da relação dada na Equação 19, onde β é uma constante que leva em consideração desvios provocados pela ausência de simetria em indentadores piramidais e é igual à unidade para indentadores perfeitamente simétricos (HAY; BOLSHAKOV; PHARR, 1999). Para o indentador de Berkovich, β assume o valor de 1,034 (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010).

$$E_{ef} = \left(S/2\beta \right) \sqrt{\pi/A_c} \quad (\text{Eq. 19})$$

A necessidade de se utilizar um módulo elástico efetivo decorre do fato de que, durante a indentação, ocorrem deformações tanto na amostra ensaiada quanto no indentador (OLIVER; PHARR, 2004). Considerando que os módulos elásticos e coeficientes de Poisson da amostra e do nanoindentador são, respectivamente, E e ν e E_i e ν_i , o valor de E_{ef} é dado pela Equação

20 (GAO; WU, 1993). Para um indentador de diamante, E_i vale aproximadamente 1,14 TPa e ν_i assume um valor típico de 0,07 (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010).

$$1/E_{ef} = (1 - \nu^2)/E + (1 - \nu_i^2)/E_i \quad (\text{Eq. 20})$$

Outros dois parâmetros importantes que podem ser obtidos a partir das curvas de indentação instrumentada são os trabalhos elástico e plástico, que permitem uma análise a respeito da quantidade de energia dissipada plasticamente durante a nanoindentação (BULL, 2005). O trabalho elástico é numericamente igual à área sob a curva de descarregamento, enquanto o trabalho plástico é calculado a partir da área entre as curvas de carregamento e descarregamento, de forma que, quanto maior a capacidade do material de resistir à deformação plástica – em outras palavras, quanto mais rígido o material –, mais a curva de descarregamento se aproxima da curva de carregamento, situação que caracterizaria um comportamento elástico próximo do ideal (HAINSWORTH *et al.*, 1996).

Outro parâmetro relevante na análise do comportamento elástico/plástico dos materiais é a recuperação elástica (R), definida de acordo com a Equação 21. De maneira complementar à análise dos trabalhos elástico e plástico, a análise do valor de R permite quantificar o comportamento elástico da amostra, visto que, quanto maior a magnitude da resposta elástica, menor será a indentação residual h_f , o que, por sua vez, implica um valor de R próximo a 0 (HAINSWORTH *et al.*, 1996).

$$R = \frac{h_{max} - h_f}{h_{max}} \quad (\text{Eq. 21})$$

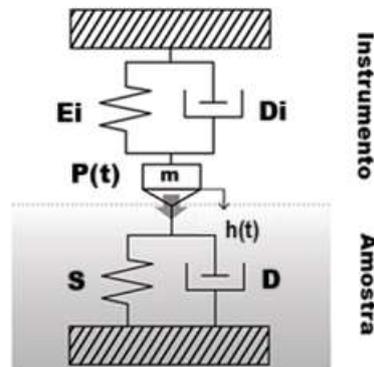
Erros no cálculo da dureza e do módulo de elasticidade a partir dos dados de nanoindentação surgem quando a profundidade máxima de penetração do indentador é pequena, e a causa principal desses erros são forças de fricção na interface entre o indentador e a superfície da amostra, o que pode ser agravado por outros fatores, como rugosidades superficiais, desgaste do indentador e calibração incorreta do equipamento (KLAPPERICH;

KOMVOPOULOS; PRUITT, 2000; FISCHER-CRIPPS, 2006). A ocorrência de erros no cálculo de propriedades mecânicas em ensaios de indentação instrumentada em pequenas profundidades máximas de indentação recebe o nome de “efeito do tamanho da indentação” (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2015, tradução nossa), ou *indentation size effect* (ISE) no original em inglês. Conforme reportado por Díez-Pascual *et al.* (2015), o efeito do tamanho da indentação em nanocompósitos poliméricos à base de derivados do grafeno é usualmente superado quando a profundidade máxima de indentação é superior a 200 nm, situação em que os valores de dureza e módulo de elasticidade obtidos no ensaio dizem respeito às propriedades efetivas do material na forma *bulk* e não às propriedades locais associadas às condições de superfície.

Os polímeros são materiais viscoelásticos e, portanto, apresentam o fenômeno da relaxação quando submetidos a solicitações mecânicas, o que requer cuidados especiais nos ensaios de nanoindentação (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2015). Devido à peculiaridade de possuírem um comportamento dependente do tempo, foram introduzidas algumas adaptações aos ensaios de nanoindentação, como o uso de cargas oscilatórias na medição da resposta viscoelástica de polímeros (PETHICA; OLIVER, 1988). Essa técnica, conhecida como análise dinâmico-mecânica, permite uma medição contínua da rigidez dos materiais poliméricos durante o ciclo de carregamento utilizando uma força oscilatória de pequena magnitude superposta à carga quasiestática (ANTON PAAR GMBH, 2025).

A resposta viscoelástica é descrita por um modelo cinemático idealizado em que o comportamento mecânico da interface do indentador com a amostra é aproximado pela combinação de uma mola e um amortecedor em paralelo, como representado esquematicamente na Figura 39, em que E_i e S são as constantes elásticas (rigidez) do indentador e da amostra, respectivamente, D_i e D são os seus fatores de amortecimento, $P(t)$ e $h(t)$ são, respectivamente, a carga e a profundidade de indentação em função do tempo e m é a massa do indentador.

Figura 39 – Modelo cinemático do nanoindentador (instrumento) associado com uma amostra puramente viscoelástica.



Fonte: Adaptada de Anton Paar GmbH (2025).

Durante o ensaio de nanoindentação dinâmico-mecânico, a aplicação de uma carga oscilatória $P(t)$ com frequência angular ω gera um sinal também oscilatório de profundidade de indentação $h(t)$ com um atraso equivalente a um ângulo de fase δ (Figura 40). A atuação conjunta do sistema ilustrado na Figura 39 pode ser expressa em termos de um módulo elástico dinâmico K e fator de amortecimento dinâmico D_s dados pelas Equações 22 e 23, onde P_0 e h_0 são, respectivamente, a carga e a profundidade de indentação médias (ANTON PAAR GMBH, 2025).

$$K = \left(\frac{P_0}{h_0} \right) \cos \delta + m\omega^2 - E_i \quad (\text{Eq. 22})$$

$$D_s = \left(\frac{P_0}{\omega h_0} \right) \sin \delta - D_i \quad (\text{Eq. 23})$$

O objetivo principal da análise dinâmico-mecânica é a obtenção dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') de uma amostra viscoelástica como função da frequência de oscilação e dos parâmetros medidos durante o ensaio de acordo com as Equações 24 e 25 (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2015). Um módulo de elasticidade complexo, E^* , também pode ser definido de forma análoga ao módulo complexo de cisalhamento de acordo com a Equação 26.

Finalmente, o ângulo de fase se relaciona com os módulos E' e E'' através da Equação 27, de maneira análoga aos ensaios de reometria oscilatória.

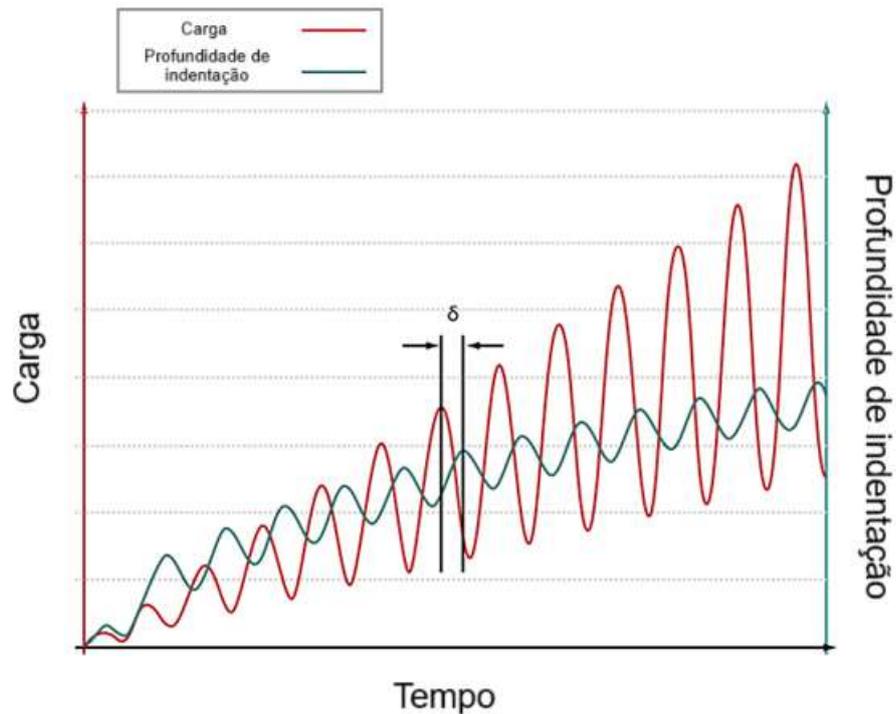
$$E' = \left(\frac{K}{2\beta} \right) \sqrt{\pi/A_c} \quad (\text{Eq. 24})$$

$$E'' = \left(\frac{\omega D_s}{2\beta} \right) \sqrt{\pi/A_c} \quad (\text{Eq. 25})$$

$$E^* = E' + iE'' \quad (\text{Eq. 26})$$

$$\text{tg } \delta = E''/E' \quad (\text{Eq. 27})$$

Figura 40 – Ângulo de fase (δ) entre as funções senoidais da carga e da profundidade de indentação.



Fonte: Adaptada de Anton Paar GmbH (2025).