



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Anna Paula de Oliveira Santos

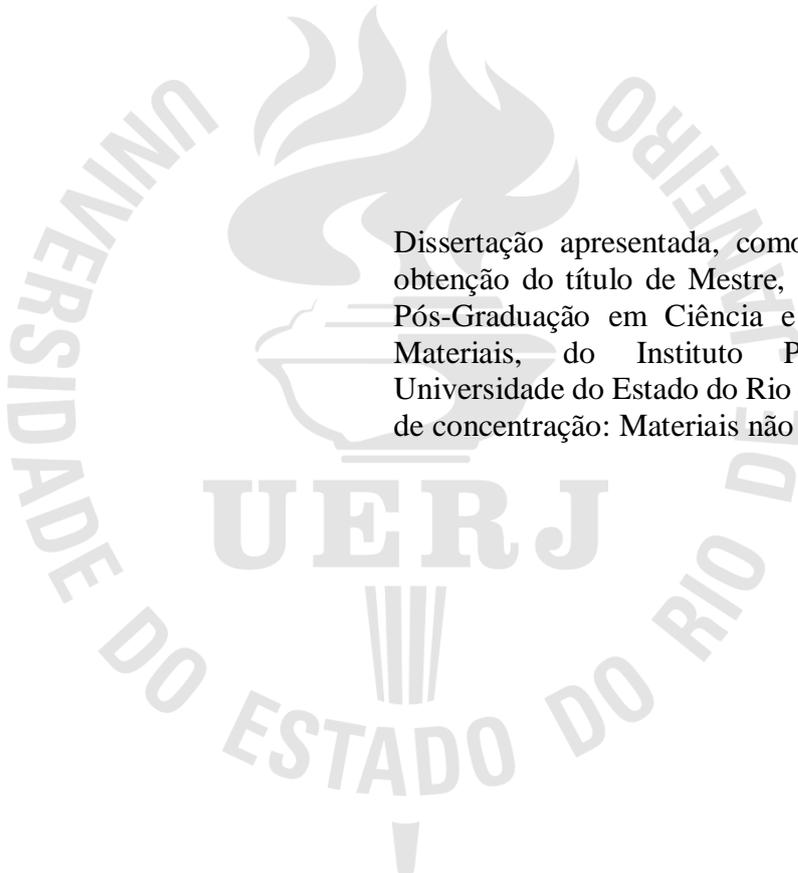
**Desenvolvimento de compósitos de polipropileno com reforço híbrido de
fibras curtas de carbono e grafeno para a indústria automobilística**

Nova Friburgo

2024

Anna Paula de Oliveira Santos

Desenvolvimento de compósitos de polipropileno com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e grafeno para a indústria automobilística



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientadora: Prof(a) Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

Nova Friburgo

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

S237 Santos, Anna Paula de Oliveira.
Desenvolvimento de compósitos de polipropileno com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e grafeno para a indústria automobilística / Anna Paula de Oliveira Santos. - 2024.
83 f. : il.

Orientadora: Marisa Cristina Guimarães Rocha.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polipropileno - Teses. 2. Fibras de carbono - Teses. 3. Grafeno – Teses. 4. Compósitos poliméricos – Teses. 5. Materiais compostos – Propriedades mecânicas – Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.742.3

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Anna Paula de Oliveira Santos

Desenvolvimento de compósitos de polipropileno com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e grafeno para a indústria automobilística

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Aprovada em 18 de setembro de 2024.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Profa. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira
Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA

Profa. Dra. Carolina Seixas Moreira
Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2024

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, que sempre me conduziu com as devidas lições de amor, fraternidade e compaixão hoje e sempre.

Ao meu irmão e pai por todo apoio que sempre me permitiram alcançar meus objetivos.

Aos meus queridos tios Jonete Noblat e Jorge Noblat, pelos incentivos e dedicação que sempre tiveram por mim e por sempre estarem ao meu lado nas horas mais difíceis e felizes da minha vida.

Aos meus queridos Ana Carolina Callegario e André Marques por sempre me acolherem, me aconselharem e me incentivarem a sempre entregar o meu melhor.

Agradecimento especial à minha orientadora Prof^a. Dra Marisa Cristina Guimarães Rocha por toda paciência e orientação ao longo dessa pesquisa.

Ao grupo de Pesquisa da Prof^a Marisa, Jorge Futigami, Ana Cristina Nunes, Nancy Isabel Alvarez que me ajudaram em diversas etapas da pesquisa, sempre muito solícitos e atenciosos.

A Antonieta Middea do CETEM/UFRJ pelo auxílio no recobrimento das amostras e apoio nas análises da micrografia.

Ao Júlio Cesar Jandorno Junior do IMA/UFRJ pelo auxílio na fratura dos materiais compósitos.

Aos membros da Comissão Avaliadora, pela aceitação do convite para compô-la, pela atenção e contribuições valiosas para conclusão deste trabalho.

Ao Instituto Politécnico, a Universidade do Estado do Rio de Janeiro e à Agência de Fomento FAPERJ, pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

RESUMO

SANTOS, Anna Paula de Oliveira. Desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e grafeno para a indústria automobilística. 2024. 83f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2024.

Neste estudo, compósitos poliméricos à base de polipropileno (PP), reforçados com nanopartículas de grafeno (GNP) e fibras curtas de carbono (FCC) foram desenvolvidos, com o objetivo de obter materiais com propriedades mecânicas aprimoradas tais como módulo de elasticidade e resistência à tração maiores, além de elevada estabilidade térmica. A composição dos compósitos foi otimizada por meio de um planejamento experimental utilizando o software Minitab 19, visando identificar a combinação ideal de teores de GNP e FCC. Os compósitos foram processados em uma extrusora de rosca dupla, sob condições específicas de temperatura e rotação, para garantir a dispersão homogênea dos reforços na matriz polimérica. A caracterização dos materiais incluiu ensaios mecânicos (tração, flexão), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos demonstraram que a incorporação de GNP e FCC ao PP promoveu um aumento significativo do módulo de elasticidade e na resistência à tração dos compósitos, em comparação com o polímero base. Essas melhorias nas propriedades mecânicas podem ser atribuídas à eficiente transferência de carga entre a matriz polimérica e os reforços, resultante da alta área superficial específica do grafeno e da rigidez das fibras de carbono. No entanto, a incorporação de reforços na matriz polimérica também levou a uma redução na tenacidade à fratura dos compósitos, indicando uma correlação entre rigidez e tenacidade. A análise termogravimétrica revelou que os compósitos apresentaram maior estabilidade térmica em comparação com o PP puro, indicando uma melhor resistência à degradação térmica. Essa melhoria pode ser atribuída à barreira térmica proporcionada pelas nanopartículas de grafeno e pelas fibras de carbono. A micrografia obtida por MEV permitiu visualizar a distribuição dos reforços na matriz polimérica, evidenciando a formação de uma interface satisfatória entre as fases, fator crucial para a obtenção de propriedades mecânicas superiores. Assim, este estudo demonstrou o potencial dos compósitos de PP reforçados com GNP e FCC para aplicações industriais diversas em diversas que requeiram materiais leves, rígidos e com alta estabilidade térmica. Dentre as amostras analisadas, a amostra 7 (77,5%PP/20%FCC/2,5%GN) e a amostra 4 (75%PP/20%FCC/2,5%GN) demonstraram os melhores resultados. No entanto, considerando a relação custo-benefício, a amostra 7, com menor concentração de grafeno é considerada a melhor opção.

Palavras-chave: nanopartículas; compósito híbrido; polipropileno; fibra curta de carbono; grafeno.

ABSTRACT

SANTOS, Anna Paula de Oliveira. Development of polypropylene hybrid composites with hybrid reinforcement of short carbon and graphene fibers for the automotive industry. 2024. 83f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2024.

In this study, polymer composites based on polypropylene (PP) reinforced with graphene nanoparticles (GNP) and short carbon fibers (FCC) were developed, aiming to obtain materials with improved mechanical properties such as higher modulus of elasticity and tensile strength, in addition to high thermal stability. The composition of the composites was optimized through an experimental design using Minitab 19 software, aiming to identify the ideal combination of GNP and FCC contents. The composites were processed in a twin-screw extruder, under specific temperature and rotation conditions, to ensure homogeneous dispersion of the reinforcements in the polymer matrix. The characterization of the materials included mechanical tests (tensile, flexural), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained demonstrated that the incorporation of GNP and FCC into PP promoted a significant increase in the elastic modulus and tensile strength of the composites, compared to the base polymer. These improvements in mechanical properties can be attributed to the efficient load transfer between the polymer matrix and the reinforcements, resulting from the high specific surface area of graphene and the stiffness of the carbon fibers. However, the incorporation of reinforcements into the polymer matrix also led to a reduction in the fracture toughness of the composites, indicating a correlation between stiffness and toughness. Thermogravimetric analysis revealed that the composites presented greater thermal stability compared to pure PP, indicating better resistance to thermal degradation. This improvement can be attributed to the thermal barrier provided by the graphene nanoparticles and carbon fibers. The micrograph obtained by SEM allowed visualization of the distribution of the reinforcements in the polymer matrix, evidencing the formation of a satisfactory interface between the phases, a crucial factor for obtaining superior mechanical properties. Thus, this study demonstrated the potential of PP composites reinforced with GNP and FCC for diverse industrial applications that require lightweight, rigid materials with high thermal stability. Among the samples analyzed, sample 7 (77.5% PP/20% FCC/2.5% GN) and sample 4 (75% PP/20% FCC/2.5% GN) demonstrated the best results. However, considering the cost-benefit ratio, sample 7, with a lower graphene concentration, is considered the best option.

Keywords: nanoparticles; hybrid composite; polypropylene; short carbon fibers; graphene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Polimerização do monômero obtido do gás propileno para obtenção de PP.....	28
Figura 2 – Óxido de grafite	31
Figura 3 – Definição de planejamento experimental	32
Figura 4 – Representação do espaço experimental “simplex”, para variáveis independentes e misturas	34
Figura 5 – Triângulo equilátero da mistura simplex (superfície de resposta)	35
Figura 6 – Design Padrões para Misturas, da esquerda para a direita (Ponto central, Lattice, Vértice Externos)	36
Figura 7 – Planejamento de experimentos vértices extremos	39
Figura 8 – Extrusora dupla rosca co-rotatória Leistritz (IPRJ/UERJ), modelo ZSE18MAXX-40D	41
Figura 9 – Injetora Eurostec, modelo BL 72.....	42
Figura 10 – Máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo AG-X plus	43
Figura 11 – Índice de fluidez (MFI) do PP e dos compósitos produzidos	46
Figura 12 – Ilustração da superfície de resposta para módulo de elasticidade (Minitab).....	49
Figura 13 – Ilustração da superfície de resposta para resistência a tração (Minitab).....	50
Figura 14 – Ilustração da superfície de resposta para tenacidade (Minitab)	52
Figura 15 – Ilustração da superfície de resposta do módulo de flexão do PP e dos compósitos produzidos	54
Figura 16 – Ilustração da superfície de resposta da resistência a flexão do PP e dos compósitos produzidos	55
Figura 17 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #2	60
Figura 18 – Curva de DSC do resfriamento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #2	61
Figura 19 – Curva de DSC do segundo aquecimento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #2	62
Figura 20 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #4	63
Figura 21 – Curva de DSC do resfriamento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #4	64
Figura 22 – Curva de DSC do segundo aquecimento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #4	65
Figura 23 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #7	66
Figura 24 – Curva de DSC do resfriamento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #7	67
Figura 25 – Curva de DSC do segundo aquecimento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #7	68
Figura 26 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #13	69

Figura 27 – Curva de DSC do resfriamento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #13	70
Figura 28 – Curva de DSC do segundo aquecimento (25 a 250 ⁰ C) da amostra #13	71
Figura 29 – Micrografias do polipropileno	72
Figura 30 – Micrografias da fibra curta de carbono	73
Figura 31 – Micrografias do grafeno	74
Figura 32 – Micrografias dos compósitos híbridos binários e ternários	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das propriedades mecânicas de matrizes, fibras e de compósitos desenvolvidos	23
Tabela 2 – Propriedades do polipropileno H 503 pulverizado fornecidas pelo fabricante	36
Tabela 3 – Propriedades fornecidas pelo fabricante para as fibras curtas de carbono	37
Tabela 4 – Restrições dos componentes das misturas de PP, GN, FCC	38
Tabela 5 – Composição dos compósitos usado no planejamento experimental das misturas...	39
Tabela 6 – Índice de fluidez (MFI) do polipropileno puro e dos compósitos produzidos	45
Tabela 7 – Módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos produzidos	47
Tabela 8 – Resistência a tração do PP e dos compósitos produzidos	48
Tabela 9 – Tenacidade do PP e dos compósitos produzidos	51
Tabela 10 – Módulo da elasticidade em flexão do PP e dos compósitos de PP	53
Tabela 11 – Resistência a flexão do PP e dos compósitos de PP	54
Tabela 12 – Resultados da análise termogravimétrica do polipropileno e dos compósitos produzidos	56
Tabela 13 – Transições térmicas, variação de entalpia e grau de cristalinidade do polipropileno e dos compósitos produzidos	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAGR	Taxa de crescimento anual composta
CFRP	Compósitos reforçados com fibras de carbono
CMP	Compósitos poliméricos
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
FCC	Fibras curtas de carbono
GFRP	Compósitos reforçados com fibras de vidro
GNP	Nanoplaquetas de grafeno
ISO	Organização Internacional de Normalização
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de fluidez
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PP	Polipropileno
PP-g-AM	Anidrido maleico
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
SCF	Short carbon fibers
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1	Compósitos	20
1.1.1	<u>Compósitos poliméricos</u>	22
1.1.2	<u>Compósitos híbridos</u>	23
1.1.3	<u>Nanocompósitos</u>	25
1.2	Polímeros	25
1.2.1	<u>Polipropileno (PP)</u>	26
1.3	Fibra Curtas de Carbono (FCC)	28
1.4	Grafeno (GN)	30
1.5	Planejamento de misturas	31
1.5.1	<u>Modelagem de misturas</u>	32
2	MATERIAIS E MÉTODOS	36
2.1	Materiais	36
2.1.1	<u>Polipropileno (PP)</u>	36
2.1.2	<u>Grafeno (GN)</u>	36
2.1.3	<u>Fibra curta de carbono (FCC)</u>	37
2.1.4	<u>Irganox 1010FF – Antioxidante</u>	37
2.1.5	<u>Compatibilizante</u>	37
2.2	Desenvolvimento dos compósitos	37
2.2.1	<u>Planejamento experimental de misturas</u>	38
2.2.2	<u>Desenvolvimento dos compósitos</u>	39
2.3	Caracterização dos compósitos	40
2.3.1	<u>Propriedades mecânicas dos compósitos</u>	40
2.3.1.1	Propriedades em tração dos compósitos	41
2.3.2	<u>Propriedades térmicas dos compósitos</u>	42
2.3.2.1	Determinação das propriedades térmicas dos compósitos através da calorimetria exploratória diferencial (DSC)	42
2.3.2.2	Determinação da estabilidade térmica das amostras através da análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos	43

2.3.3	<u>Análise morfológica dos compósitos</u>	43
2.3.4	<u>Determinação do índice de fluidez (IF)</u>	43
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
3.1	Resultado do índice de fluidez do polímero puro e das misturas PP/GN/FCC	44
3.2	Propriedades mecânicas em tração e em flexão	46
3.2.1	<u>Ensaio de tração</u>	46
3.2.1.1	Módulo de elasticidade em tração	47
3.2.1.2	Resistência a tração	48
3.2.1.3	Tenacidade	50
3.2.2	<u>Ensaio de flexão</u>	52
3.3	Propriedades térmicas dos materiais obtidas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Grau de cristalinidade (χ_c) obtido através de DSC	55
3.3.1	<u>Análise termogravimétrica (TGA)</u>	55
3.3.2	<u>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</u>	57
3.4	Análise morfológica	70
	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	78

INTRODUÇÃO

A indústria automotiva busca incessantemente por materiais que aliem leveza e resistência, sem comprometer a segurança dos veículos. Nesse contexto, os compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibras curtas têm se destacado, devido à possibilidade de produção em massa por meio de moldagem por injeção e à viabilidade de reciclagem. Esses materiais oferecem uma combinação atrativa de propriedades, tornando-os competitivos nesse setor (Carneiro e Maia, 2000; Wang et al. 2017; Yao et al. 2018; Szabó et al. 2019).

Os últimos trinta anos testemunharam um crescimento exponencial no uso de poliolefinas na indústria automotiva, impulsionado por avanços tecnológicos que aprimoraram suas propriedades. As poliolefinas, polímeros derivados de hidrocarbonetos com ligações duplas carbono-carbono, apresentam um grande potencial de aplicação devido à sua versatilidade (Sadiku et al., 2017).

O polipropileno (PP) destaca-se como o polímero termoplástico mais utilizado nessa indústria. Obtido pela polimerização do propileno, o PP é moldável à altas temperaturas e possui diversas vantagens, como baixa densidade, alta rigidez, boa transparência, facilidade de processamento e baixo custo. Essas características, aliadas à resistência à alta temperatura de distorção, estabilidade dimensional e alta resistência ao impacto, ampliam seu campo de aplicação (Silva et al., 2012; Zhao; LI, 2005).

O polipropileno, constitui a matriz polimérica mais empregada na produção de compósitos. Sua excelente processabilidade, baixo custo e propriedades mecânicas satisfatórias, permitem a obtenção de peças com geometrias complexas através de processos como a moldagem por injeção. Além disso, as propriedades mecânicas do PP podem ser otimizadas pela incorporação de cargas particuladas (talco, mica, argila) ou fibrosas (vidro, juta, fibras de carbono), bem como pela mistura com outros polímeros. Essa flexibilidade de modificação o torna um material altamente adaptável as diversas demandas da indústria automotiva (Silva et al., 2012).

Estudos de mercado projetam um crescimento significativo da demanda por polipropileno e seus compósitos moldáveis por injeção nos próximos anos, com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) estimada em 8,3% entre 2018 e 2025 (Allied Market Research, 2019). A indústria automotiva, em particular, tem impulsionado esse crescimento, devido a crescente demanda por materiais leves, resistentes e com boa relação custo-benefício.

Os compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de vidro e de carbono tem se destacado, especialmente devido a possibilidade de processamento em larga escala.

Os compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de carbono e de carbono tem se destacado, especialmente devido a possibilidade de processamento em larga escala. Os compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de carbono, graças a sua alta produtividade e propriedades mecânicas adequadas, são uma opção promissora para a fabricação de componentes automotivos. Fibras contínuas proporcionam elevada resistência e rigidez, e sua incorporação em matrizes poliméricas geralmente requer processos de fabricação mais complexos e de alto custo, limitando sua aplicação em grande escala. Em contrapartida, as fibras curtas, por permitirem a utilização de processos de moldagem mais versáteis e economicamente viáveis, têm sido amplamente empregadas na produção de compósitos de polipropileno para diversas aplicações. Porém, apesar de alta resistência das fibras de carbono inseridas, ainda apresentam limitações em termos de rigidez e resistência mecânica.

O desempenho mecânico de compósitos termoplásticos reforçados com fibras curtas de carbono é fortemente dependente de diversos fatores, dentre eles o comprimento das fibras e a qualidade da interface matriz-fibra (Mallick, 2021; Seo et al., 2022). A quebra das fibras durante o processamento, que resulta em um comprimento final reduzido, afeta diretamente a resistência à tração do material. Uma adesão interfacial deficiente pode comprometer a transferência de carga entre a matriz e a fibra, resultando em uma redução na resistência à tração, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura do compósito. A baixa energia superficial da fibra e a presença de grupo polares dificultam a molhabilidade (“wetting”) e a formação de ligações químicas com a matriz polimérica (Shaikh et al., 2014; Yao et al., 2018).

Tratamentos de superfície como oxidação, plasma e acoplamento químico são freqüentemente empregados para aumentar a energia superficial das fibras de carbono e promover a adesão com a matriz polimérica. Além disso, o uso de agentes compatibilizantes pode melhorar a compatibilidade entre as fases e fortalecer a interface (Yao et al., 2018; Mallick, 2021; Randall et al., 2022; Karsli et al., 2013). No entanto, a otimização da interface nesses sistemas ainda representa um desafio, e os resultados obtidos até o momento não atendem plenamente às exigências de aplicações requeridas pela indústria automotiva (Mallick, 2021).

Além do comprimento da fibra e a qualidade da interface; a concentração e a fração volumétrica das fibras influenciam significativamente o módulo elástico (em tração, compressão, flexão) dos compósitos (Seo et al., 2022; Fu et al., 2022). Outros fatores, como a

orientação das fibras e as condições de processamento, também desempenham um papel importante nas propriedades mecânicas desses materiais.

Visando superar essas restrições e aprimorar o desempenho mecânico desses materiais, diversos estudos têm investigado a incorporação de cargas inorgânicas em escala nanométrica à matriz polimérica. Relato desses estudos tem demonstrado a eficácia dessa estratégia na melhoria das propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos produzidos, exigindo teores de carga relativamente baixos, geralmente inferiores a 5% (Arao et al., 2013; Jahangiri; Rostamiyan, 2020; Junaedi et al., 2020a; Kalajahi et al., 2020; Wu et al., 2019). A distribuição das nanopartículas entre as fibras e a matriz, promove a formação de uma rede interconectada, contribuindo para a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos. Além disso, as nanopartículas podem atuar como agentes de acoplamento, melhorando a adesão interfacial entre as fases e, conseqüentemente, a transferência de carga. Essa abordagem apresenta a vantagem de não exigir modificações significativas nos processos de fabricação convencionais.

A incorporação de nanopartículas em compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de carbono representa uma área de pesquisa promissora, com potencial para gerar novos materiais com propriedades superiores. Estudos demonstram que a adição de nanopartículas aumenta a resistência ao cisalhamento interfacial, resultando em materiais com maior resistência e módulo. O uso de agentes compatibilizantes, como o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-AM), potencializa os efeitos das nanopartículas.

Arao et al. (2013) investigaram o efeito da adição de diferentes tipos de nanopartículas, como sílica (50 nm), alumina (100 nm), nanotubos de carbono (10-15 nm) e argilas, em compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de carbono. Os autores empregaram um baixo teor de nanopartículas e o compatibilizante, o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM), com o objetivo de melhorar a adesão interfacial entre as fibras e a matriz polimérica. Os resultados obtidos demonstraram que a incorporação das nanopartículas, com exceção das argilas, proporcionou um aumento significativo, tanto do módulo elástico em tração, quanto da resistência mecânica dos compósitos. Esse acréscimo nas propriedades mecânicas foi atribuído à melhoria da adesão interfacial promovida pela presença das nanopartículas e do compatibilizante.

O grafeno é um material bidimensional com notável área superficial e elevada razão de aspecto, que tem sido objeto de intensa pesquisa como reforço em matrizes poliméricas. A literatura científica tem demonstrado de forma consistente que a incorporação de nanopartículas, como o grafeno, em compósitos poliméricos constitui uma estratégia eficaz para

o aprimoramento das propriedades mecânicas e da adesão interfacial entre as fases constituintes (Kumar et al., 2021; Ibrahim et al., 2021)

Melhoria do módulo de flexão de compósitos de polipropileno reforçados com fibra de carbono tem sido observado com a incorporação de nanoplaquetas de grafeno nestes compósitos (Junaedi et al., 2020; Ashori et al., 2017). Estudos indicam que a sinergia entre o grafeno e outros aditivos, como agentes compatibilizantes e nanopartículas de diferentes naturezas, pode otimizar ainda mais as propriedades mecânicas e funcionais desses compósitos (Ajourloo et al., 2019).

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de materiais compósitos híbridos para a indústria automotiva, com o intuito de atender à crescente demanda por componentes mais leves e resistentes, passíveis de serem produzidos através de moldagem por injeção e capazes de contribuir para a redução do peso dos veículos e o conseqüentemente para o aumento da eficiência energética.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Desenvolver compósitos híbridos de polipropileno (PP) carregados com fibras curtas de carbono (FCC) e nanoplaquetas de grafeno (GNP), visando sua aplicação na indústria automotiva.

Objetivos Específicos

- Determinar as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas dos nanocompósitos de polipropileno/ carregados com nanoplaquetas de grafeno (GNPs), dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de carbono, e dos compósitos de polipropileno carregados com reforço híbrido de nanoplaquetas de grafeno (GNPs) e fibras curtas de carbono, visando a obtenção de materiais leves, com melhor desempenho mecânico, e estabilidade térmica e dimensional.

- Avaliar o efeito da incorporação do grafeno nas propriedades do polipropileno utilizando a metodologia de superfície de resposta.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica do tema dessa dissertação é apresentada abordando os seguintes itens:

1.1 Compósitos

Materiais compósitos são definidos como sistemas heterogêneos constituídos por duas ou mais fases distintas, quimicamente diferentes e macroscopicamente identificáveis. A combinação desses materiais resulta em um material composto com propriedades únicas e, freqüentemente, superiores àquelas apresentadas por seus constituintes individuais quando analisados isoladamente (Marinucci, 2011).

Uma ampla gama de materiais compósitos é caracterizada por uma microestrutura bifásica, composta por uma matriz contínua que engloba uma fase dispersa. As propriedades mecânicas, físicas e químicas dos compósitos são intrinsecamente relacionadas às propriedades individuais de cada fase constituinte, às suas respectivas frações volumétricas e à morfologia da fase dispersa. A morfologia, por sua vez, é definida pela forma, tamanho, distribuição espacial e orientação das partículas dispersas na matriz (Callister Jr, 2002).

Compósitos particulados são caracterizados pela dispersão de partículas de tamanho micrométrico ou nanométrico em uma matriz contínua. A morfologia das partículas, que abrange uma ampla variedade de formas e tamanhos, influencia significativamente as propriedades do material composto. Devido à distribuição aleatória e isotrópica das partículas, os compósitos particulados apresentam propriedades mecânicas que são, em geral, independentes da orientação. A facilidade de processamento e o custo relativamente baixo tornam esses materiais atrativos para diversas aplicações. No entanto, comparados aos compósitos reforçados por fibras, os compósitos particulados apresentam menor resistência à tração, sendo mais adequados para aplicações que exigem alta resistência à compressão (Abramovich, 2017; Marinucci, 2011).

Compósitos reforçados com fibras curtas, caracterizados por uma distribuição aleatória e não uniforme de fibras, apresentam, de maneira geral, um comportamento mecânico isotrópico. A orientação aleatória das fibras, combinada com a variação em seus comprimentos, confere ao material propriedades mecânicas que são essencialmente independentes da direção de aplicação da carga. Essa característica, embora não seja

perfeitamente isotrópica, é frequentemente denominada de quase-isotrópica (Lins, 2017; Marinucci, 2011).

Os compósitos reforçados por fibras, caracterizados por uma fase matriz contínua e uma fase dispersa, constituída por fibras longas, destacam-se por suas elevadas resistência e rigidez específicas. Essas propriedades excepcionais são atribuídas à alta razão entre comprimento e diâmetro das fibras, que permite uma eficiente transferência de carga da matriz para o reforço. A combinação de matrizes de baixo peso específico, como polímeros, metais leves ou cerâmicas, com fibras de alta resistência, como carbono ou aramida, resulta em materiais com excelente relação resistência/peso, amplamente utilizados em diversas indústrias (Lins, 2017; Marinucci, 2011; Morgado, 2014).

Além dos compósitos reforçados por fibras, os compósitos particulados constituem outra classe importante de materiais compósitos. A natureza do reforço particulado com partículas de tamanho micrométrico ou nanométrico dispersas em uma matriz, confere a esses materiais propriedades distintas. A eficácia do reforço particulado depende do tamanho, forma e distribuição das partículas, bem como da natureza da interface matriz-partícula.

Compósitos particulados podem ser classificados em duas categorias principais: compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão. Nos primeiros, o mecanismo de reforço é predominantemente mecânico, com as partículas atuando como obstáculos ao movimento da matriz e transferindo parte da carga aplicada. A forte adesão entre a matriz e as partículas é fundamental para otimizar o desempenho mecânico desses materiais. Nos compósitos reforçados por dispersão, as partículas são muito menores e o mecanismo de reforço é predominantemente de natureza física, envolvendo a interação entre as partículas e as discordâncias da matriz. A presença das partículas dificulta o movimento das discordâncias, levando a um aumento significativo da resistência e da dureza do material (Callister Jr, 2012).

A combinação de reforços particulados e fibras curtas em compósitos híbridos tem sido explorada como uma estratégia para otimizar as propriedades mecânicas, aliando a alta resistência à tração das fibras com a alta resistência à compressão das partículas. A sinergia entre os diferentes tipos de reforço permite o desenvolvimento de materiais com propriedades personalizadas para diversas aplicações (Cao; Cameron, 2006; Da Silva et al., 2012; Dos Santos et al., 2017; Mahrholz; Stängle; Sinapius, 2009; Rosso et al., 2006; Silva et al., 2013; Tsai; Cheng, 2009).

1.1.1 Compósitos poliméricos

Como mencionado anteriormente, materiais compósitos são definidos como sistemas heterogêneos constituídos por duas ou mais fases distintas, quimicamente diferentes e macroscopicamente identificáveis. A combinação desses materiais resulta em um material composto com propriedades únicas e, frequentemente, superiores àquelas apresentadas por seus constituintes individuais quando analisados isoladamente (Marinucci, 2011). Considerando o tipo de matriz (fase predominante) podem ser classificados como compósitos poliméricos, compósito cerâmicos ou compósitos metálicos.

Os compósitos poliméricos (CMP) destacam-se por sua leveza, alta resistência específica e rigidez, além de excelente resistência à corrosão e abrasão. A eficácia desses materiais reside na sinergia entre a matriz polimérica, responsável pela coesão do material, e os elementos de reforço, que conferem maior rigidez e resistência. Embora matrizes metálicas e cerâmicas também sejam utilizadas na produção de compósitos, os CMPs têm se mostrado mais promissores devido à combinação única de propriedades que oferecem (Clyne; Hull, 2019; Suresh; Hsiao, 2012).

Os compósitos poliméricos podem ser constituídos de matriz termoplástica ou de matriz termorrígida. Aqueles de matriz termoplástica apresentam vantagens significativas em relação aos compósitos de matriz termorrígida, como custo de fabricação reduzidos devido à ausência de processos de cura, maior facilidade de processamento e reprocessamento, vida útil potencialmente ilimitada e baixo teor de umidade. No entanto, a alta viscosidade e as elevadas temperaturas de processamento de algumas matrizes termoplásticas, bem como a necessidade de tratamentos superficiais para promover a adesão entre a matriz e os reforços polares, representam desafios a serem superados.

Comparativamente, tanto compósitos termoplásticos quanto termorrígidos apresentam vantagens em relação aos compósitos com matrizes metálicas e cerâmicas, devido às temperaturas de processamento mais baixas e à maior facilidade de conformação.

Entre os polímeros termoplásticos mais comumente utilizados como matrizes, destacam-se o polietileno de alta densidade (PEAD), o polipropileno (PP) e o policloreto de vinila (PVC) (Grison et al., 2015).

A indústria de compósitos tem experimentado um crescimento exponencial nas últimas décadas, impulsionada pelo desenvolvimento de novos materiais e tecnologias de processamento. Os compósitos reforçados com fibras de vidro (GFRP) e carbono (CFRP) são

exemplos emblemáticos dessa evolução, encontrando aplicações em diversos setores industriais (Ashby; Jones, 2013; Marques, 2015).

No contexto do desenvolvimento de materiais compósitos, a seleção adequada das fibras e da matriz é crucial para o desempenho final do material. A Tabela 1 apresenta um panorama das propriedades de diferentes materiais comumente utilizados como reforços e matrizes, auxiliando na escolha do material mais adequado para cada aplicação.

Tabela 1 – Comparação das propriedades mecânicas de matrizes, fibras e de compósitos desenvolvidos.

Material	Densidade ρ (g/cm ³)	Módulo de Elasticidade E (GPa)	Resistência σ (MPa)
Fibras			
Carbono	1,95	390	2200
Vidro	2,56	76	1400 – 2500
Kevlar	1,45	125	2760
Matrizes			
Epóxi	1,2 – 1,4	2,1 – 5,5	40 – 85
Poliéster	1,1 – 1,4	1,3 – 4,5	45 – 85
Polipropileno	0,91	1,2 – 1,7	50 – 70
Compósitos			
CFRP em Epóxi	1,5	189	1050
GFRP em Poliéster	2,0	48	1240
Metais			
Aço	7,8	207	1000
Alumínio	2,8	71	500

Fonte: Adaptado pela Autora, 2024.

1.1.2 Compósitos híbridos

Compósitos híbridos emergem como uma classe de materiais avançados, caracterizados pela combinação de diferentes tipos de reforços em uma matriz polimérica. Essa sinergia entre os constituintes permite a obtenção de propriedades otimizadas, aliando alta performance mecânica a custos competitivos e facilidade de processamento. A literatura científica (Ghasemzadeh-Barvarz; Duchesne; Rodriguez, 2015; Silva, Freire Jr., Aquino, 2004)

demonstra que a combinação de fibras com características complementares resulta em materiais com propriedades superiores as apresentadas pelos compósitos monofásicos.

A natureza híbrida dos compósitos confere a esses materiais muita versatilidade, permitindo a obtenção de propriedades sob medida para diversas aplicações (Grison, 2012). A microestrutura complexa dos compósitos híbridos, caracterizada pela distribuição e orientação das fibras, exerce uma influência significativa nas propriedades mecânicas. A adesão interfacial entre as fibras e a matriz é outro fator crucial, uma vez que a transferência eficiente de cargas entre os constituintes é fundamental para a obtenção de altas resistências mecânicas.

As propriedades de um compósito híbrido são resultantes da interação complexa entre diversos parâmetros, incluindo o teor e tipo de fibra, o comprimento e a orientação das fibras, a distribuição das fibras na matriz, a adesão interfacial e as propriedades intrínsecas da matriz polimérica. A otimização desses parâmetros permite o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas, como alta resistência à tração, rigidez, tenacidade à fratura e resistência ao impacto (Jawaid; Abdul Khalil, 2011).

A evolução dos compósitos híbridos tem sido acompanhada por uma crescente sofisticação nas técnicas de combinação de materiais conforme evidenciado pelos trabalhos de Kretsis (1987).

A seleção do tipo de compósito a ser utilizado em um projeto deve levar em consideração as vantagens específicas de cada material, bem como as condições de carregamento a que o componente estará sujeito. A escolha adequada do compósito é fundamental para garantir o desempenho otimizado da estrutura.

1.1.3 Nanocompósitos

Nanocompósitos emergem como uma classe de materiais avançados que têm atraído crescente interesse tanto na academia quanto na indústria. A combinação sinérgica de propriedades de nanomateriais e polímeros confere a esses compósitos características únicas, com potencial para revolucionar diversas áreas tecnológicas.

Na indústria aeroespacial, por exemplo, os nanocompósitos têm se destacado como uma alternativa promissora aos materiais metálicos tradicionais. Sua leveza, elevada resistência específica e excelente resistência térmica os tornam ideais para a fabricação de componentes estruturais, contribuindo para a redução do peso das aeronaves e o aumento de sua eficiência.

Além disso, nanocompósitos têm demonstrado grande potencial para aplicações em células a combustível, devido à sua capacidade de operar em ambientes com altas temperaturas

e em contato com diversos reagentes químicos. A alta resistência térmica dos nanocompósitos também os torna materiais atrativos para sistemas de isolamento elétrico, oferecendo uma alternativa mais leve e eficiente aos materiais convencionais (Sadiq Bhat; Shafi Mir, 2021).

1.2 Polímeros

Os polímeros, macromoléculas formadas por unidades repetitivas (meros), são materiais de fundamental importância na sociedade moderna. Sua versatilidade, aliada à facilidade de processamento e baixo custo, os torna estratégicos em diversos setores industriais. A demanda por polímeros cresceu significativamente após a Segunda Guerra Mundial, impulsionada pela necessidade de produtos manufaturados (Rahman et al., 2021).

Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos. Termoplásticos, como o polietileno e o poliestireno, fundem ou amolecem com o calor e podem ser moldados repetidamente, enquanto termorrígidos, como a baquelite e as resinas epóxi, sofrem uma reação de cura irreversível, adquirindo rigidez e resistência ao calor. A estrutura molecular dos polímeros, caracterizada por longas cadeias de meros unidos por ligações covalentes, confere a esses materiais propriedades únicas, como alta flexibilidade, resistência e baixo peso específico. Por causa de sua reação irreversível de polimerização, os polímeros termorrígidos apresentam características de elevada rigidez, dureza e frequentemente fragilidade, entretanto o aquecimento provoca a decomposição do material, dificultando sua reciclagem (Gutiérrez et al., 2014).

A história dos polímeros remonta ao século XIX, com a modificação química de polímeros naturais. No entanto, foi na década de 1920, com os trabalhos de Hermann Staudinger, que se consolidou a compreensão da natureza macromolecular desses materiais. As aplicações dos polímeros são vastas e abrangem diversos setores, como a indústria automotiva, embalagens, construção civil, eletrônica e biomedicina.

A etimologia da palavra "polímero" encontra suas raízes no grego clássico, onde "poli" significa "muitos" e "meros", "partes", refletindo a natureza macromolecular dessas substâncias. Caracterizados por massas moleculares elevadas, na ordem de 10.000 a 1.000.000 g.mol⁻¹, os polímeros são formados pela repetição de unidades estruturais menores, denominadas meros, unidos por ligações covalentes.

A síntese de polímeros ocorre por meio de reações de polimerização, nas quais monômeros reagem entre si, formando longas cadeias. Essa formação pode ocorrer de forma natural, como na biossíntese de proteínas e polissacarídeos, ou de forma sintética, através de

processos químicos controlados. A produção industrial de polímeros sintéticos, iniciada no século XIX, permitiu o desenvolvimento de uma vasta gama de materiais com propriedades e aplicações diversificadas, incluindo poli (metacrilato de metila), poliestireno, poli (cloreto de vinila), polietileno e polipropileno (Rasmussen, 2018).

A ubiquidade dos polímeros na sociedade contemporânea é inegável. Seus usos abrangem desde a medicina, com a produção de medicamentos e dispositivos médicos, até a indústria, com aplicações em transportes, construção civil e eletrônicos. A versatilidade dos polímeros e sua capacidade de serem adaptados a diversas necessidades os tornam materiais indispensáveis no mundo moderno.

As cadeias dos polímeros termoplásticos se associam por meio de forças intermoleculares, que possibilitam que esses materiais amoleçam ou sofram um processo de fusão (quando o calor é aplicado e sejam moldados e retenham essa forma ao resfriar). Esse processo é reversível, o que torna esses materiais candidatos ideais para serem processados por moldagem por injeção. Quando o polímero é semicristalino, o amolecimento se dá com a fusão da fase cristalina. São fusíveis, solúveis, recicláveis. Exemplos de termoplásticos são: polietileno (PE), poliestireno (PS), poliamida (Náilon), poli (cloreto de polivinila) (PVC), entre outros. Já os termorrígidos (ou termofixos), sofrem um processo diferente ao serem amolecidos. Com o aquecimento, o polímero termorrígido sofre o processo de cura no qual se há uma reação química irreversível, com a formação de ligações cruzadas, tornando-se rígido. Aquecimentos posteriores não alteram o seu estado físico, ou seja, não há mais amolecimento, tornando-se infusível e insolúvel. Exemplos de termorrígidos são: baquelite, resina epóxi, poliuretano, poliéster etc (Canevaloro, 2002; Grumezescu, 2019).

1.2.1 Polipropileno (PP)

A produção comercial de PP foi revolucionada na década de 1950 por Giulio Natta, que, por meio de um processo catalítico inovador, obteve polímeros estereorregulares com propriedades superiores. O desenvolvimento de catalisadores organometálicos à base de titânio e alumínio foi fundamental para a obtenção de polímeros com propriedades controladas e reproduzíveis. Após 1957, a parceria entre Giulio Natta e a empresa Montecatini resultou na produção do primeiro polipropileno isotático, uma forma estereorregular do polímero que confere propriedades mecânicas e térmicas superiores (Jubinvill et al., 2020).

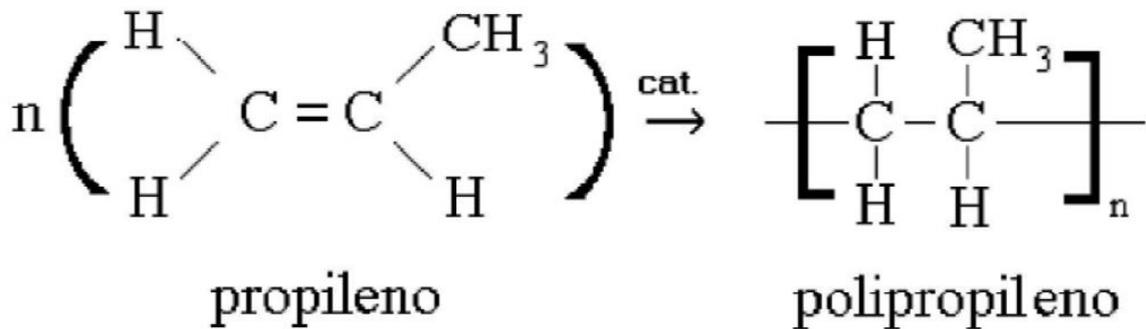
Inicialmente, a produção de polipropileno se dava por meio de processos em suspensão, nos quais o monômero (propileno) era polimerizado em um meio líquido, na

presença de um catalisador. Essa metodologia resultava em uma mistura heterogênea de polímero cristalino e amorfo, exigindo etapas adicionais de purificação para a remoção do catalisador e dos polímeros atáticos. A busca por processos mais eficientes e versáteis levou ao desenvolvimento de tecnologias em massa, onde o solvente foi substituído pelo próprio monômero líquido. Essa mudança permitiu simplificar o processo e aumentar a produtividade. Paralelamente, a otimização dos catalisadores, tanto em termos de atividade quanto de seletividade, foi fundamental para a obtenção de polímeros com propriedades mais controladas e a redução de subprodutos. A introdução de catalisadores de alta atividade possibilitou a implementação de novos processos e tecnologias, tornando a produção de polipropileno mais sustentável e econômica (Posch, 2011).

A produção industrial de PP é caracterizada por uma ampla gama de tecnologias e tipos (grades) de polímero, cada um com propriedades e aplicações específicas. Licenciadores de tecnologia como UNIPOL e LyondellBasell oferecem diferentes processos de produção, que se diferenciam principalmente pela natureza dos catalisadores, condições de reação e configuração dos reatores. A diversidade de graus de PP é resultado da combinação de diferentes comonômeros, catalisadores e condições de polimerização, o que permite ajustar as propriedades do polímero para atender a diversas aplicações. As propriedades físicas do PP, como rigidez, transparência e resistência ao calor, variam significativamente em função da microestrutura do polímero, que é influenciada por fatores como a distribuição de massa molar, o grau de cristalinidade e a composição numérica. Embora a tecnologia UNIPOL seja amplamente utilizada na indústria, é importante destacar que a escolha da tecnologia e dos aditivos utilizados em um processo de produção específico depende de diversos fatores, incluindo a escala de produção, os requisitos de qualidade do produto e as estratégias de cada empresa (Alsabri; Tahir; Alghamdi, 2022).

O polipropileno destaca-se como um polímero de engenharia com propriedades mecânicas e físicas balanceadas, aliadas a uma excelente processabilidade e baixo custo. Essas características o tornam um material versátil, amplamente utilizado em diversas indústrias, como a automotiva e a têxtil. No entanto, o PP apresenta algumas limitações, como baixa estabilidade dimensional e térmica, que podem restringir suas aplicações em ambientes com altas temperaturas ou sob condições de estresse mecânico. Para superar essas limitações, têm sido intensamente investigadas estratégias de modificação da matriz polimérica, como a incorporação de diferentes tipos de reforços, visando melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e dimensionais do material (Agrawal; Satapathy, 2014). Na Figura 1, é representada a estrutura do propileno e do monômero do polipropileno.

Figura 1- Polimerização do monômero obtido do gás propileno para obtenção de PP.



Fonte: Adaptado pela Autora, 2024.

1.3 Fibras Curtas de Carbono (FCC)

Nos últimos anos, a utilização de fibras curtas de carbono como elementos de reforço se tornou uma área ativa de pesquisa, no desenvolvimento de materiais compósitos de alto desempenho, devido à sua combinação de propriedades específicas, como propriedades mecânicas superiores, incluindo alta resistência específica e módulo, baixa densidade, expansão térmica, resistência ao calor e estabilidade química. Devido a essas vantagens, compósitos de polímero de fibra de carbono reforçado (do inglês Carbon fiber– reinforced polymer - CFRP) têm sido amplamente utilizados nas indústrias aeroespacial, automotiva e de defesa (Kaybal et al., 2018).

A fibra curta de carbono é um material de reforço atraente devido às suas excelentes propriedades mecânicas, como alta resistência à tração (2-7 GPa, muito maior do que o aço), alto módulo de tração (200-900 GPa) e excepcional resistência à compressão (até 3 GPa). Também possui baixa densidade (1,75–2,18 g/cm³, menor que o aço – 7,8 g/cm³), baixa expansão térmica, boa resistência à temperatura, excelente condutividade elétrica e térmica (Shaikh, 2018).

Rezaei, Yunus e Ibrahim (2009) desenvolveram compósitos de polipropileno reforçados com fibras de carbono curta (PP/ “short carbono fibers” (SCF) com processamento de mistura no estado fundido e prensagem a quente. As propriedades termomecânicas destes compósitos foram investigadas, levando em consideração o efeito combinado do comprimento médio da fibra. A estabilidade térmica do compósito foi avaliada por meio da análise termogravimétrica (TGA) e por análise mecânica-dinâmica (DMA), que foi usada para medir as propriedades de amortecimento dos compósitos. Por fim, os autores concluíram que um

aumento no comprimento da fibra pode promover o aumento da estabilidade térmica de compósitos PP/SCF e das propriedades de amortecimento também.

Unterweger et al. (2020) avaliaram a influência do comprimento e do teor da fibra nas propriedades mecânicas e elétricas de compósitos de polipropileno reforçados com fibra curta de carbono moldados por injeção. Dentro da faixa investigada, as propriedades do material foram dependentes do comprimento e do teor da fibra. Resistência à tração, módulo de tração, resistência ao impacto de corpos de prova com entalhe e condutividade apresentaram correlação linear altamente precisa com o comprimento médio da fibra em peso. A resistência à tração e o módulo apresentaram também uma correlação linear muito bem ajustada com o teor em volume da fibra. Os melhores resultados foram obtidos para um compósito formulado com 15% em volume de FCC, com 98 MPa de resistência à tração, módulo de tração de 14,4 GPa e condutividade elétrica de 10^{-2} S/cm.

Junaedi et al. (2020) analisaram o comportamento de transição dúctil para frágil do compósito de polipropileno reforçado com fibras curtas de carbono. Inicialmente, os compósitos de PP reforçados com FCC com uma composição variável de FCC na faixa de 0-40% em peso foram primeiro processados em uma extrusora de rosca dupla e posteriormente moldados por injeção para produzir os corpos de prova para os testes. Os resultados experimentais indicaram um aumento do módulo de tração e da resistência, juntamente com uma rápida diminuição dos valores de deformação na ruptura com o aumento do teor do FCC. Diminuição repentina na deformação na ruptura foi observada em compósitos na faixa de 10-15% m/m FCC. Para estudar mais essa redução repentina na deformação na ruptura, uma investigação foi realizada em compósitos que continham 10-15% m/m de FCC, começando com 10% m/m de fibra com incremento de 1% a 15% m/m de FCC. Os resultados deste estudo mostraram que a redução da deformação na ruptura não foi linear; pelo contrário, foi acompanhada por uma transição dúctil para frágil, que ocorreu especificamente na faixa de 12-13% m/m de FCC e que continuou a diminuir com o aumento no teor de FCC.

Em outro estudo de Junaedi et al. (2020), apresentaram uma abordagem simplificada para correlacionar os valores experimentais de resistência à tração de compósitos à base de polímeros reforçados com fibras curtas de carbono orientada aleatoriamente. Para tanto, um modelo constitutivo para correlacionar os valores experimentais de resistência à tração de compósitos reforçados com FCC foi desenvolvido, com base em uma regra de misturas. Os resultados experimentais dos compósitos reforçados com fibras curtas de carbono relatados nos trabalhos anteriores mostraram um aumento não linear da resistência à tração com o aumento da fração volumar da fibra. Foi também verificado que a resistência experimental dos

compósitos é significativamente dependente da tensão interfacial entre fibra-matriz e da porcentagem de fibras orientadas na direção de carregamento (tração). Assim, a dependência da orientação das fibras foi incorporada, assumindo que a porcentagem de fibras alinhadas segue a Função de Distribuição de Probabilidade de Weibull. As correlações dos resultados experimentais do trabalho publicado anteriormente (Junaidi et al., 2017) e de outros dados disponíveis na literatura (Foss et al., 2014; Kada et al., 2018; Rezaei; Yunus; Ibrahim, 2007; Várdai et al., 2020), com o modelo proposto, foram consideradas em boa concordância. O modelo analítico proposto por Junaedi et al. (2020) foi comparado com outros modelos analíticos e se verificou que este modelo apresentou uma melhor concordância com os resultados experimentais relatados.

1.4 Grafeno (GN)

Possivelmente, o grafeno seja o material que tem gerado maior interesse na última década para ser utilizado como carga em compósitos poliméricos. O grafeno é definido como uma monocamada atômica de carbono com hibridação sp^2 , em uma estrutura hexagonal bidimensional. Essa estrutura hexagonal do grafeno é composta por duas sub-redes equivalentes de átomos de carbono, unidos entre si por ligações sigma. Cada átomo de carbono que compõe a rede possui uma ligação pi, que contribui para deslocalização de elétrons na rede (Zhu et al., 2010).

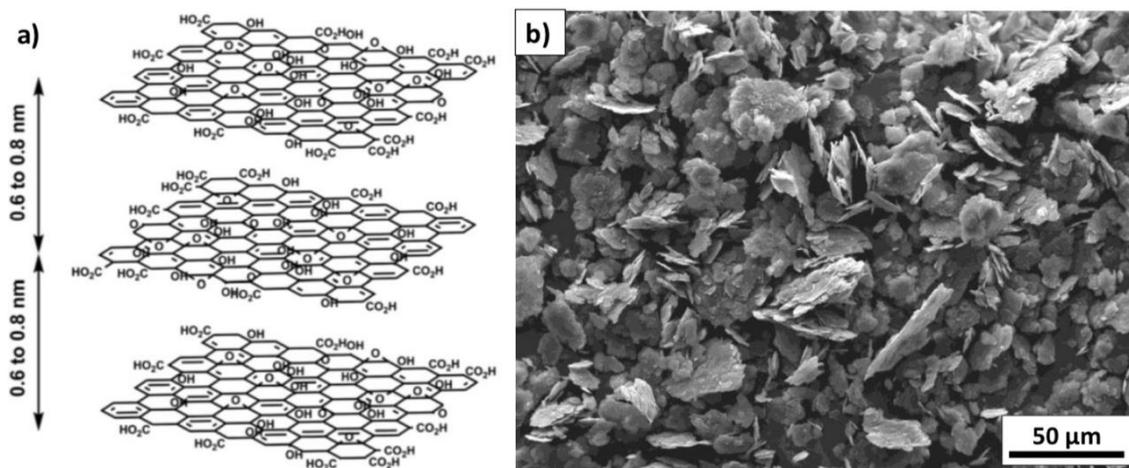
A nomenclatura e caracterização do grafeno têm sido objeto de intenso debate na comunidade científica. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) estabeleceu, em 1994, uma definição inicial para grafeno como uma monocamada de átomos de carbono arranjados em uma estrutura hexagonal (Boehm; Setton; Stumpp, 1994) No entanto, a utilização do termo em diversos contextos e a descoberta de novas formas alotrópicas do carbono demandaram uma revisão mais precisa e abrangente. A Organização Internacional de Normalização (ISO) contribuiu significativamente para a padronização da terminologia, definindo rigorosamente o grafeno como uma monocamada bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 . Materiais compostos por um número limitado de camadas, geralmente entre três e dez, são classificados como grafeno de poucas camadas. A partir de um determinado número de camadas, a estrutura passa a ser caracterizada como grafite, com propriedades físicas e químicas distintas. É importante destacar que a presença de defeitos, impurezas e a interação com o substrato podem influenciar significativamente as propriedades eletrônicas e mecânicas do grafeno. Além disso, a funcionalização química, como

a oxidação, gera o óxido de grafeno, um material com propriedades eletrônicas e químicas distintas do grafeno puro, devido à presença de grupos funcionais oxigenados (Pollard; Clifford, 2017).

Como a produção de grafeno ainda está muito longe de ser expandida de forma eficiente, materiais à base de grafeno foram desenvolvidos como uma solução para a falta de disponibilidade de grafeno em grandes quantidades. O óxido de grafite é um precursor comum para a produção econômica e escalável de grafeno quimicamente modificado e outros materiais à base de grafeno (Park et al., 2009; Zhu et al., 2010).

As nanoplaquetas de grafite (GNP) são compostas por múltiplas camadas de grafeno que são empilhadas juntas (Figura 2). Assim, a espessura da plaqueta depende do número de camadas (Chung et al., 2002). Este material tem propriedades no plano semelhantes às propriedades no plano do grafite (por exemplo, mecânicas, térmicas e elétricas) (Jang et al., 2008) e pode ser obtido por métodos econômicos envolvendo esfoliação de grafite escamoso natural, por moagem mecânica ou abordagens químicas envolvendo óxido de grafeno, compostos de intercalação de grafite ou grafite expandida (Sengupta et al., 2011).

Figura 2 - Óxido de grafite.



Legenda: a) Esquema do óxido de grafite. B) SEM imagem de nanoplaquetas de grafite.

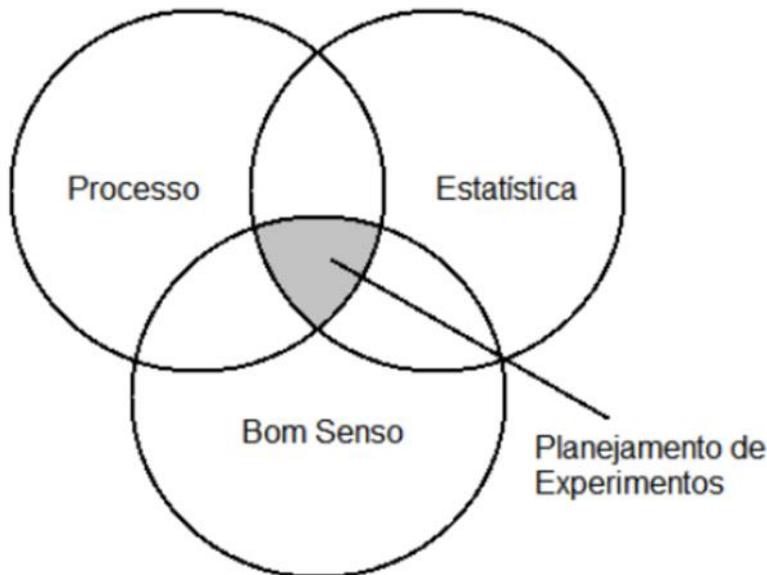
Fonte: Adaptado Chung et al., 2002.

1.5 Planejamento de misturas

O planejamento experimental, conforme destacado por Rodrigues e Iemma (2009), emerge como uma ferramenta indispensável na otimização de processos produtivos,

impulsionada pela crescente demanda por eficiência e qualidade na indústria contemporânea. A otimização de processos, que visa a redução de tempo e custos, bem como o aumento da produtividade e da qualidade dos produtos, demanda uma abordagem integrada que contemple o conhecimento do processo, o rigor da análise estatística e o julgamento técnico do profissional (Figura 3).

Figura 3 - Definição de planejamento experimental.



Fonte: Adaptado de Rodrigues e Iemma 2009.

O planejamento experimental constitui uma ferramenta estatística fundamental para a otimização de processos, permitindo a quantificação precisa da influência de variáveis independentes sobre as respostas de interesse. Ao adotar essa metodologia, evita-se a abordagem tradicional de tentativa e erro, que se mostra ineficiente e suscetível a resultados imprecisos (Rodrigues; Iemma, 2009).

Uma das principais vantagens do planejamento experimental reside na redução do número de experimentos necessários para obter informações relevantes sobre o sistema em estudo. Essa redução resulta em economia de tempo, recursos e, conseqüentemente, em um aumento da eficiência do processo de otimização. No entanto, a obtenção de resultados confiáveis e significativos depende de um planejamento cuidadoso, que envolve a identificação das variáveis relevantes, a definição dos níveis de cada variável e a seleção de um design experimental adequado.

No caso de sistemas de misturas, a otimização apresenta desafios particulares, uma vez que as proporções dos componentes estão inter-relacionadas. As variáveis de mistura, que

representam a fração de cada componente na mistura, não são independentes, devendo somar um valor unitário. Essa característica impõe restrições ao espaço experimental e exige a utilização de designs experimentais específicos para misturas, como os simplex lattice e simplex centroidal (Burlein, 2010).

1.5.1 Modelagem de misturas

Modelos de misturas constituem uma ferramenta estatística poderosa para a análise de dados multidimensionais, sendo amplamente empregados em diversas áreas do conhecimento. A flexibilidade desses modelos permite a representação precisa de complexas distribuições de dados, tornando-os particularmente úteis em problemas de classificação e agrupamento (Chan et al., 2008).

No contexto do desenvolvimento de produtos, a modelagem de misturas encontra aplicação na otimização de formulações, onde a relação entre a composição de uma mistura e suas propriedades é de fundamental importância. O planejamento estatístico de misturas, uma modalidade específica de planejamento experimental, é fundamental para a construção de modelos matemáticos que descrevam essa relação de forma precisa e eficiente. Ao contrário dos planejamentos fatoriais, os planejamentos de misturas consideram a restrição de que a soma das proporções dos componentes deve ser igual a um, o que reflete a natureza das misturas.

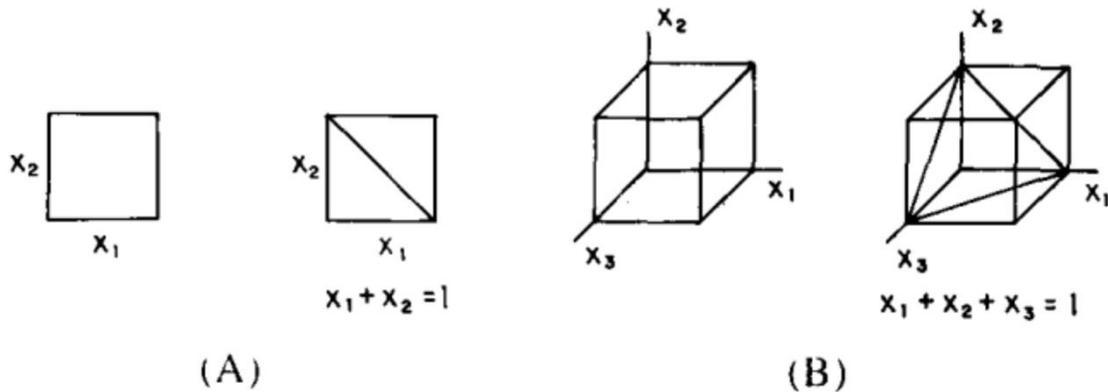
A escolha do planejamento de misturas depende da complexidade do modelo matemático a ser ajustado e do número de componentes da mistura. A execução de um número adequado de experimentos, conforme o planejamento, permite a estimação precisa dos parâmetros do modelo e a avaliação da qualidade do ajuste.

Em situações em que existem restrições experimentais, como a impossibilidade de realizar experimentos em determinadas regiões do espaço experimental, o uso de pseudocomponentes se mostra útil. Essa técnica permite a redefinição do espaço experimental, concentrando os experimentos na região de interesse e garantindo a validade do modelo matemático dentro desse espaço restrito (Coscione; Andrade; May, 2005).

O espaço experimental de um experimento de mistura sofre algumas restrições e, por isso, assume a forma de uma região com $(q - 1)$ dimensões, denominada de “simplex”, sendo q o número de componentes utilizados na formulação da mistura. Essa restrição ocorre pela interdependência dos componentes das misturas (Equação 3), logo, para misturas com três componentes, ($q=3$), o simplex é um triângulo equilátero, formado por um plano diagonal

contido em um cubo, onde a soma das proporções x_1 , x_2 e x_3 em qualquer ponto do triângulo é igual a 1 (Figura 4) (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2001; Burlein, 2010).

Figura 4 – Representação do espaço experimental, “simplex”, para variáveis independentes e misturas.

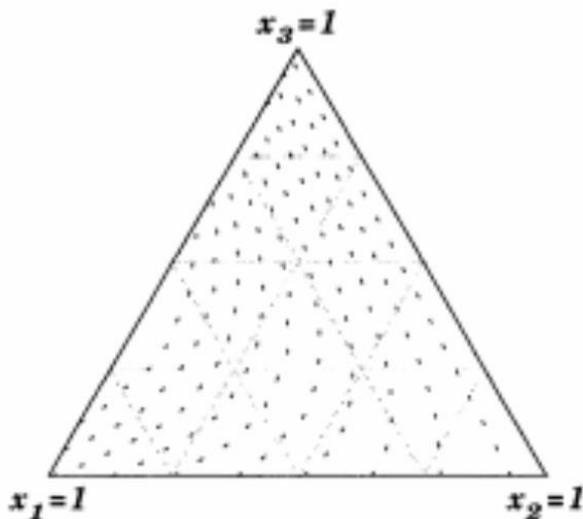


Legenda: (A) duas variáveis, (B) três variáveis.

Fonte: Burlein, 2010.

Todas as composições possíveis da mistura ternária são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser descrita por uma superfície de resposta apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Triângulo equilátero da mistura simplex (superfície de resposta).

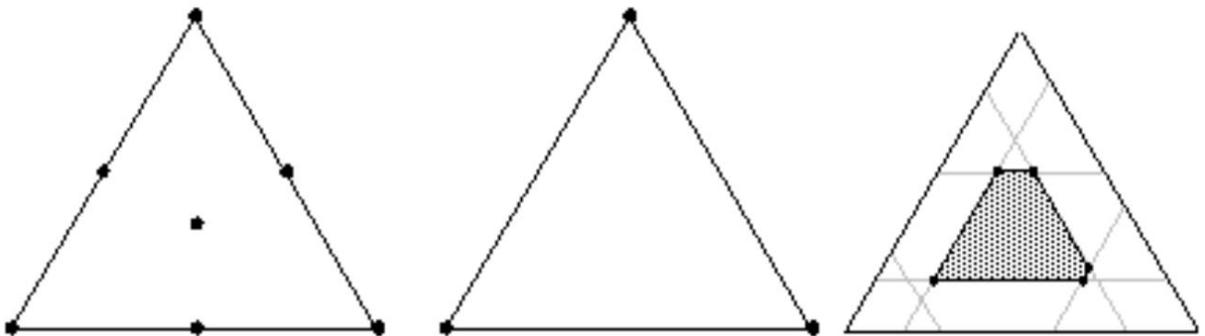


Fonte: Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2001.

A análise estatística das misturas, realizada neste estudo por meio do software Minitab 19, envolve a construção de modelos matemáticos que descrevem a relação entre a composição de uma mistura e suas propriedades.

Os *designs* experimentais mais comumente empregados em estudos de misturas são o simplex de ponto central, o simplex lattice e os vértices extremos (Figura 6). O simplex de ponto central caracteriza-se por uma distribuição uniforme dos pontos experimentais, onde todos os componentes da mistura possuem a mesma proporção. O design simplex lattice, por sua vez, proporciona uma cobertura mais ampla do espaço experimental, distribuindo os pontos de forma uniforme ao longo de suas fronteiras. Por fim, os vértices extremos são utilizados quando os componentes da mistura possuem limites inferior e superior para suas proporções, definindo assim um espaço experimental mais restrito.

Figura 6 – Design Padrões para Misturas, da esquerda para a direita (Ponto central. Lattice, Vértice Extremos).



Fonte: MINITAB, 2019.

A escolha do design experimental adequado depende da complexidade do sistema em estudo e dos objetivos da pesquisa. A utilização de softwares especializados, como o Minitab 19, facilita a geração e análise de dados obtidos em experimentos de misturas, permitindo a construção de modelos precisos e confiáveis.

A modelagem estatística das misturas, empregando o software Minitab 19, foi utilizada tanto para o planejamento experimental quanto para a análise dos dados obtidos no desenvolvimento de compósitos de polipropileno reforçados com grafeno e fibras curtas de carbono. O objetivo era estabelecer uma relação quantitativa entre a composição dos compósitos e suas propriedades mecânica, de forma a avaliar o efeito das cargas nas propriedades da matriz polimérica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos de caracterização dos materiais que foram utilizados neste trabalho são apresentados a seguir.

2.1 Materiais

Seguem as descrições dos elementos constituintes dos materiais compósitos desenvolvidos neste trabalho:

2.1.1 Polipropileno (PP)

O polímero utilizado como matriz nesse trabalho foi o polipropileno homopolímero (PP), H 503 (lote RSGLID022E), fornecido pela BRASKEMTM, o polímero foi pulverizado para incrementar a dispersão da fibra de carbono e do grafeno na matriz. O tamanho do diâmetro máximo das partículas de polipropileno foi de 1mm.

As propriedades do polipropileno, de acordo com a ficha técnica fornecida pela Braskem encontram-se na Tabela 2:

Tabela 2 – Propriedades do polipropileno H 503 pulverizado fornecidas pelo fabricante.

Propriedades			
	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C / 2,16 kg)	D 1238	g/10 min	3,5
Densidade	D 792A	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão	D 790A	MPa	1300
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	35
Alongamento no Escoamento	D 638	%	11
Dureza Rockwell	D 785	Escala R	97
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256A	J/m	30
Temperatura de Deflexão Térmica (0,455 MPa)	D 648	°C	98

Fonte: adaptado de BRASKEN, 2021.

2.1.2 Grafeno (GN)

As nanoplaquetas de grafeno, (xGnP), utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Sigma Aldrich, e apresentaram área de superfície de 500 m²/g e densidade volumétrica de 0,2-0,4g/cm³, tamanho de partícula inferior a 2μ.

2.1.3 Fibras Curtas de Carbono (FCC)

As fibras curtas de carbono Tenax®-A/J HT C804, fabricadas pela Toho Tenax American (USA), fornecidas pela Parabor (Brasil), foram utilizadas como elemento de reforço. As fibras apresentam comprimento médio de 6mm, diâmetro (D) de 7 μm , massa específica de 1,8 g/cm^3 . Essas fibras apresentam recobrimento (“sizing”) específico, para ser aplicado em polietileno e/ou polipropileno. Na Tabela 3 são apresentadas as principais propriedades da FCC.

Tabela 3 - Propriedades fornecidas pelo fabricante para as fibras curtas de carbono.

Propriedades		
	Unidades	Valores
Resistência à Tração	MPa	4500
Módulo de Young	GPa	240
Alongamento na Ruptura	%	1,9
Densidade do Carbono	g/cm^3	1,8
Diâmetro do filamento	μm	7
Resistividade elétrica	$\mu\Omega\text{-cm}$	1380

Fonte: adaptado de Toho Tenax América, 2015.

2.1.4 Irganox 1010 FF

O antioxidante Irganox 1010 FF da BASF, foi utilizado na tentativa de evitar processos de degradação do polipropileno. A composição química é dada pelo *Pentaerythritol tetrakis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate*.

2.1.5. Compatibilizante

O compatibilizante Polybond 3200 da Chemtura, foi incorporado ao experimento 14 para avaliarmos seu efeito nas propriedades obtidas.

2.2 **Desenvolvimento dos compósitos**

Os vários métodos e etapas utilizados neste trabalho serão apresentados a seguir.

2.2.1 Planejamento experimental de misturas

Um planejamento experimental de misturas foi utilizado de forma a promover o entendimento da relação entre as proporções dos constituintes dos compósitos e as propriedades obtidas. Assim, a composição das misturas foi definida pelo software Minitab 19.

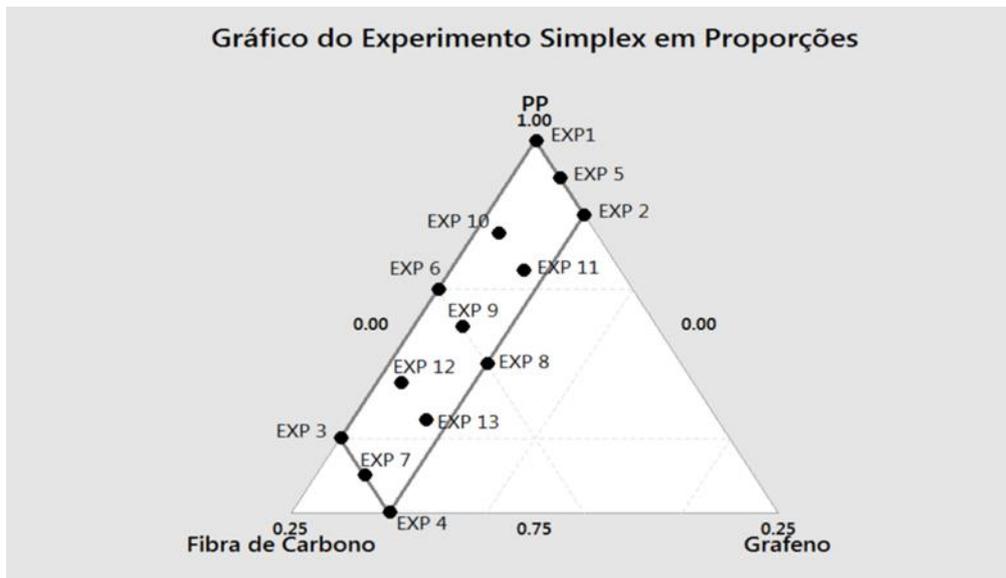
O planejamento experimental foi definido de acordo com as restrições fornecidas e apresentadas na Tabela 4. As formulações foram definidas através do software Minitab 19 utilizado para o planejamento e o tratamento estatístico dos dados. Com o auxílio do software Minitab 19 as concentrações foram definidas, e como havia restrições quanto aos valores dos componentes de mistura se optou em se utilizar o experimento de misturas “vértices extremos” resultando no planejamento de experimentos apresentados na Figura 7.

Tabela 4 - Restrições dos componentes das misturas de PP, GN, FCC.

Componentes	Restrições	
	Mínimo (%)	Máximo (%)
PP	75	100
GN	0	5
FCC	0	20

Fonte: A autora, 2024.

Figura 7 – Planejamento de experimentos vértices extremos.



Fonte: A autora, 2024.

Como ponto de partida, foram adotadas proporções entre os constituintes dos compósitos: PP, PP/GN, PP/FCC, PP/GN/FCC apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição dos compósitos usado no planejamento experimental das misturas.

Código das amostras (PP/FCC/GN(%))	Polipropileno PP (%)	Grafeno GN (%)	Fibra curta de carbono CCF (%)
#1 - (100/0/0)	100	0	0
#2 - (95/0/5)	95	5	0
#3 - (80/20/0)	80	0	20
#4 - (75/20/5)	75	5	20
#5 - (97,5/0/2,5)	97,5	2,5	0
#6 - (90/10/0)	90	0	10
#7 - (77,5/20/2,5)	77,5	2,5	20
#8 - (85/10/5)	85	5	10
#9 - (87,5/10/2,5)	87,5	2,5	10
#10 - (93,75/5/1,25)	93,75	1,25	5
#11 - (91,25/5/3,75)	91,25	3,75	5
#12 - (83,75/15/1,25)	83,75	1,25	15
#13 - (81,25/15/3,75)	81,25	3,75	15

Fonte: A autora, 2024.

2.2.1 Desenvolvimento dos compósitos

Inicialmente foram desenvolvidos 13 experimentos de mistura, relativos aos compósitos de polipropileno puro, polipropileno carregado com nanoplaquetas de grafeno, polipropileno carregado com fibras curtas de carbono e polipropileno carregado com reforço híbrido de nanoplaquetas de grafeno e fibras curtas de carbono. Para iniciar o processamento, os 3 elementos dos compósitos foram secos em estufa a 80°C por 24 horas. As nanoplaquetas de grafeno e as fibras curta de carbono foram manualmente misturadas ao polipropileno, na proporção preestabelecida antes do processo de extrusão. Os materiais foram processados em extrusora dupla rosca co-rotatória Leistritz (IPRJ/UERJ), modelo ZSE18MAXX-40D (Figura 8), com velocidade de rotação de 500 rpm, taxa de alimentação de 5 kg/h e perfil de temperatura de 200/210/190/190/190/190/200/220/220/230°C. Após a extrusão, as amostras foram peletizadas e colocadas em uma estufa durante um período de 12 horas a uma temperatura de 80°C.

Figura 8 - Extrusora dupla rosca co-rotatória Leistritz (IPRJ/UERJ), modelo ZSE18MAXX-40D.



Fonte: A autora, 2024.

O grafeno foi adicionado em concentrações de 1,25%, 2,5%, 3,75% e 5% m/m em algumas amostras e a fibra de carbono foi adicionada nas seguintes concentrações 5%, 10%, 15% e 20% também em algumas amostras. As composições que foram analisadas neste trabalho já foram apresentadas na tabela de composições de misturas (Tabela 5).

Após o resultado dos experimentos, uma nova mistura foi processada, adicionando o agente compatibilizante Polybond 3200, para poder avaliar o seu efeito nas propriedades obtidas. Para o experimento 14 o processamento do compósito foi feito conforme os anteriores, porém foi adicionado compatibilizante ao composto, ficando, portanto, a mistura final como 70% de polipropileno, 5% de grafeno, 20% de fibra curta de carbono e 3% de PP-g-AM.

2.3 Caracterização dos compósitos

2.3.1 Propriedades mecânicas dos compósitos

Para os ensaios mecânicos de tração dos compósitos os corpos de provas foram preparados conforme a norma ASTM D-638, através de moldagem por injeção. Para o processo foi utilizado a injetora EUROSTEC (IPRJ/UEJR), modelo BL 72 (Figura 9). As condições de injeção utilizadas foram: perfil de temperatura de 200/200/200/230°C, pressão de injeção de 85 bar, velocidade de fluxo de 40%. Durante a comutação a posição de 15mm com tempo de 5

segundos. Tempo de resfriamento do molde de 30 segundos, pressão de recalque de 70 bar e tempo de recalque de 5 segundos.

Figura 9 – Injerota Eurostec, modelo BL 72.



Fonte: A autora, 2024.

2.3.1.1 Propriedades em tração dos compósitos

Seguindo a norma ASTM D-638 foram realizados os ensaios de tração no IPRJ/UERJ, na máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo AG-X plus (Figura 10), célula de carga de 5 kN e velocidade de deslocamento de 35 mm/min. Foi utilizado o extensômetro Shimadzu, modelo CS 1000, acoplado ao equipamento, para medir o deslocamento. Para cada amostra foram realizados dez ensaios. Através deste ensaio, pôde-se determinar resistência a tração no escoamento, módulo de elasticidade, e a tenacidade do compósito desenvolvido.

Figura 10 – Máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo AG-X plus.



Fonte: A autora, 2024.

2.3.2 Propriedade térmicas dos compósitos

2.3.2.1 Determinação das propriedades térmicas dos compósitos através da calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) de todos os compósitos foram realizadas em equipamento Pyris 1 da Perkin Elmer (IMA/UFRJ), sob fluxo de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min. As amostras foram inicialmente submetidas ao aquecimento de 25°C até 250°C, a taxa de 10°C/min. Após essa etapa, as amostras foram resfriadas de 250°C até 25°C a taxa de 10°C/min. Posteriormente, um segundo aquecimento foi efetuado de 25°C até 250°C a taxa de 10°C/min. Assim, as temperaturas de fusão e de cristalização foram determinadas através da segunda curva de aquecimento e da curva de resfriamento respectivamente. A massa utilizada será em torno de 7,9 mg e as análises foram conduzidas na faixa de temperatura de 25°C até 250°C.

O grau de cristalinidade (χ_c) das amostras foi calculado pela Equação 1 dada a seguir:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{(1-w)\Delta H_{100\%}} * 100$$

(1)

Onde: ΔH_f é a variação da entalpia de fusão da amostra; w é o teor de reforço no compósito e $\Delta H_{100\%}$ é o valor teórico da entalpia endotérmica para o material 100% cristalino, tida como 209 J/g (Dias et al., 2013; Li; Li; Xie, 2017).

2.3.2.2 Determinação da estabilidade térmica das amostras através da análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos

As análises termogravimétricas de todos os compósitos foram realizadas em equipamento TA Instruments (IMA/UFRJ), modelo Q500, e conduzidas em uma faixa de temperatura com taxa de aquecimento de 10°C/min até 700°C, em atmosfera de nitrogênio.

2.3.3 Análise morfológica dos compósitos

Para realização das análises morfológicas de todos os compósitos, um corpo de prova de tração de cada amostra foi inicialmente fraturado em nitrogênio líquido. Em seguida, a região fraturada foi metalizada com prata em equipamento Bal Tec SCD 005 (MCTI/CETEM). As análises morfológicas foram efetuadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada HITACHI (MCTI/CETEM), modelo TM 3000, com tensão de aceleração de 15 Kv. A micrografia dos compósitos PP/GN/CCF foi obtida com ampliações de 500 e 1000x.

2.3.4 Determinação do índice de fluidez (IF)

O índice de fluidez (IF) é definido pela norma ASTM D 1238. Neste trabalho, foi utilizado um plastômetro de extrusão CEAST 7021, para avaliar de acordo com a ASTM D 1238 nas condições de 230°C e de 2,16kg de carga aplicada, o índice de fluidez dos compósitos produzidos e do polipropileno, de forma a verificar se as condições de processamento dos materiais eram satisfatórias.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A incorporação de cargas particuladas em escala nanométrica e fibras em matrizes poliméricas tem sido amplamente investigada como estratégia para aprimorar as propriedades mecânicas desses materiais. A expectativa é que a adição dessas cargas resulte em um aumento significativo do módulo de elasticidade e da resistência à tração dos compósitos. No entanto, é importante ressaltar que a otimização das propriedades mecânicas é um processo complexo, e a melhoria de determinadas características, como rigidez e resistência, pode ocasionar a redução de outras, como a tenacidade. Essa relação entre propriedades é influenciada por diversos fatores, incluindo a natureza da matriz polimérica, o tipo e a concentração das cargas, e as interfaces entre as fase (Alberola; Mele, 1997; Fu; Xu, Mai, 2002; Lins, 2017; Mareri et al., 1998; Tavman, 1996).

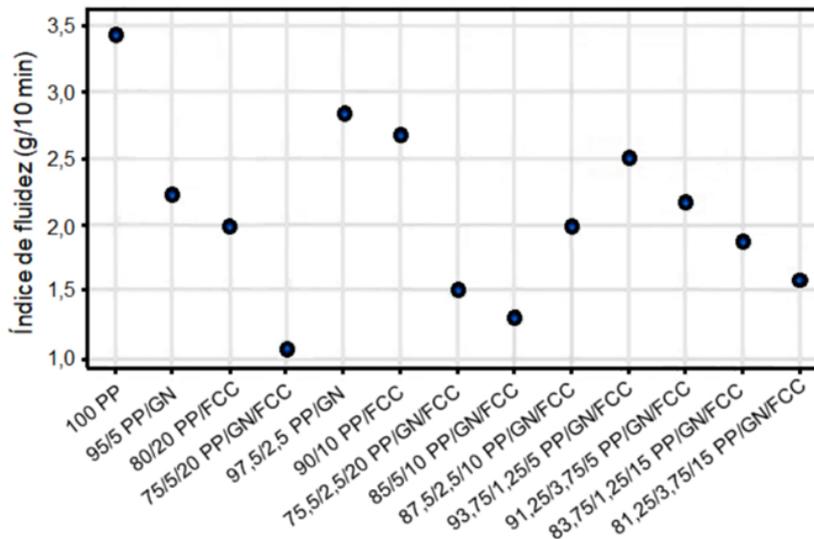
A incorporação de elementos de reforço em matrizes poliméricas para a obtenção de compósitos híbridos pode resultar em melhorias significativas nas propriedades térmicas desses materiais. Em geral, espera-se um aumento na estabilidade térmica e uma redução na entalpia de fusão e cristalização à medida que a concentração de reforço aumenta (Tavman, 1996).

No presente trabalho, os efeitos da incorporação das nanoplaquetas de grafeno (GNP) e do compatibilizante anidrido maleico (PP-g-AM) ao polipropileno (PP) e do desenvolvimento do compósito híbrido PP/PP-g-AM/GNP/FCC foram analisados através da determinação das propriedades termomecânicas e morfológicas dos compósitos produzidos.

3.1 Resultados do índice de fluidez do polímero puro PP e das misturas PP/GN/FCC

O índice de fluidez (MFI) dos materiais obtidos é apresentado na Figura 11. O MFI tende a diminuir com a adição de FCC e/ou GN nos compósitos (Junaedi et al.; 2020). Ao acrescentar as cargas de reforço na matriz poliméricas aumenta a dificuldade de mobilidade das cadeias poliméricas.

Figura 11 - Índice de fluidez (MFI) do PP e dos compósitos produzidos.



Fonte: A autora, 2024.

A Tabela 6 apresenta os valores médios do índice de fluidez do polímero puro (processado como recebido pelo fabricante) e das misturas PP/GN/FCC efetuadas em composições diferentes.

Tabela 6 – Índice de fluidez (MFI) do polipropileno puro e dos compósitos produzidos.

Código das amostras (PP/FCC/GN(%))	MFI (g/10min)	Estimativa de Desvio-Padão	Valor Mínimo	Valor máximo
#1 - (100/0/0)	3,38	0,16	3,10	3,80
#2 - (95/0/5)	2,57	0,14	2,40	2,80
#3 - (80/20/0)	2,05	0,11	1,80	2,20
#4 - (75/20/5)	1,09	0,06	1,00	1,20
#5 - (97,5/0/2,5)	2,94	0,09	2,80	3,20
#6 - (90/10/0)	2,65	0,15	2,30	2,90
#7 - (77,5/20/2,5)	1,43	0,06	1,30	1,50
#8 - (85/10/5)	1,61	0,07	1,50	1,70
#9 - (87,5/10/2,5)	2,01	0,08	1,90	2,10
#10 - (93,75/5/1,25)	2,57	0,11	2,40	2,80
#11 - (91,25/5/3,75)	2,36	0,09	2,20	2,50
#12 - (83,75/15/1,25)	1,92	0,08	1,80	2,10
#13 - (81,25/15/3,75)	1,57	0,07	1,50	1,70

Fonte: A autora, 2024.

De forma a evitar a degradação do polímero, 0,5% de massa de antioxidante (Irganox) foi adicionado ao polímero (PP 100%).

O homopolímero PP “grade” H 503 é uma resina de polipropileno que possui baixo índice de fluidez, o que indica uma maior viscosidade, e é aditivada para uso geral. Esse PP é

indicado para moldagem por injeção, rafia, filmes biorientados e processos convencionais de extrusão (BRASKEM, 2021). O lote do polímero indica que o seu índice de fluidez varia de 3,0 a 3,8.

O polipropileno (PP) utilizado apresentou um Índice de Fluidez de Massa (MFI) de 3,4 g/10 min, valor este que se encontra dentro da faixa esperada, considerando a tolerância informada pelo fabricante. A análise dos dados apresentados na Figura 11 revela que todos os compósitos avaliados exibiram um MFI inferior ao do PP puro. Os compósitos híbridos contendo 5% em massa de grafeno (GN) apresentaram as maiores reduções no MFI. Considerando a relação inversa entre viscosidade e fluxo de fusão, os resultados obtidos indicam que a adição de grafeno e/ou fibras curtas de carbono (FCC) à matriz polimérica promove um aumento na viscosidade do sistema.

Os compósitos poliméricos à base de polipropileno (PP) e grafeno (GN) com proporções de 95/5 e 97,5/2,5% (m/m), respectivamente, apresentaram reduções significativas no Índice de Fluidez de Massa (MFI), da ordem de 35% e 16%. Esse expressivo efeito do grafeno sobre a redução do MFI do polipropileno puro indica uma restrição ao processamento por moldagem por injeção e limita a janela de processabilidade dos materiais. Além disso, o aumento da viscosidade do sistema, decorrente da adição de grafeno, pode comprometer a dispersão homogênea das nanopartículas na matriz polimérica, com consequências negativas para as propriedades mecânicas dos compósitos (Kumar et al.; 2021).

3.2 Propriedades mecânicas em tração e em flexão

As propriedades mecânicas dos materiais, incluindo o módulo de elasticidade, a resistência à tração e a tenacidade, foram determinadas para o polipropileno e para os compósitos, por meio de ensaios de tração realizados de acordo com a norma ASTM D638. Sabe-se que as propriedades mecânicas de compósitos são influenciadas por diversos fatores, tais como a morfologia e o tamanho das partículas de reforço, a área de interface entre as fases, a concentração de carga, o tipo de matriz polimérica, a microestrutura do compósito e a natureza das interações interfaciais entre as partículas e a matriz (Mosavian; Bakhtiari; Sahebian, 2012).

Os resultados da determinação dos ensaios mecânicos em tração serão apresentados a seguir.

3.2.1 Ensaio de tração

Os resultados dos ensaios mecânicos em tração das amostras de polipropileno puro, das misturas de PP/PP-GN-FCC/PP-GN/PP-FCC processados em extrusora dupla rosca em diferentes composições são apresentados abaixo.

3.2.1.1 Módulo de elasticidade em tração

Os valores de módulo de elasticidade em tração obtidos para os materiais processados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos produzidos.

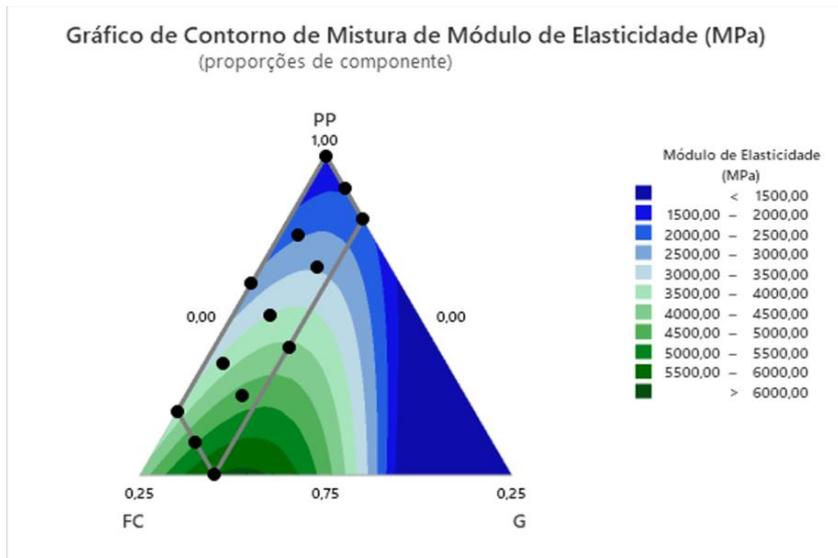
Código das amostras (PP/FCC/GN(%))	Módulo de elasticidade (MPa)	Estimativa de Desvio-Padão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	1623,60	57,00	1545,92	1723,15
#2 - (95/0/5)	1909,00	68,20	1783,65	1980,31
#3 - (80/20/0)	3990,90	86,60	3866,89	4093,65
#4 - (75/20/5)	5679,00	458,00	4932,45	6200,26
#5 - (97,5/0/2,5)	1785,10	109,00	1661,73	1907,31
#6 - (90/10/0)	2770,20	70,60	2657,12	2857,38
#7 - (77,5/20/2,5)	5528,40	180,50	5332,18	5793,95
#8 - (85/10/5)	4327,40	189,20	4157,16	4610,89
#9 - (87,5/10/2,5)	4183,40	98,20	4035,76	4320,54
#10 - (93,75/5/1,25)	2448,50	189,00	2284,78	2740,36
#11 - (91,25/5/3,75)	3063,90	91,40	2965,48	3228,74
#12 - (83,75/15/1,25)	2224,94	9,99	2213,97	2237,99
#13 - (81,25/15/3,75)	4715,30	208,80	4359,28	4873,28

Fonte: A autora, 2024.

Os dados mostram que o módulo da elasticidade aumenta nos compostos ternários com a quantidade de grafeno igual ou superior a 2,5% na sua incorporação, e com a incorporação de 20% de FCC, sendo esse efeito mais evidente na amostra 4 (75%PP/20%FCC/5%GN) e na amostra 7 (77,5%PP/20%FCC/2,5%GN).

Com a utilização do software Minitab foi possível obter as superfícies de resposta (Figura 12), derivadas do planejamento estatístico, efetuado para avaliar o efeito da variação da composição das misturas sobre o módulo de elasticidade.

Figura 12 - Ilustração da superfície de resposta para o módulo de elasticidade (Minitab).



Fonte: A autora, 2024.

A superfície de resposta mostra claramente o efeito predominante da incorporação da fibra de carbono associada ao grafeno ao PP nas propriedades obtidas. Era esperado que o módulo da elasticidade do PP aumentasse com a incorporação do grafeno ou das fibras curtas de carbono, uma vez que esses materiais são mais rígidos do que o PP. É importante ressaltar que há sinergia quando os dois constituintes são adicionados em conjunto, em determinadas proporções.

3.2.1.2 Resistência à tração

A resistência a tração dos compósitos poliméricas esta intrinsecamente ligada ao grau de adesão entre a carga e a matriz, além de ser dependente da área de contato, ou seja, da dispersão da carga inorgânica na matriz (AKIL et al., 2006; EIRAS; PESSAN, 2009). Os valores obtidos de resistência a tração dos materiais processados são mostrados na Tabela 8 apresentados a seguir:

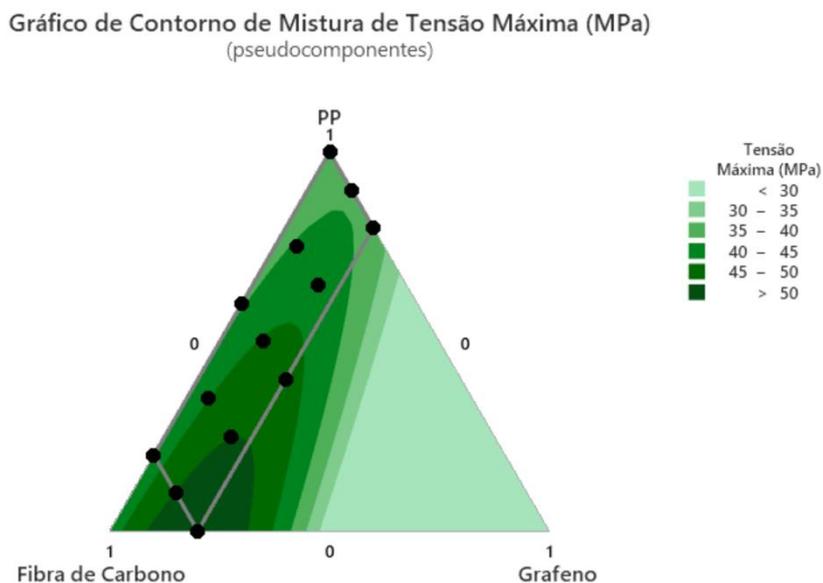
Tabela 8 - Resistência a tração do PP e dos compósitos produzidos.

Código das amostras (PP/ FCC/GN(%))	Resistência a tração (MPa)	Estimativa de Desvio-Padão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	35,58	0,45	34,94	35,99
#2 - (95/0/5)	38,29	0,29	37,76	38,71
#3 - (80/20/0)	40,61	0,49	39,91	40,89
#4 - (75/20/5)	53,80	2,6	50,74	56,73
#5 - (97,5/0/2,5)	38,91	0,08	38,76	38,98
#6 - (90/10/0)	39,58	0,5	38,72	40,38
#7 - (77,5/20/2,5)	50,93	2,33	47,86	54,11
#8 - (85/10/5)	47,07	1,03	46,05	48,89
#9 - (87,5/10/2,5)	44,52	0,67	43,61	45,55
#10 - (93,75/5/1,25)	41,02	0,29	40,66	41,37
#11 - (91,25/5/3,75)	42,18	0,28	41,81	42,53
#12 - (83,75/15/1,25)	45,92	0,53	45,52	47,04
#13 - (81,25/15/3,75)	49,83	1,14	47,41	50,88
#14 - (70/20/5)+3PP-g-AM	64,14	1,78	62,59	66,09

Fonte: A autora, 2024.

A partir da análise da Tabela 8 e da superfície de resposta apresentada na Figura 13, gerada por meio de planejamento experimental utilizando o software Minitab, observou-se que a adição de GN e FCC ao PP promoveu um aumento na resistência à tração. A incorporação de 2,5% ou 5% de GN em conjunto com 20% de FCC mostrou-se particularmente eficaz em elevar a resistência à tração dos compósitos. O compatibilizante PP-g-AM demonstrou ser eficaz em melhorar a interface do compósito, levando a um aumento substancial da resistência à tração da amostra #14.

Figura 13 – Ilustração da superfície de resposta para resistência a tração (Minitab)



Fonte: A autora, 2024.

Dentre os modelos avaliados, o modelo de regressão linear demonstrou ser o mais adequado para descrever a relação entre a resistência à tração e a composição das misturas. O valor de p inferior a 0,002 indica que a relação entre a variável resposta (resistência à tração) e as variáveis explicativas (composição das misturas) é estatisticamente significativa a um nível de confiança elevado. Além disso, o coeficiente de determinação (R^2) do modelo linear (95,09%) foi ligeiramente superior ao do modelo quadrático (94,80%), corroborando a escolha do modelo linear. A Equação 2, obtida a partir dos coeficientes da regressão linear, expressa a relação entre a tensão de ruptura e o teor dos componentes da mistura.

$$\text{Tensão Máxima} = 35,62 [\text{PP}] + 1,69 [\text{FCC}] - 3554,79 [\text{GN}] + 78,93[\text{PP}][\text{FCC}] + 3824,77 [\text{PP}][\text{GN}] + 4954,30 [\text{FCC}][\text{GN}] \quad (2)$$

A análise da equação 2 permite verificar a contribuição da adição conjunta da fibra curta de carbono com o grafeno para o aumento da resistência a tração. Esse efeito também foi observado na análise dos dados de módulo de elasticidade em tração.

3.2.1.3 Tenacidade

Os dados da tenacidade do polipropileno e dos compósitos desenvolvidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Tenacidade do PP e dos compósitos produzidos

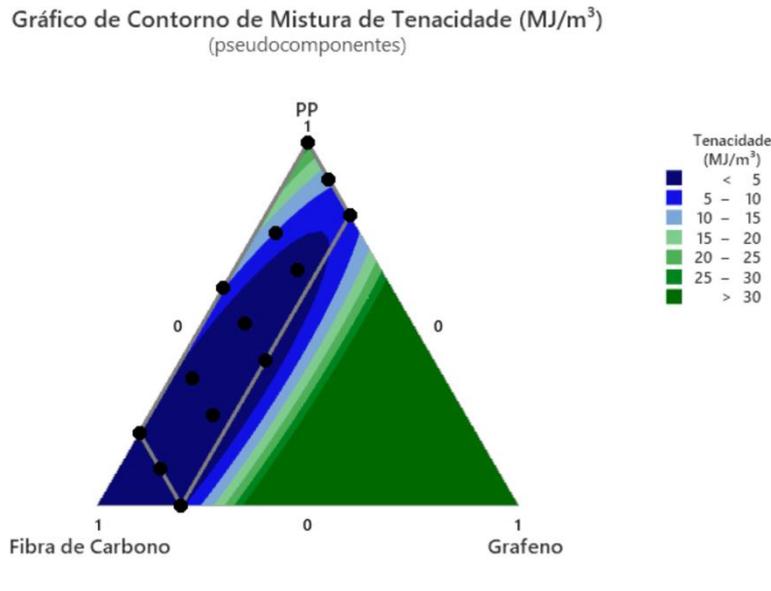
Código das amostras (PP/FCC/GN(%))	Tenacidade (MJ/m ³)	Estimativa de Desvio-Padão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	33,35	3,64	27,44	38,09
#2 - (95/0/5)	9,52	1,33	8,26	11,51
#3 - (80/20/0)	2,91	0,17	2,65	3,07
#4 - (75/20/5)	0,37	0,05	0,3	0,42
#5 - (97,5/0/2,5)	5,37	0,37	4,89	5,99
#6 - (90/10/0)	6,35	0,26	5,99	6,6
#7 - (77,5/20/2,5)	0,39	0,03	0,35	0,43
#8 - (85/10/5)	0,91	0,05	0,85	0,96
#9 - (87,5/10/2,5)	1,59	0,08	1,51	1,72
#10 - (93,75/5/1,25)	6,30	0,3	5,85	6,68
#11 - (91,25/5/3,75)	3,23	0,39	2,78	3,79
#12 - (83,75/15/1,25)	0,98	0,04	0,9	1,02
#13 - (81,25/15/3,75)	0,57	0,04	0,53	0,63

Fonte: A autora, 2024.

Os resultados obtidos mostram que a incorporação da fibra curta de carbono e do grafeno promoveram uma perda significativa da tenacidade.

A superfície de resposta derivada do planejamento estatístico efetuado pelo Minitab para avaliar o efeito da variação da composição das misturas na tenacidade do polímero e dos compósitos produzidos é apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Ilustração da superfície de resposta para tenacidade (Minitab).



Fonte: A autora, 2024.

É possível observar através da análise da Figura 14 que o melhor valor da tenacidade é encontrado apenas com o polipropileno puro, ou seja, incorporando FCC e/ou PP no compósito não melhorou a tenacidade.

Dentre os modelos avaliados, o modelo linear foi o que representou melhor a relação entre a tenacidade e a composição das misturas. O valor de R² encontrado foi de 84,16%. Com base nos valores de entrada, a equação que relaciona a tenacidade dos materiais com a sua composição é apresentada abaixo:

$$\text{TENACIDADE} = 27,64 [\text{PP}] + 329,04 [\text{FCC}] + 8794,63 [\text{GN}] - 528,05 [\text{PP}][\text{FCC}] - 9647,69 [\text{PP}][\text{GN}] - 8109,60 [\text{FCC}][\text{GN}] \quad (3)$$

Analisando a Equação 3, pode se verificar que o efeito de interação entre o polipropileno e ambos os elementos de reforço é muito negativo para a obtenção de valores satisfatórios de tenacidade.

3.2.2 Ensaio de flexão

A resistência e o módulo de flexão dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de carbono (PP/FCC) são diretamente influenciados pelo teor e comprimento das fibras (REZAEI; YUNUS; IBRAHIM; 2009). De acordo com Junaedi (2020), a incorporação de nanoplaquetas de grafeno e/ou fibras curtas de carbono em matrizes de polipropileno promove, em geral, um aprimoramento das propriedades de flexão. Esses autores observaram que, para uma mesma concentração de reforço, o grafeno exerce um efeito mais pronunciado sobre as propriedades de flexão em comparação às fibras curtas de carbono. Além disso, os compósitos híbridos, contendo tanto grafeno quanto fibras curtas de carbono, apresentaram propriedades de flexão superiores aos compósitos reforçados individualmente com grafeno ou fibras curtas de carbono, bem como ao polipropileno puro.

A Tabela 10 apresenta o módulo elástico em flexão do PP e dos compósitos produzidos.

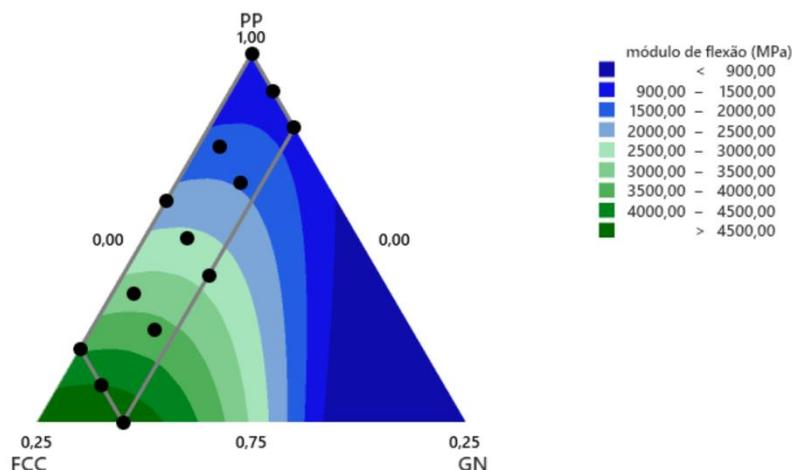
Tabela 10 – Módulo da elasticidade em flexão do PP e dos compósitos de PP.

Código das amostras (PP/FCC/GN(%))	Módulo de elasticidade (MPa)	Estimativa de Desvio-Padão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	941,07	40,94	874,42	1001,29
#2 - (95/0/5)	1317,54	30,56	1268,43	1369,95
#3 - (80/20/0)	3911,35	168,46	3722,42	4263,13
#4 - (75/20/5)	4874,84	166,20	4620,36	5118,33
#5 - (97,5/0/2,5)	1178,07	41,39	1118,41	1231,44
#6 - (90/10/0)	2115,87	159,24	1845,18	2403,79
#7 - (77,5/20/2,5)	4541,36	239,00	4209,66	4914,21
#8 - (85/10/5)	2891,63	49,29	2791,58	2958,14
#9 - (87,5/10/2,5)	2504,35	161,10	2215,76	2665,41
#10 - (93,75/5/1,25)	1851,13	63,37	1768,16	1963,45
#11 - (91,25/5/3,75)	1905,45	33,81	1869,15	1966,71
#12 - (83,75/15/1,25)	3360,81	119,22	3122,87	3538,91
#13 - (81,25/15/3,75)	3624,85	91,32	3482,41	3713,55

Fonte: A autora, 2024.

A Figura 15 mostra a superfície de resposta derivada do planejamento estatístico efetuada pelo Minitab, do módulo de flexão do polipropileno e dos compósitos produzidos.

Figura 15 - Ilustração da superfície de resposta do módulo de flexão do PP e dos compósitos produzidos



Fonte: A autora, 2024.

Os dados apresentados na Tabela 10 e na Figura 15 demonstram que tanto o grafeno quanto as fibras curtas de carbono contribuem para um aumento significativo do módulo de flexão do polipropileno (PP). No entanto, os compósitos híbridos, contendo ambas as fases de reforço, exibiram os maiores valores de módulo de flexão. Esse achado está em concordância com os resultados obtidos por Junaedi (2020). O compósito híbrido com composição 75/5/20 PP/GN/FCC apresentou o maior módulo de flexão, alcançando um valor de 4874,8 MPa, significativamente superior ao módulo do PP puro, que foi de 941 MPa. Resultados semelhantes foram relatados por Rocha (2023) em compósitos de polipropileno reforçados com nanoplaquetas de grafeno com área superficial específica de 750 m²/g.

A equação 4 mostra a relação entre o módulo de flexão [MODFLEX] e a proporção dos componentes dos compósitos PP/GN/FCC obtidos através de um modelo quadrático com 99% de confiança. O coeficiente de determinação foi de 0,99.

$$\text{MODFLEX} = 950 [\text{PP}] + 36544 [\text{FCC}] - 140540 [\text{GN}] - 25828 [\text{PP}][\text{FCC}] + 156285[\text{PP}][\text{GN}] + 190640 [\text{FCC}][\text{GN}] \quad (4)$$

A análise dos dados de resistência à flexão, apresentados na Figura 16 e Tabela 11, revela que a adição de fibras curtas de carbono e grafeno ao polipropileno leva a um aumento substancial nessa propriedade. O compósito híbrido 75/5/20 PP/GN/FCC apresentou o maior valor de resistência à flexão, com um incremento de aproximadamente 59,2 MPa em relação ao polipropileno puro. A incorporação do compatibilizante (PP-g-AM) ao compósito

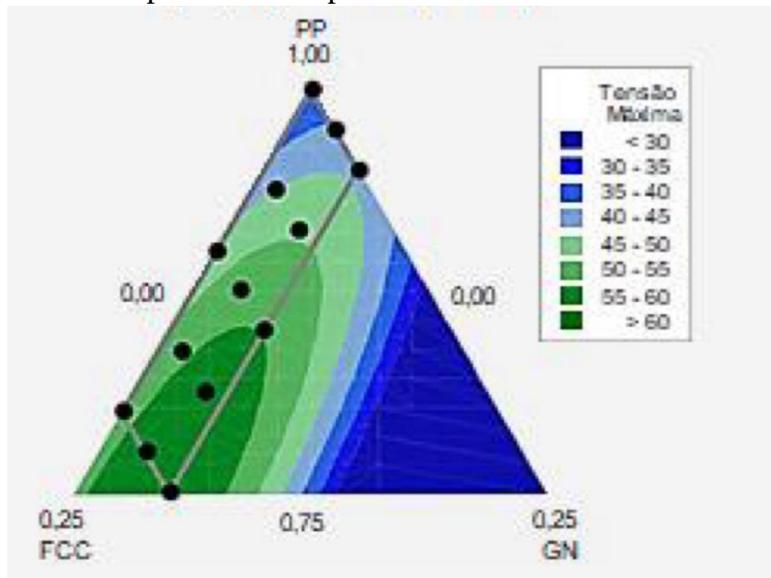
gerou um aumento significativo da resistência a flexão no material. A Figura 16 ilustra de forma visual o efeito sinérgico da combinação de ambos os reforços, proporcionando um aumento de 34,7 MPa na resistência à flexão em comparação com o compósito reforçado apenas com grafeno ou fibras curtas de carbono.

Tabela 11 – Resistência a flexão do PP e dos compósitos de PP.

Código das amostras (PP/FCC/GN(%))	Resistência a flexão (MPa)	Estimativa de Desvio-Padão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	34,68	0,68	33,43	35,61
#2 - (95/0/5)	43,49	0,71	42,43	44,36
#3 - (80/20/0)	53,48	0,64	52,31	54,44
#4 - (75/20/5)	59,24	0,79	58,18	60,37
#5 - (97,5/0/2,5)	40,16	1,38	37,65	41,74
#6 - (90/10/0)	43,81	1,22	41,37	45,48
#7 - (77,5/20/2,5)	57,66	0,9	56,46	59,06
#8 - (85/10/5)	56,39	0,69	55,11	57,47
#9 - (87,5/10/2,5)	52,96	0,18	52,84	53,31
#10 - (93,75/5/1,25)	47,01	0,81	45,71	48,24
#11 - (91,25/5/3,75)	49,06	0,65	48,21	50,17
#12 - (83,75/15/1,25)	55,29	0,69	54,56	56,34
#13 - (81,25/15/3,75)	56,11	0,58	55,07	57,15
#14 - (70/20/5)+3PP-g-AM	109,81	1,95	106,54	111,89

Fonte: A autora, 2024.

Figura 16 – Superfície de resposta da resistência a flexão do PP e dos compósitos de PP.



Fonte: A autora, 2024.

A Equação 5 mostra a relação entre a resistência a flexão [RESFLEXAO] e a proporção de um modelo quadrático com 95% de confiança. O coeficiente de determinação foi de 0,95.

$$\text{RESFLEXAO} = 34,09 [\text{PP}] - 132,82 [\text{FCC}] - 2897,93 [\text{GN}] + 325,13 [\text{PP}]*[\text{FCC}] + 3291,48 [\text{PP}]*[\text{GN}] + 3301,39 [\text{FCC}]*[\text{GN}] \quad (5)$$

3.3 Propriedades térmicas dos materiais obtidas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Grau de cristalinidade (χ_c) obtido através de DSC

Os resultados da determinação das propriedades térmicas obtidas por análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) são apresentadas a seguir.

3.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica termoanalítica amplamente empregada na caracterização de materiais poliméricos. Essa técnica permite avaliar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, sob condições controladas, fornecendo informações valiosas sobre a estabilidade térmica, processos de degradação, decomposição, entre outros (Cipriano, 2013; Pessanha, 2009; Silva, 2018).

Neste trabalho, a TGA foi utilizada para investigar os efeitos da incorporação de fibras curtas de carbono (FCC) e grafeno (GN) na estabilidade térmica e no comportamento de degradação do polipropileno e de seus compósitos.

Os resultados obtidos a partir das curvas da análise termogravimétrica relativas ao PP e aos compósitos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da análise termogravimétrica do polipropileno e dos compósitos produzidos.

Código das amostras (PP/FCC/GN(%))	TGA Tonset (°C)	TGA Tmáx. (°C)	TGA Tend (°C)	Teor de carga incorporado (%)
#1 - (100/0/0)	335	461	485	0
#2 - (95/0/5)	342	469	490	5
#3 - (80/20/0)	332	460	485	20
#4 - (75/20/5)	333	473	485	24
#5 - (97,5/0/2,5)	348	471	490	2
#6 - (90/10/0)	361	458	475	7
#7 - (77,5/20/2,5)	330	470	490	15
#8 - (85/10/5)	352	471	490	15
#9 - (87,5/10/2,5)	334	470	495	12
#10 - (93,75/5/1,25)	348	464	480	6
#11 - (91,25/5/3,75)	333	469	485	8
#12 - (83,75/15/1,25)	338	469	485	15
#13 - (81,25/15/3,75)	333	472	495	17

Fonte: A autora, 2024.

A degradação térmica do polipropileno é iniciada pela homólise das ligações carbono-carbono da cadeia principal, gerando radicais livres. Esses radicais podem abstrair hidrogênios de outras cadeias, propagando a reação em cadeia e levando à cisão aleatória das macromoléculas (Agnelli; Chinelatto, 2013; Yao et al.; 2018) com perda de massa em um único evento. Yao et al., (2018), reportaram uma faixa de 300⁰C a 475⁰C. Neste estudo a degradação do PP iniciou se em 335⁰C (T_{inicial}), finalizando completamente em 485⁰C (T_{final}), com temperatura onde a velocidade de degradação é máxima (T_{máx}) em 461⁰C.

A incorporação de nanoplaquetas de grafeno em matrizes poliméricas tem sido amplamente relatada como um meio eficaz de melhorar a estabilidade térmica desses materiais (Junaedi et al., 2018; Ajorloo et al., 2019). De acordo com Junaedi (2018), as nanoplaquetas atuam como barreiras físicas, retardando o aumento da concentração de radicais livres e, conseqüentemente, a degradação da matriz polimérica. Além disso, a alta condutividade térmica do grafeno contribui para uma dissipação mais eficiente do calor, aumentando a estabilidade térmica do compósito. Zhao (2014) demonstraram que mesmo pequenas concentrações de grafeno (0,1% - 2%) podem induzir a um aumento significativo na estabilidade térmica do polipropileno (PP). Por outro lado, a adição de fibras curtas de carbono ao PP também resulta em um aumento da temperatura de degradação, devido à sua capacidade de absorver calor (Rezaei, Yunus, Ibrahim; 2009). Essa melhoria é atribuída à maior capacidade

térmica das fibras de carbono, que atuam como dissipadores de calor, retardando o início da degradação térmica.

Neste trabalho, a faixa de degradação dos compósitos PP/GN é de 342⁰C a 490⁰C e para os compósitos de PP/FCC é de 332⁰C a 485⁰C. Com os resultados se pode observar que o grafeno contribui para o aumento da estabilidade térmica do polímero, como esperado. A incorporando 10% de FCC ao PP, promoveu o aumento da temperatura de início da degradação, embora não tenha causado um aumento na temperatura onde a velocidade de degradação é máxima. Um comportamento similar foi observado por Kada et al., (2016) com PP contendo 9% de FCC. Com a incorporação de 20% de fibra de carbono ao polipropileno, entretanto, não promoveu alteração na estabilidade térmica do polímero. Não era esperado esse resultado. Os parâmetros de TGA obtidos refletem a média de análise de duas amostras. Assim, outras análises serão efetuadas para poder avaliar se esse dado está realmente correto.

Os compósitos híbridos PP/GN/FCC apresentam maior estabilidade térmica que o PP, uma vez que apresentaram valores de T_{máx} superior ao do polipropileno e temperaturas de início de degradação próximas ou superiores a do polipropileno. O compósito híbrido 75/5/20 PP/GN/FCC foi a amostra que apresentou maior estabilidade térmica com T_{máx} em 437⁰C e T_{início} em 333⁰C. As massas residuais são consistentes com a composição de cada amostra formulada.

3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Tabela 13 apresenta as transições térmicas e os valores de entalpia associados: temperatura de fusão (T_f), variação de entalpia endotérmica (ΔH_F), temperatura de cristalização (T_c), variação de entalpia exotérmica (ΔH_c) e grau de cristalinidade (χ_c) do polipropileno e dos compósitos obtidos através da calorimetria exploratória diferencial.

Tabela 13 – Transições térmicas, variação de entalpia e grau de cristalinidade do polipropileno e dos compósitos produzidos.

Código das amostras (PP/FCC/GN(%))	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc (°C)	χ_c (%)
#1 - (100/0/0)	164,0	84,2	120,5	40,3
#2 - (95/0/5)	164,0	63,5	120,5	31,9
#3 - (80/20/0)	164,0	67,2	121,5	39,7
#4 - (75/20/5)	165,0	88,5	130,4	56,2
#5 - (97,5/0/2,5)	165,0	88,3	132,0	43,3
#6 - (90/10/0)	165,0	86,1	128,3	45,8
#7 - (77,5/20/2,5)	165,0	83,5	130,9	51,6
#8 - (85/10/5)	165,0	82,3	131,0	46,3
#9 - (87,5/10/2,5)	165,0	78,2	132,5	42,8
#10 - (93,75/5/1,25)	165,0	79,2	127,7	40,4
#11 - (91,25/5/3,75)	164,0	73,8	133,0	38,7
#12 - (83,75/15/1,25)	165,0	75,8	130,9	43,3
#13 - (81,25/15/3,75)	166,0	12,8	133,9	7,5

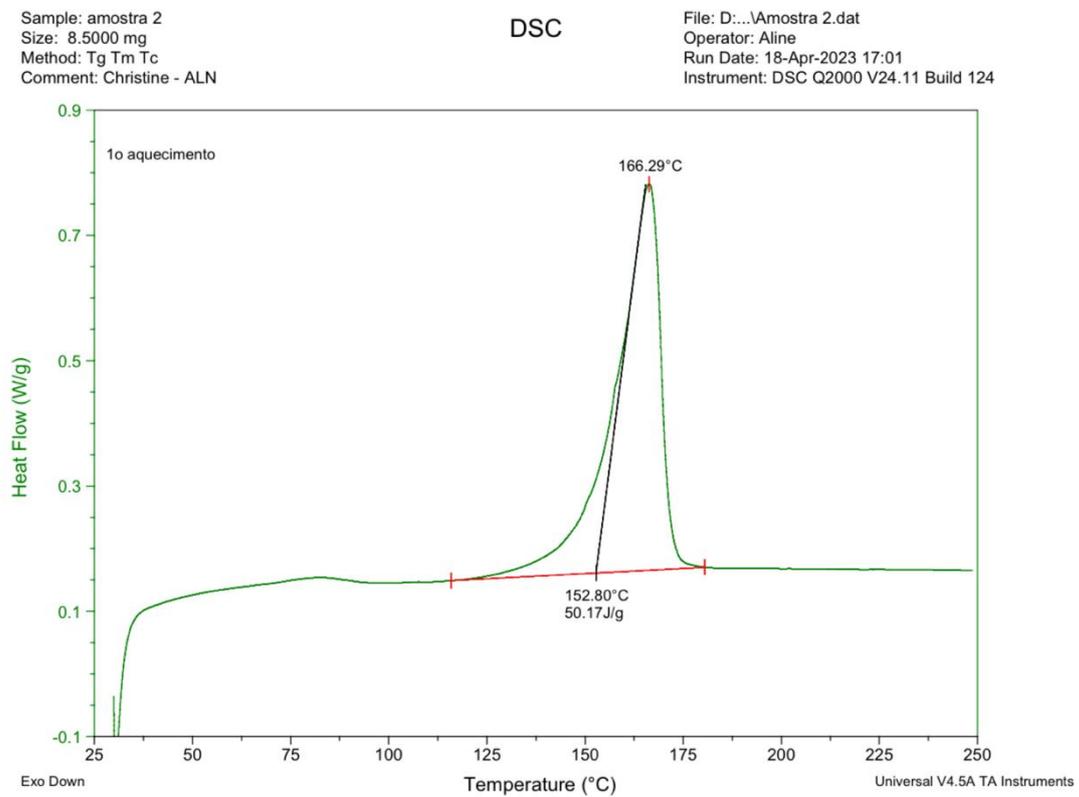
Fonte: A autora, 2024.

Através da Tabela 13, observa-se que as amostras não apresentaram variações significativas nas temperaturas de fusão em relação a apresentado pelo PP. A amostra #13 – (81,25/15/3,75)% apresentou a temperatura de fusão de 166⁰ C, 2⁰C maior do que a do polipropileno, sugerindo a formação de cristais mais perfeitos. Após a análise das amostras por DSC, somente na amostra #2 – (95/0/5)% não foi observado aumento na temperatura de cristanilização. O maior aumento (+13,4⁰C) de temperatura de cristanilização foi observado na amostra #13 – (81,25/15/3,75)%, 133,9⁰C. O fato de a temperatura de cristanilização ter aumentado, evidencia que a adição de GN e FCC podem ter atuado como agentes de nucleação para o polipropileno (Pedrazzoli et al., 2014; Streller et al., 2008; Zhao; Li, 2005).

A Tabela 13 mostra que o grau de cristalinidade (χ_c) aumentou nas amostras ternárias #4 (75/20/5)% – e #7 (77,5/20/2,5)% onde foi adicionado o valor mais elevado de FCC com a presença de GN.

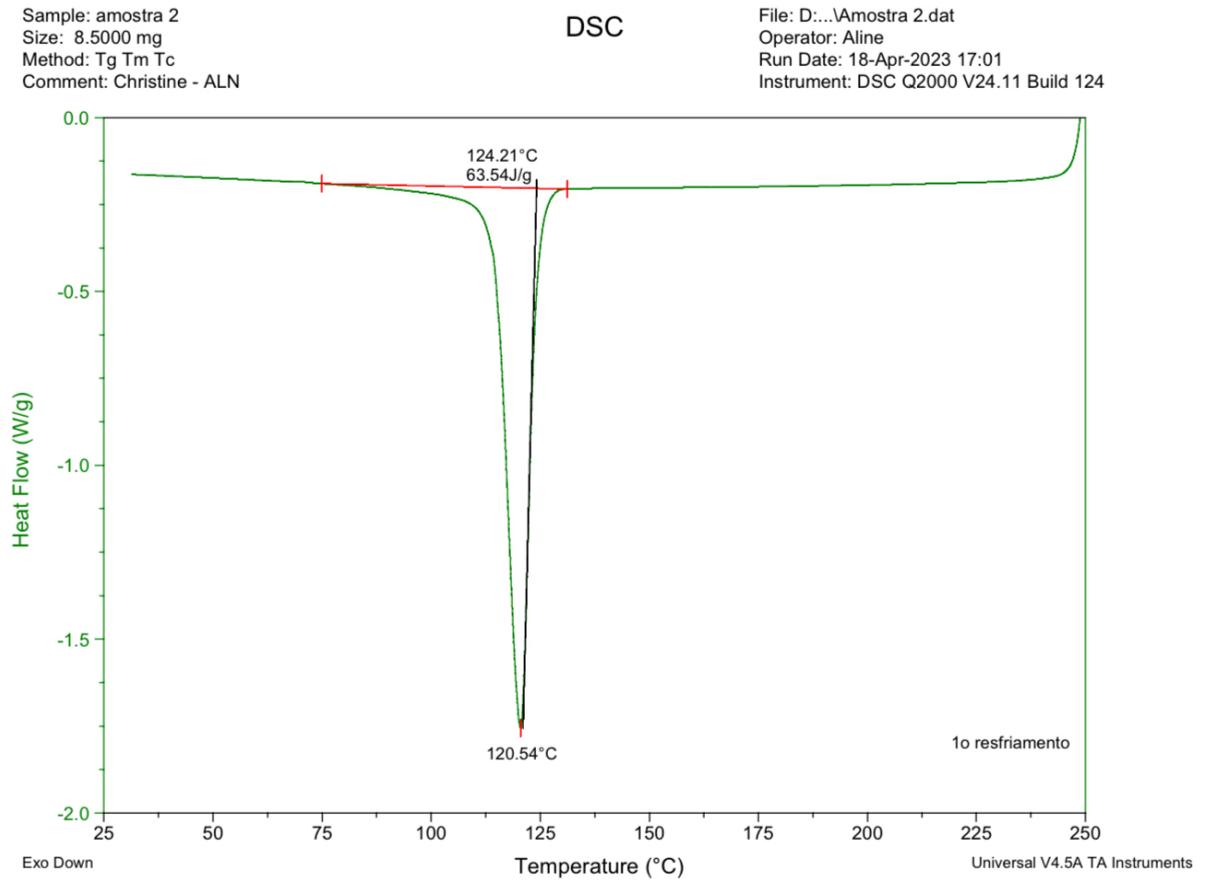
As figuras 17, 18 e 19 apresentam as curvas de DSC da amostra #2- (95/0/5)%.

Figura 17 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (25 a 250°C) da amostra #2.



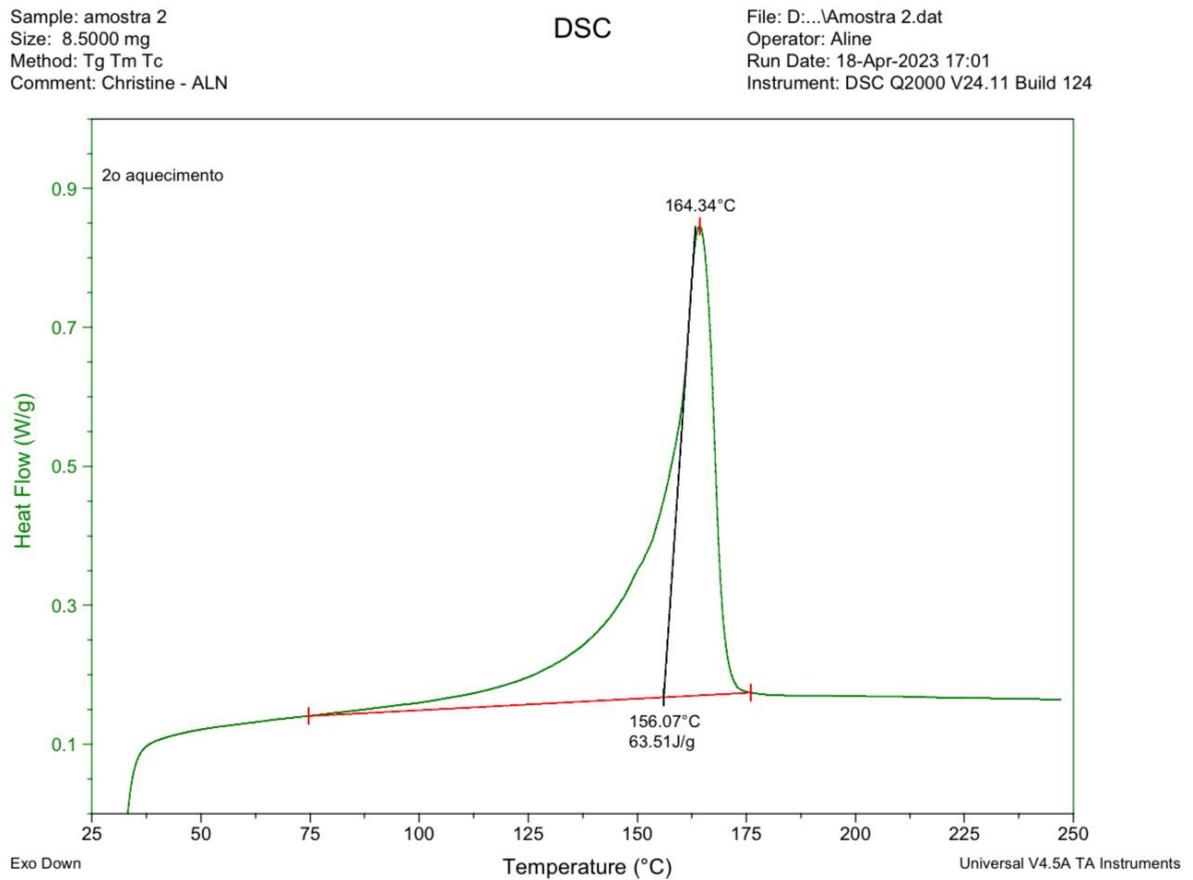
Fonte: A autora, 2024.

Figura 18 – Curva de DSC de resfriamento (250 a 25°C) da amostra #2.



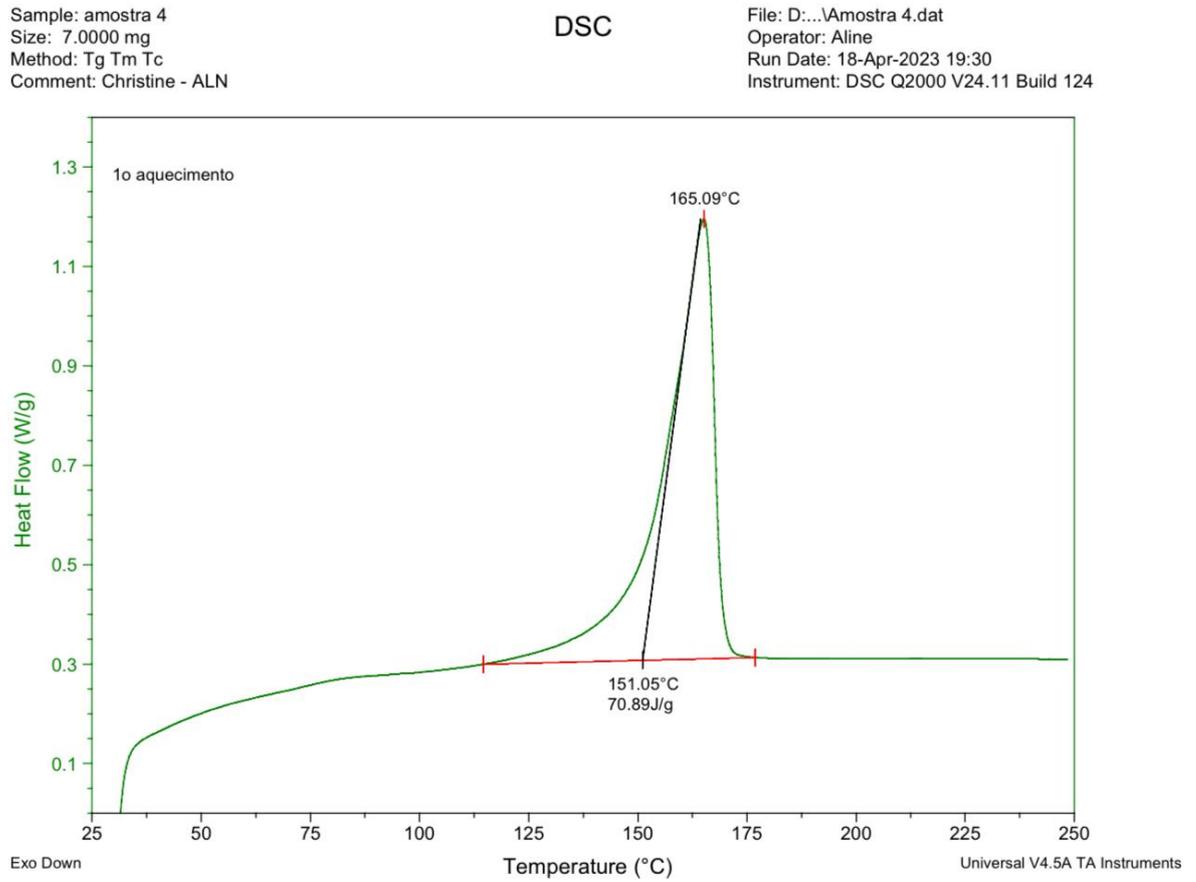
Fonte: A autora, 2024.

Figura 19 – Curva de DSC do segundo aquecimento (25 a 250°C) da amostra #2.

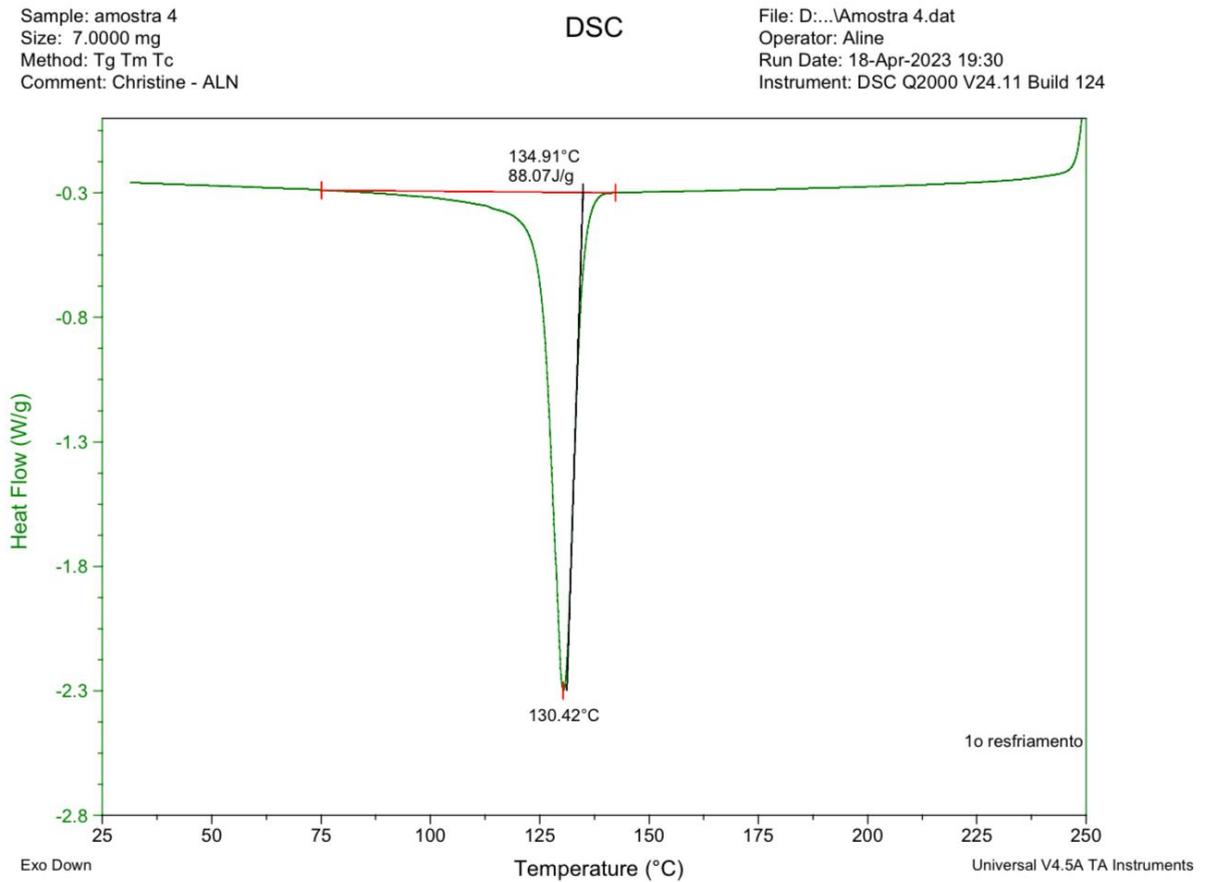


Fonte: A autora, 2024.

As figuras 20, 21 e 22 apresentam as curvas de DSC da amostra #4 – (75/20/5)%.

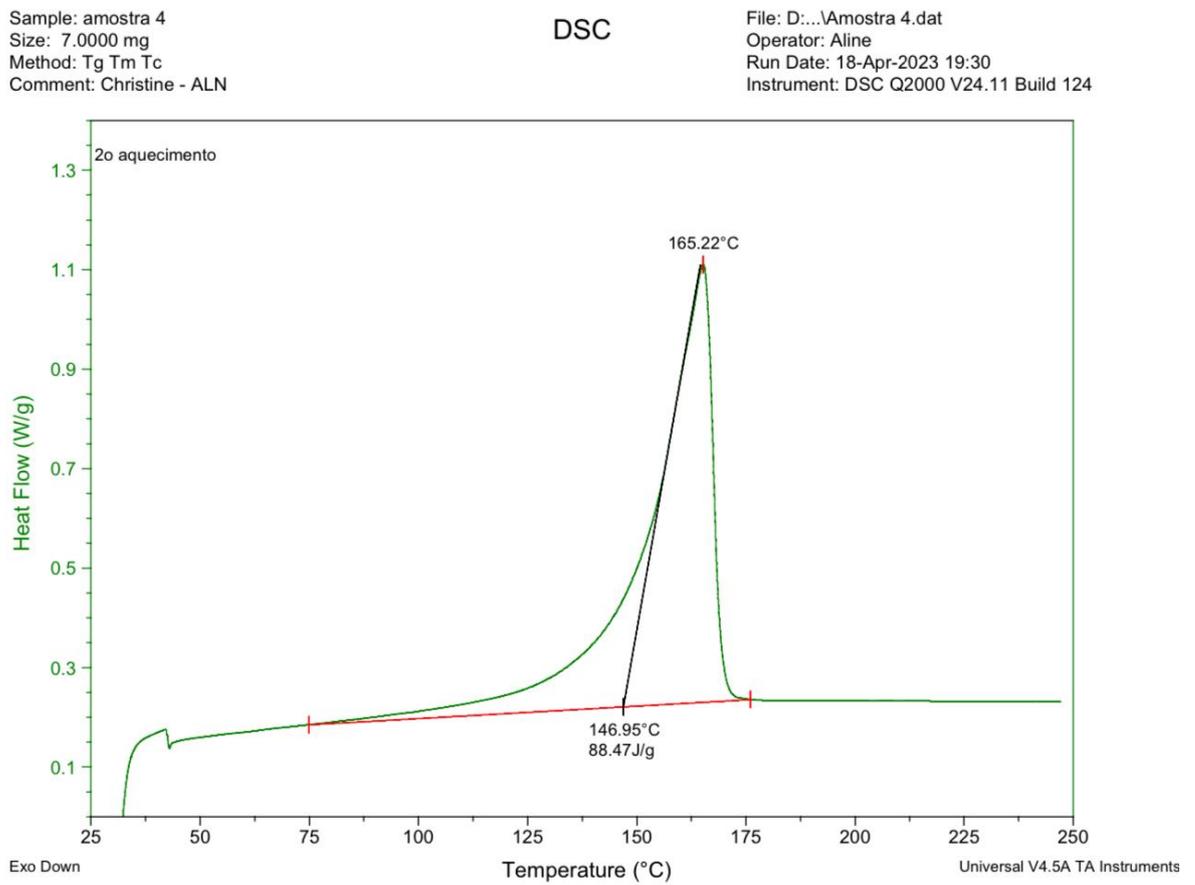
Figura 20 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (25 a 250⁰C) da amostra #4.

Fonte: A autora, 2024.

Figura 21 – Curva de DSC do resfriamento (250 a 25^o C) da amostra #4.

Fonte: A autora, 2024.

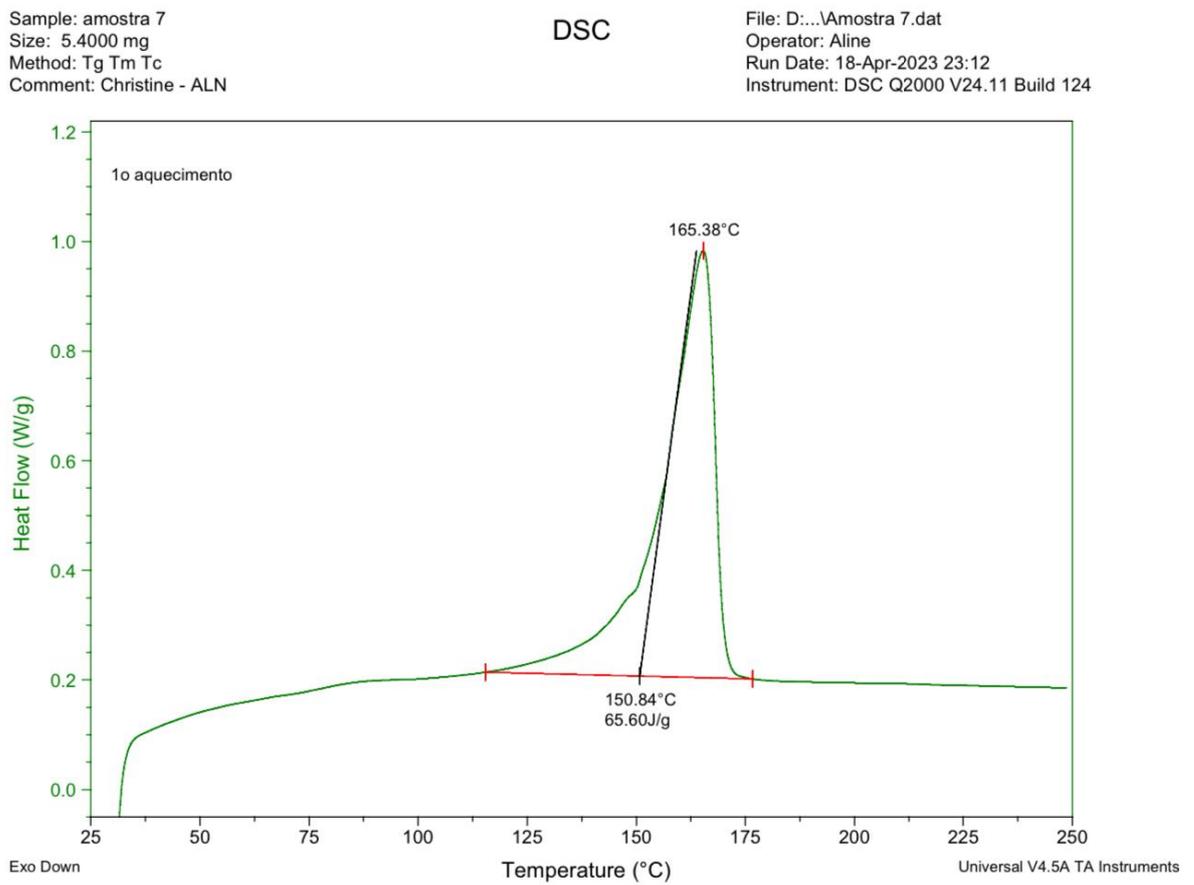
Figura 22 – Curva de DSC do segundo aquecimento (25 a 250°C) da amostra #4.



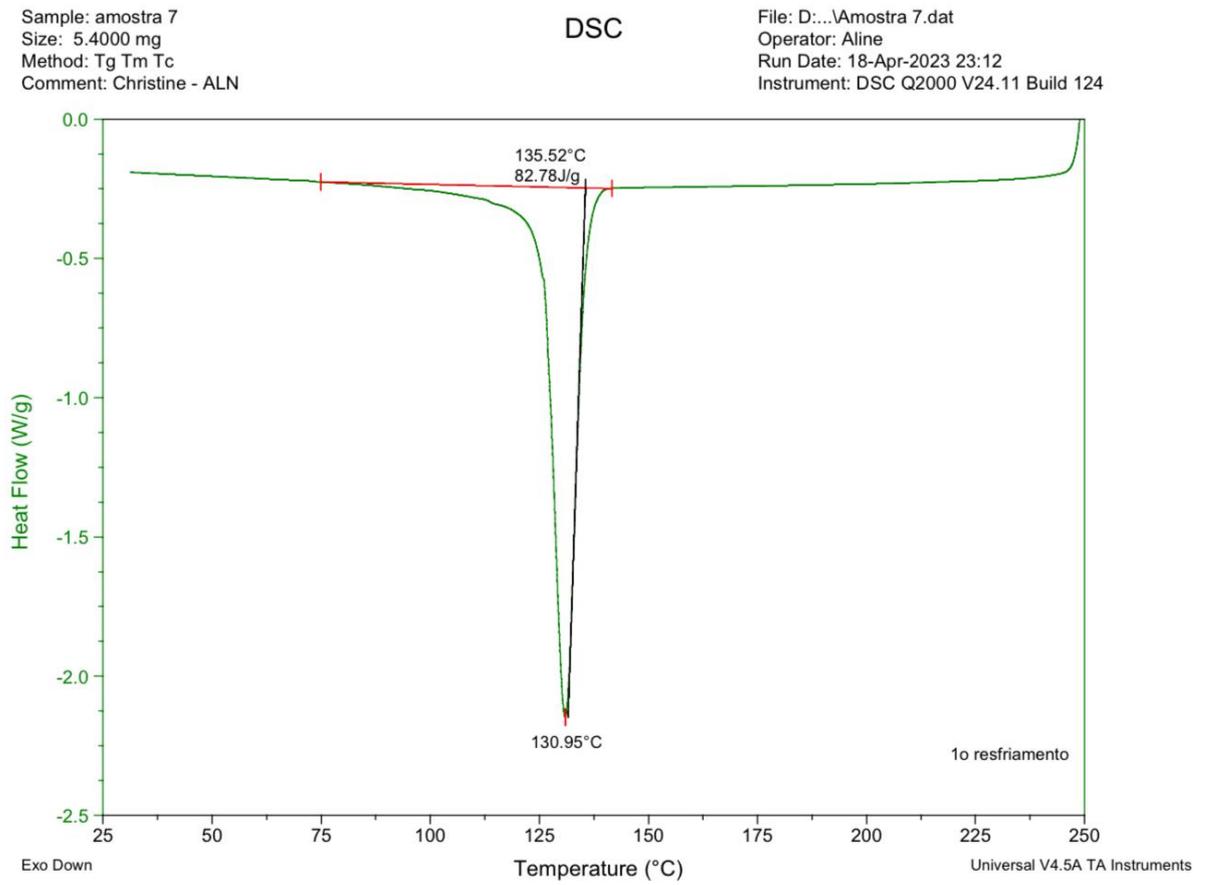
Fonte: A autora, 2024.

As figuras 23, 24 e 25 apresentam as curvas de DSC da amostra #7 – (77,5/20/2,5)%.

Figura 23 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (25 a 250°C) da amostra #7.

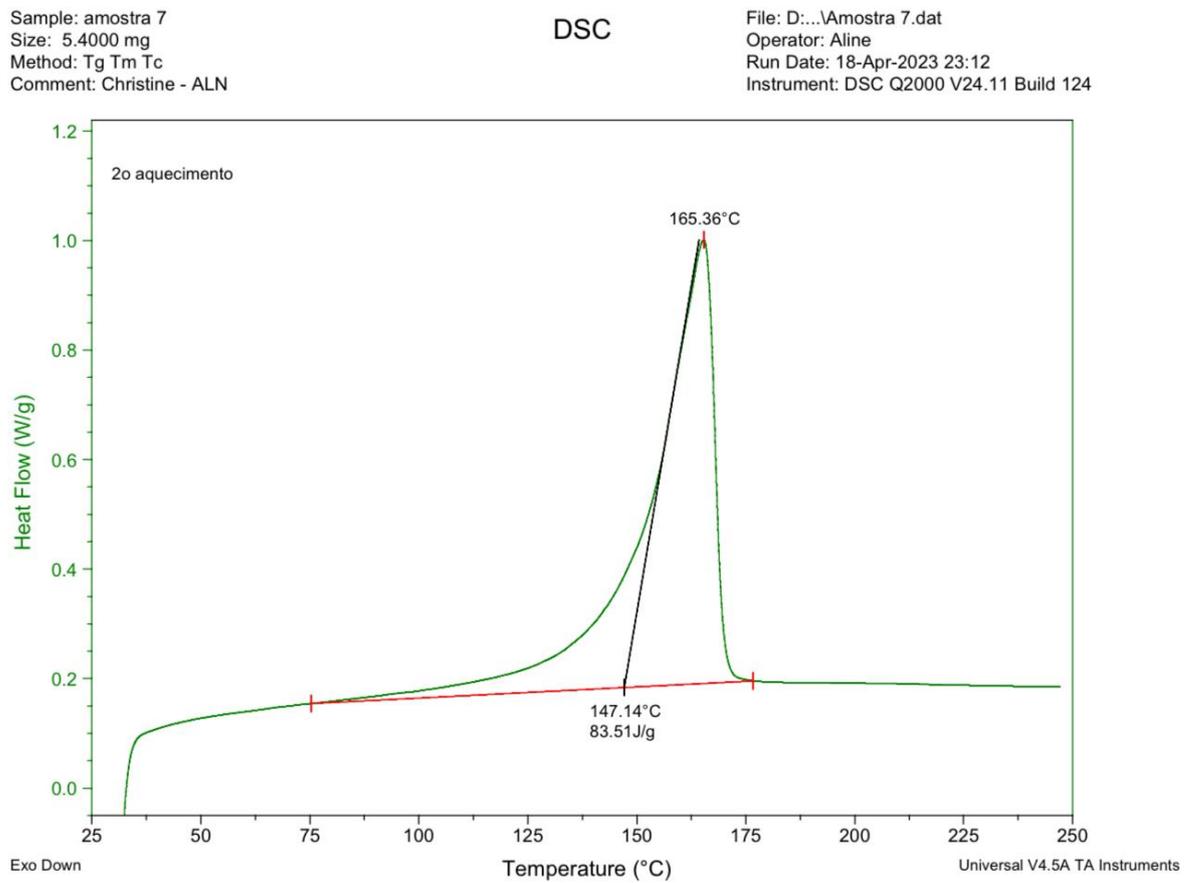


Fonte: A autora, 2024.

Figura 24 – Curva de DSC do resfriamento (250 a 25^oC) da amostra #7.

Fonte: A autora, 2024.

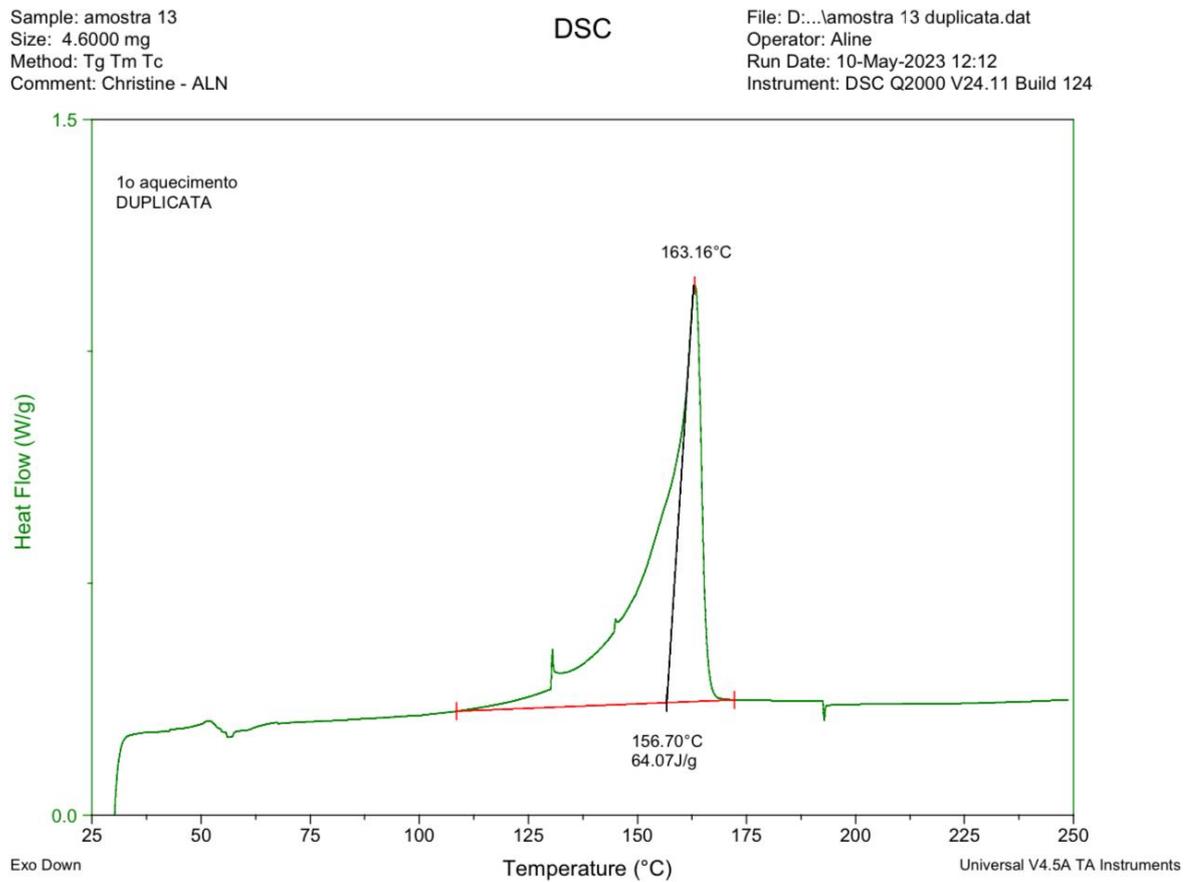
Figura 25 – Curva de DSC do segundo aquecimento (25 a 2500C) da amostra #7.



Fonte: A autora, 2024.

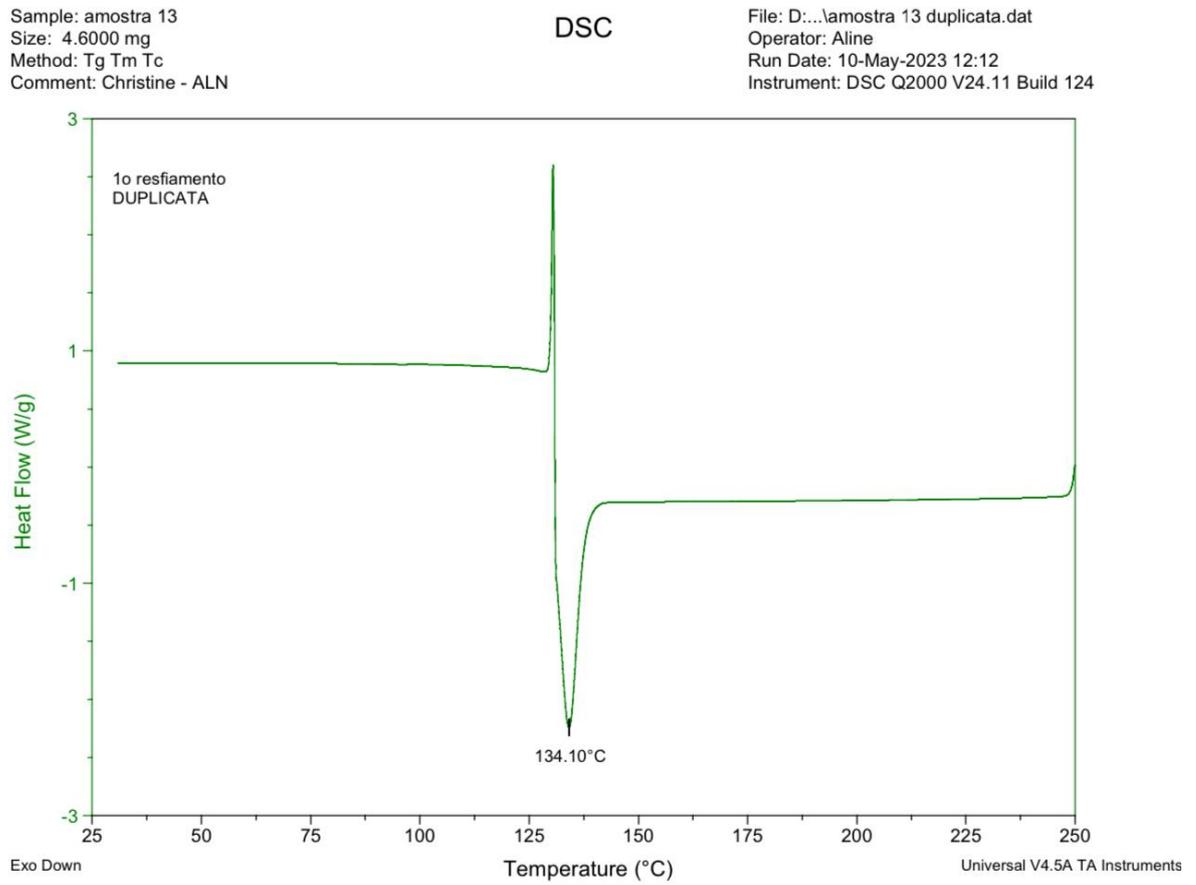
As figuras 26, 27 e 28 apresentam as curvas de DSC da amostra #13 – (81,25/15/3,75)%.

Figura 26 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (25 a 2500C) da amostra #13.



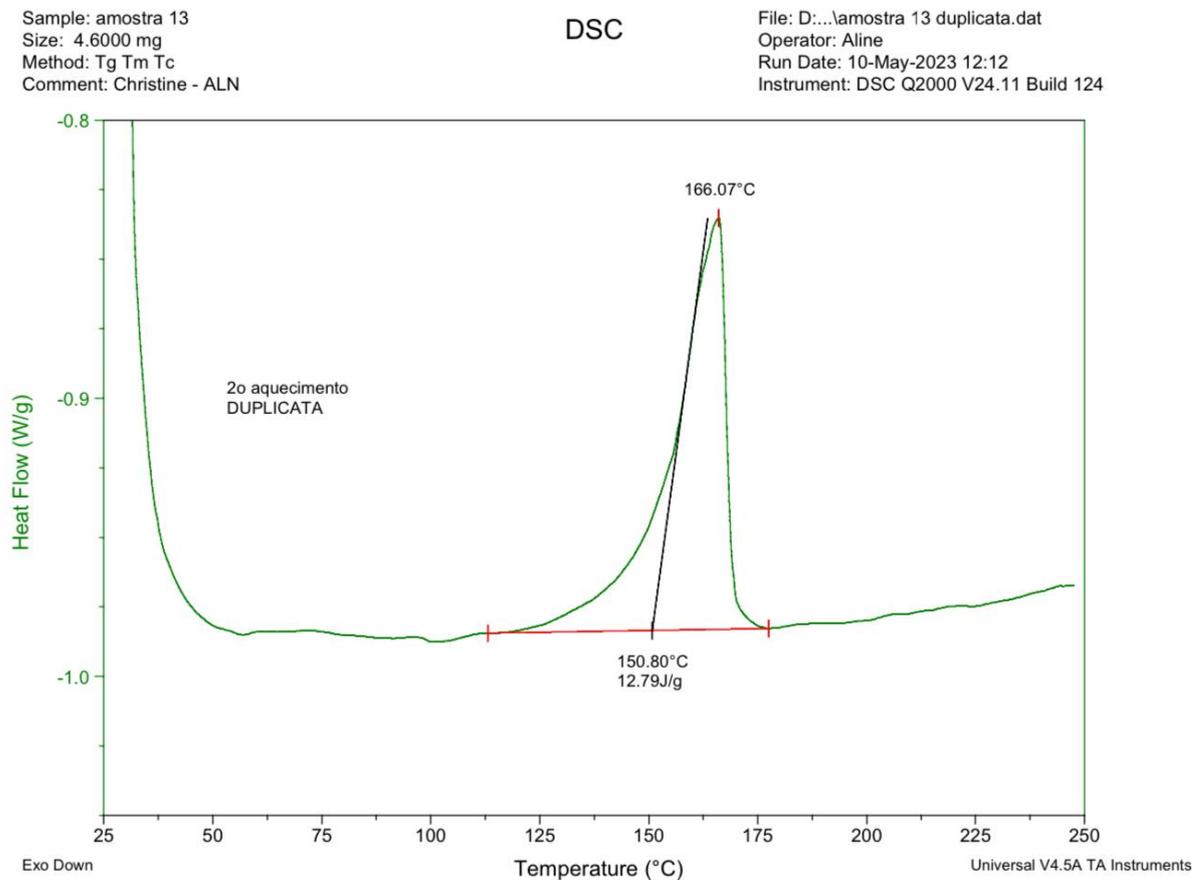
Fonte: A autora, 2024.

Figura 27 – Curva de DSC do resfriamento (250 a 250C) da amostra #13.



Fonte: A autora, 2024.

Figura 28 – Curva de DSC do segundo aquecimento (25 a 250°C) da amostra #13.

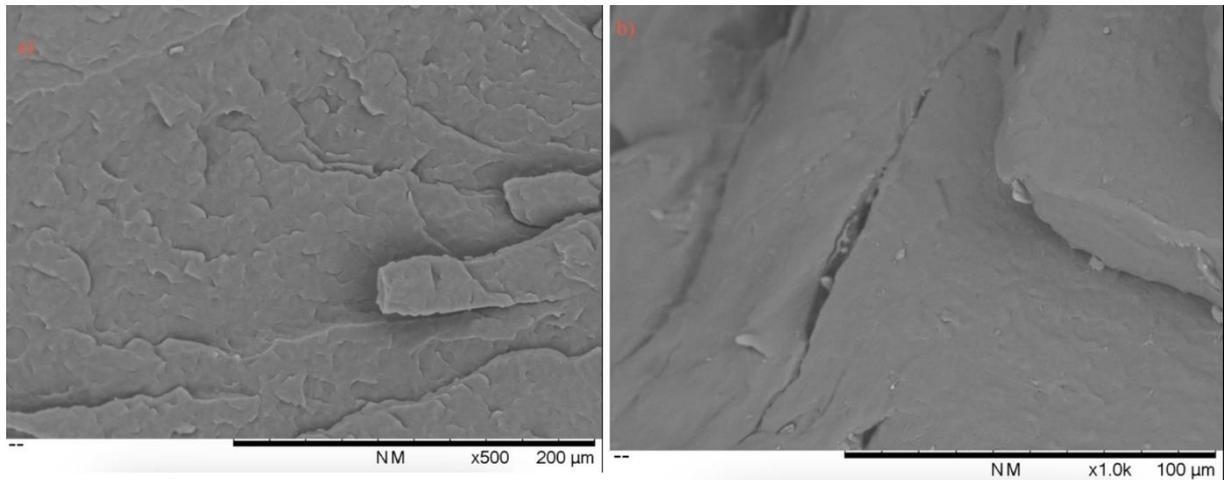


Fonte: A autora, 2024.

3.4 Análise morfológica

A fim de avaliar a dispersão e a distribuição das partículas dos elementos de reforço nos compósitos, foram obtidas micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do polipropileno (PP) e dos compósitos desenvolvidos. A Figura 29 apresenta as micrografias do PP em ampliações de 500x e 1000x, revelando uma superfície de fratura predominantemente lisa, característica comum em polímeros puros (Perumal Ramasamy; Yang; Rafailovich, 2014; Silva, 2018).

Figura 29 – Micrografias do polipropileno.

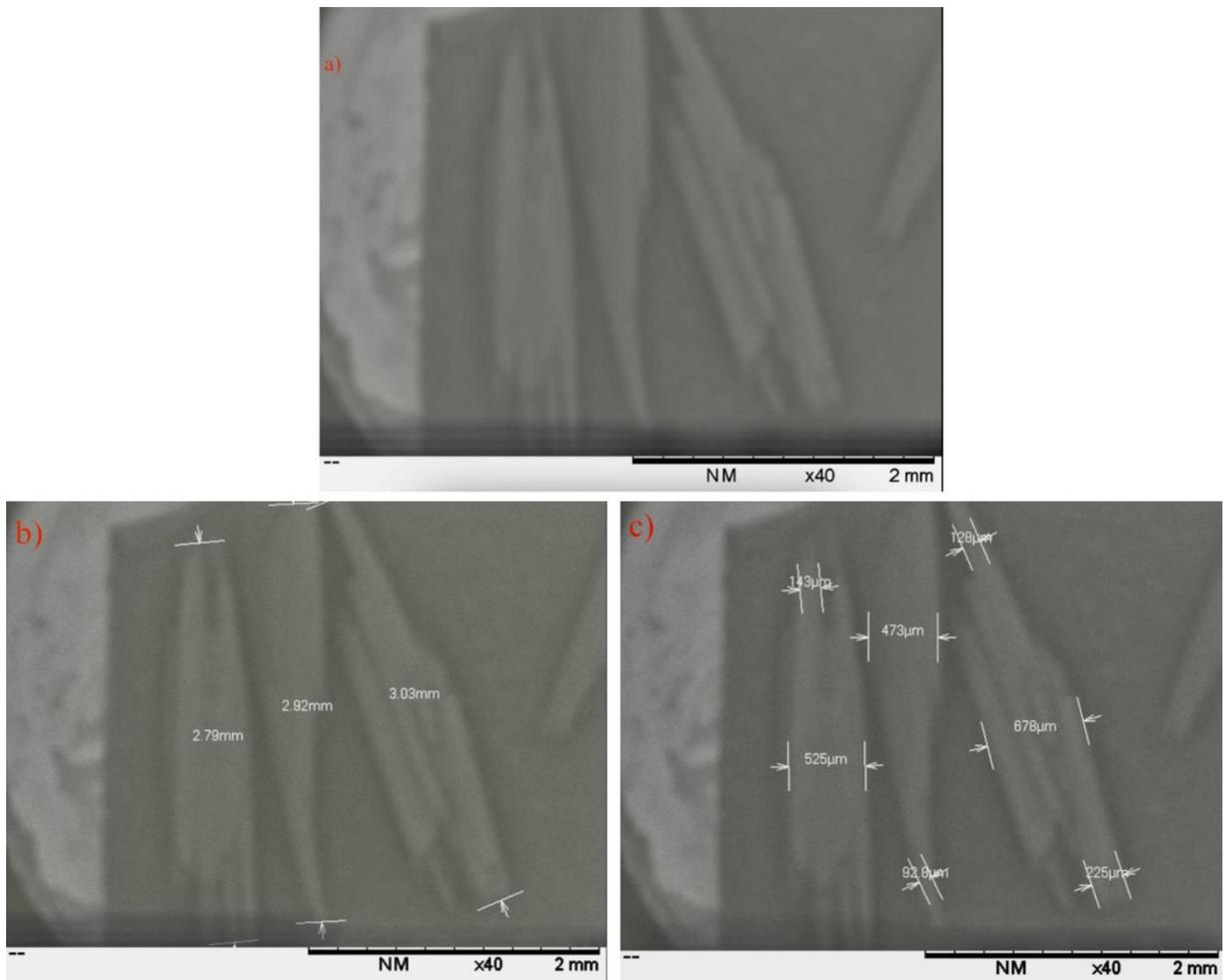


Legenda: (a) Polipropileno com ampliação de 500x; (b) Polipropileno com ampliação de 1000x.

Fonte: A autora, 2024.

A figura 30 apresenta as imagens obtidas por MEV da fibra curta de carbono. A mesma figura ainda exibe as medidas dos tamanhos das partículas do material, adquiridas com auxílio do software do equipamento. As fibras de carbono apresentam um tamanho de comprimento entre 2,79 mm e 3,03mm e um diâmetro entre 92,8 μm e 678 μm .

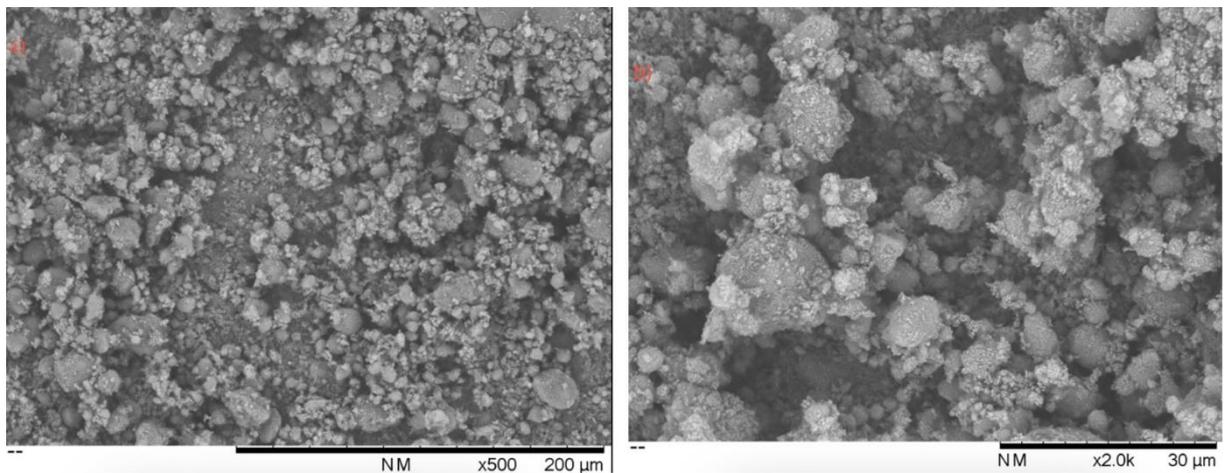
Figura 30 – Micrografias das fibras curtas de carbono.



Fonte: A autora, 2024.

A figura 31 apresenta a imagem obtida por MEV do grafeno com ampliação de 500x e 2000x.

Figura 31 – Micrografias do grafeno.

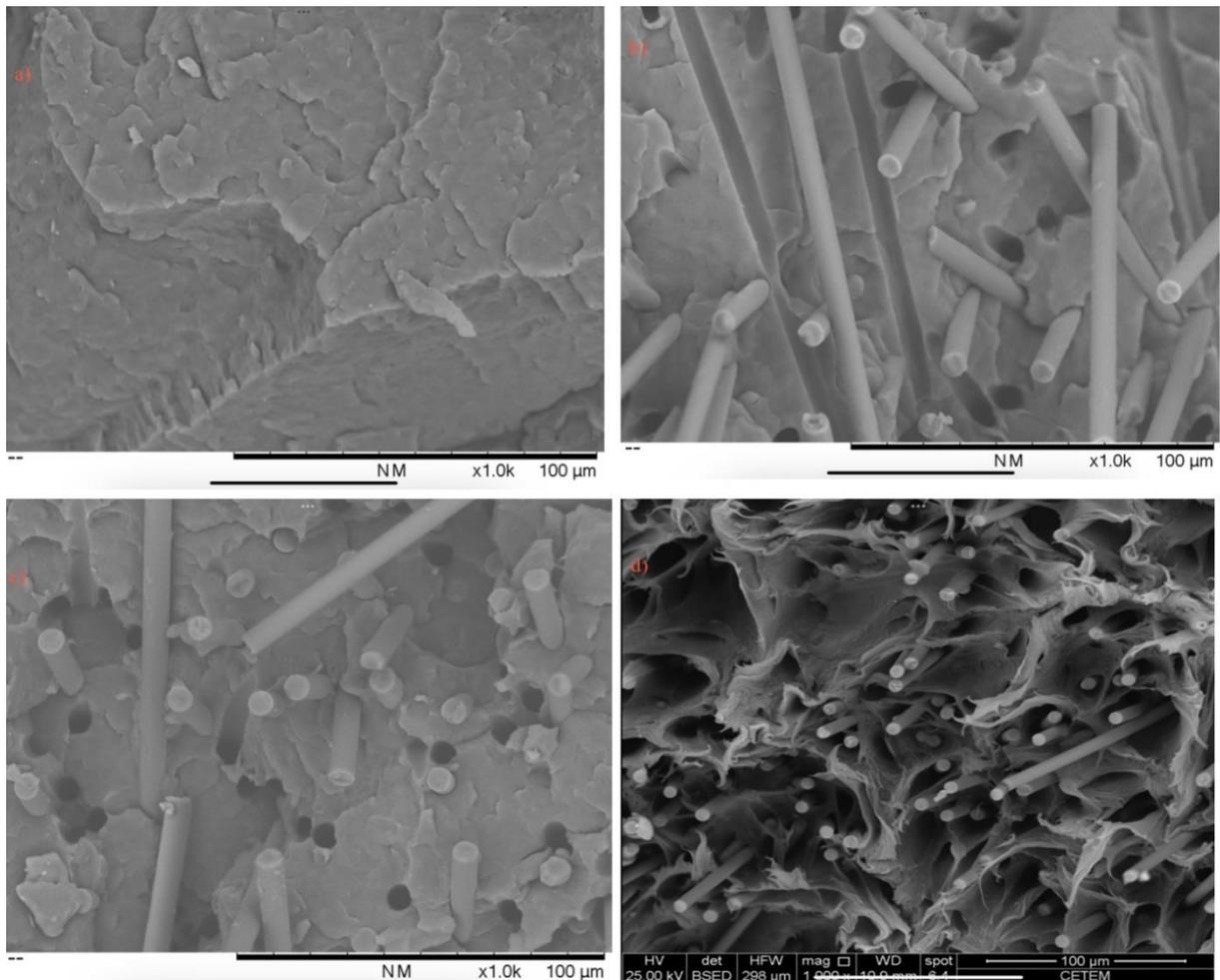


Legenda: (a) Grafeno com ampliação de 500x; (b) Grafeno com ampliação de 2000x.

Fonte: A autora, 2024.

As micrografias obtidas e apresentadas na Figura 32 apresentam as micrografias dos compostos binários e ternários com uma ampliação de 100x. Com a análise das micrografias, é possível observar a presença de vários vazios devido a remoção de fibras de carbono durante a fratura. Também é possível observar que as FCC apresentam aspecto liso e limpo, e estão tombadas nas imagens, o que evidencia a fraca adesão interfacial entre as fibras de carbono e a matriz de polipropileno (Pedrazzoli; Pegoretti, 2014; Xié; Zhang; Xie, 2005; Zebarjad et al.; 2003).

Figura 32 – Micrografias dos compostos híbridos binários e ternários.



Legenda: (a) 95%PP/5%FCC com ampliação de 1000x; (b) 80%PP/20%FCC com ampliação de 1000x; (c) 77,5%PP/2,5%GN/20%FCC com ampliação de 1000x; (d) 72%PP/5%GN/20%FCC/3%PP-g-AM com ampliação de 1000.

Fonte: A autora, 2024.

A micrografia da Figura 32 (d) mostra que a incorporação do agente compatibilizante (PP-g-AM) melhora a adesão entre as fases.

A análise das micrografias apresentadas na Figura 32, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 1000x, permitiu a visualização das fibras curtas de carbono. No entanto, devido às limitações da resolução do MEV, não foi possível observar as nanoplaquetas de grafeno, que possuem dimensões inferiores ao limite de detecção desta técnica.

CONCLUSÃO

A análise dos resultados obtidos neste trabalho revela avanços significativos no desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno, reforçados com fibras curtas de carbono e nanoplaquetas de grafeno. Os ensaios mecânicos demonstraram que a adição de grafeno e fibras de carbono resultou em um aumento substancial nas propriedades de resistência à tração e módulo de elasticidade dos compósitos, superando as características dos compósitos monofásicos tradicionais. Esses resultados constatarem a hipótese de que a sinergia entre os diferentes tipos de reforços pode levar a melhorias significativas nas propriedades mecânicas dos materiais.

Os dados obtidos através do planejamento experimental, utilizando o software Minitab 19, demonstraram que a otimização das proporções de grafeno e fibras de carbono é um fator determinante para o desempenho dos compósitos. A identificação da combinação ideal de teores de reforços não apenas contribuiu para a melhoria das propriedades mecânicas, mas também possibilitou a criação de materiais com características específicas, adaptáveis a diferentes exigências da indústria.

A caracterização térmica, realizada por meio de análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC), indicou que os compósitos híbridos apresentam uma estabilidade térmica superior, o que é crucial para aplicações na indústria automobilística, onde os materiais estão sujeitos a variações de temperatura e condições adversas. A análise morfológica, realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), evidenciou uma dispersão homogênea dos reforços na matriz polimérica, o que é fundamental para garantir a eficiência da transferência de carga entre as fases e, conseqüentemente, a maximização das propriedades mecânicas.

Por tanto, os resultados deste estudo não apenas validam a eficácia da abordagem híbrida na formulação de compósitos, mas também destacam a importância da pesquisa contínua na área de materiais avançados. A combinação de fibras de carbono e grafeno em uma matriz de polipropileno representa uma estratégia promissora para o desenvolvimento de materiais leves e resistentes, alinhados com as demandas contemporâneas por eficiência energética e sustentabilidade na indústria automobilística. Assim, este trabalho abre caminho para futuras investigações que possam explorar novas combinações de materiais e técnicas de processamento, visando a inovação e a melhoria contínua das propriedades dos compósitos.

A incorporação do compatibilizante PP-g-AM à matriz polimérica demonstrou ser uma estratégia eficaz para melhorar as propriedades mecânicas do compósito. A adição desse agente

de acoplamento promoveu uma melhor dispersão das partículas de reforço, resultando em um aumento substancial na resistência à tração e à flexão do material. Análises morfológicas corroboram essa observação, evidenciando uma melhoria na interface entre as fases do compósito e uma maior homogeneidade na distribuição das partículas. Essa melhoria pode ser atribuída à formação de uma rede mais densa de ligações interfaciais entre as fases do compósito, o que contribui para uma maior transferência de carga e, conseqüentemente, um aumento da resistência à fratura.

Sugestão de trabalhos futuros:

- **Investigação da Funcionalização dos Reforços:** Estudos futuros podem explorar a funcionalização química das nanoplaquetas de grafeno e das fibras de carbono, com o objetivo de melhorar a compatibilidade interfacial entre os reforços e a matriz polimérica. A funcionalização pode potencialmente aumentar a adesão entre as fases, resultando em compósitos com propriedades mecânicas ainda mais otimizadas.
- **Viabilidade Financeira:** Recomenda-se a realização de estudos de viabilidade financeira do compósito visando a tomada de decisões estratégicas e otimizar o desempenho de negócios da indústria automobilística.
- **Avaliação do Desempenho em Condições Ambientais Extremas:** É recomendável realizar ensaios que simulem condições ambientais adversas, como variações de temperatura, umidade e exposição a agentes químicos. Essa avaliação permitirá compreender melhor a durabilidade e a estabilidade dos compósitos em aplicações reais, especialmente na indústria automobilística.
- **Estudo da Reprocessabilidade dos Compósitos:** A reprocessabilidade dos compósitos híbridos deve ser investigada, considerando a possibilidade de reciclagem e reutilização dos materiais. Pesquisas que abordem a viabilidade de reprocessar os compósitos sem comprometer suas propriedades mecânicas são essenciais para promover a sustentabilidade na indústria de materiais.
- **Análise de Outras Matrizes Poliméricas:** A aplicação de reforços híbridos em diferentes matrizes poliméricas, como poliamidas ou poliésteres, pode ser explorada. Essa abordagem permitirá avaliar a versatilidade dos reforços e a

possibilidade de desenvolver novos compósitos com propriedades específicas para diferentes setores industriais.

- **Desenvolvimento de Modelos Preditivos:** A criação de modelos computacionais que prevejam o comportamento mecânico e térmico dos compósitos em função das variáveis de processamento e composição pode ser uma contribuição valiosa. Esses modelos podem facilitar a otimização do design de novos materiais e acelerar o processo de desenvolvimento.
- **Estudos de Aplicação em Componentes Automotivos:** A realização de estudos de caso que avaliem a aplicação dos compósitos desenvolvidos em componentes automotivos específicos, como painéis, suportes e estruturas, pode fornecer dados práticos sobre o desempenho e a viabilidade econômica desses materiais em condições reais de uso.

REFERÊNCIAS

- ABRAMOVICH, H. Introduction to composite materials. **Stability and Vibrations of Thin-Walled Composite Structures**, p. 1–47, 2017.
- ADHIKARI, A.; LOZANO, K. Effects of carbon nanofibers on the crystallization kinetics of polyethylene oxide. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 5, p. 875–880, 2011.
- AGRAWAL, A.; SATAPATHY, A. Thermal and dielectric behaviour of polypropylene composites reinforced with ceramic fillers. **Journal of Materials Science**, 2014.
- ALBEROLA, N. D.; MELE, P. Interface and mechanical coupling effects in model particulate composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, n. 10, p. 1712–1721, 1997.
- ALLIED MARKET RESEARCH. **Polypropylene & PP Composites Market worth \$84,419 Millionn by 2025**. Disponível em: <<https://www.alliedmarketresearch.com/press-release/polypropylene-and-polypropylene-composites-market.html>>. Acesso em: 30 maio. 2022.
- ALSABRI, A.; TAHIR, F.; AL-GHAMDI, S. G. Environmental impacts of polypropylene (PP) production and prospects of its recycling in the GCC region. **Materials Today: Proceedings**, v. 56, p. 2245–2251, 2022.
- ALTIN KARATAŞ, M.; GÖKKAYA, H. A review on machinability of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite materials. **Defence Technology**, v. 14, n. 4, p. 318–326, 2018.
- ALVAREZ, V. A.; PÉREZ, C. J. Effect of different inorganic filler over isothermal and non-isothermal crystallization of polypropylene homopolymer. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, n. 2, p. 633–643, 2012.
- ARAO, Y. et al. Mechanical properties of injection-molded carbon fiber/polypropylene composites hybridized with nanofillers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 55, p. 19–26, 2013.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engineering Materials 2 - An Introduction to Microstructures and Processing (4th Edition)**. [s.l: s.] Butterworth-Heinemann, 2012.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2. ed. [s.l: s.n.] Bookman, 2010.
- BARRY CARTER, C.; GRANT NORTON, M. **Ceramic materials: Science and engineering**. [s.l: s.n.] Springer Science & Business Media, 2007.
- BALA, N.; NAPIAH, M.; KAMARUDDIN, I. Nanosilica composite asphalt mixtures performance-based design and optimisation using response surface methodology. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 21, n. 1, p. 29–40, 2020.

BIAN, J. et al. Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposites reinforced with nano-SiO₂ functionalized graphene oxide. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 97, p. 120–127, 2017.

BRASIL, J. L. et al. **Statistical Design Of Experiments As A Tool For Optimizing The Batch Conditions Of Cu(II) Biosorption Using Pecan Nutshells As Biosorbent**. In order to reduce the total number of experiments for achieving the highest amount of adsorbed Cu²⁺ (q_{max}) using p. v. 30, n. 3, p. 548–553, 2007.

BRASKEM. **Folha de Dados Polipropileno H 503**, 2022.

BURLEIN, G. A. D. **Avaliação das propriedades de polietileno de baixa densidade (PEBD), poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e de suas misturas com torta de mamona**. [s.l.] Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: [s.n.] LTC, 2012.

CANEVALORO, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. [s.l.: s.n.] Artliber, 2010.

CAO, Y.; CAMERON, J. Impact properties of silica particle modified glass fiber reinforced epoxy composite. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 25, n. 7, p. 761–769, 2006.

CHAN, C. et al. Statistical mixture modeling for cell subtype identification in flow cytometry. **Cytometry. Part A : the journal of the International Society for Analytical Cytology**, v. 73, n. 8, p. 693–701, ago. 2008.

CHEN, T. et al. The influence of mechanical recycling on the properties of thermotropic liquid crystalline polymer and long glass fiber reinforced polypropylene. **Composites Part B: Engineering**, v. 200, p. 108316, 1 nov. 2020.

CIPRIANO, T. F. **Avaliação do efeito da incorporação de agente nucleante nas Propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas de poli (ácido láctico) comercial**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ), 2013.

CLYNE, T. W.; HULL, D. **An Introduction to Composite Materials**. [s.l.] Cambridge University Press, 2019.

CONSTANTINO, V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490–498, 2002.

COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C. DE; MAY, G. M. O modelamento estatístico de misturas: experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1116–1122, 2005.

COSTA, L. C. et al. Influência Nas Propriedades Mecânicas De Compósitos De Polipropileno Virgem / Reciclado. **9 Cong Polímeros , ABPOL**, 2007.

DA SILVA, L. J. et al. Hybrid polymeric composites reinforced with sisal fibres and silica microparticles. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 8, p. 3436–3444, 2012.

DASS, K.; CHAUHAN, S. R.; GAUR, B. Study on the effects of nano-aluminum-oxide particulates on mechanical and tribological characteristics of chopped carbon fiber reinforced epoxy composites. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, v. 231, n. 4, p. 403–422, 2017.

DIAS, D. R. et al. **Preparação e Caracterização de Compósitos à Base de Polipropileno e pó de vidro para a indústria automotiva**. Anais do 12º Congresso. **Anais...Florianópolis: Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2013

DODDALLI RUDRAPPA, S.; YELLAMPALLI SRINIVASACHAR, V. Significance of the type of reinforcement on the physicommechanical behavior of short glass fiber and short carbon fiber-reinforced polypropylene composites. **Engineering Reports**, v. 2, n. 2, 2020.

DOS SANTOS, F. M. et al. Hybrid composites reinforced with short sisal fibres and micro ceramic particles. **Revista Materia**, v. 22, n. 2, 2017.

EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Materials Research**, v. 12, n. 4, p. 517–522, 2009.

FENG, Y.; JIN, X.; HAY, J. N. Evaluation of multiple melting peaks of propylene-ethylene copolymers. **Polymer Journal**, v. 30, n. 3, p. 215–221, 1998.

FOSS, P. H. et al. Prediction of fiber orientation distribution in injection molded parts using Moldex3D simulation. **Polymer Composites**, v. 35, n. 4, p. 671–680, 20 abr. 2014.

FREILE-PELEGRI, Y. Characterization Techniques for Algae-Based Materials. In: [s.l: s.n.]. **Chemistry, Biotechnology and Materials Science**. v. 18p. 649–670.

FU, S. Y.; XU, G.; MAI, Y. W. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. **Composites Part B:Engineering**, v. 33, n. 4, p. 291–299, 2002.

GHASEMZADEH-BARVARZ, M.; DUCHESNE, C.; RODRIGUE, D. Mechanical, water absorption, and aging properties of polypropylene/flax/glass fiber hybrid composites. **Journal of Composite Materials**, v. 49, n. 30, p. 3781–3798, 2015.

GRANCHI, D. et al. The influence of alumina and ultra-high molecular weight polyethylene particles on osteoblast-osteoclast cooperation. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4037–4045, 2004.

HASSAN, A.; RAHMAN, N. A.; YAHYA, R. Extrusion and injection-molding of glass fiber/MAPP/polypropylene: Effect of coupling agent on DSC, DMA, and mechanical properties. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, n. 14, p. 1223–1232, 2011.

- HASSANZADEH-AGHDAM, M. K. et al. A new micromechanical method for the analysis of thermal conductivities of unidirectional fiber/CNT-reinforced polymer hybrid nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 175, p. 107137, 15 out. 2019.
- INSTRUMENTS, M. **Mastersizer 2000 User Manual** Worcestershire, England Malvern Instruments Ltd., , 2007.
- JAHANGIRI, A. A.; ROSTAMIYAN, Y. Mechanical properties of nano-silica and nano-clay composites of phenol formaldehyde short carbon fibers. **Journal of Composite Materials**, v. 54, n. 10, p. 1339–1352, 2020.
- JANG, J. U. et al. Effect of polypropylene-grafted-maleic anhydride content on physical properties of carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Functional Composites and Structures**, v. 2, n. 4, 2020.
- JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 1–18, ago. 2011.
- JUBINVILLE, D. et al. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 25, p. e00188, set. 2020.
- JUNAEDI, H. et al. **Mechanical and physical properties of short carbon fiber and nanofiller-reinforced polypropylene hybrid nanocomposites** *Polymers*, 2020a.
- JUNAEDI, H. et al. Ductile to Brittle Transition of Short Carbon Fiber-Reinforced Polypropylene Composites. **Advances in Polymer Technology**, 2020b.
- JUNAEDI, H. et al. Modeling analysis of the tensile strength of polypropylene base Short Carbon Fiber reinforced composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 11, p. 1611–1621, 2021.
- JUNAIDI, H. et al. Mechanical, physical, and wear properties of polypropylene reinforced short carbon fiber composites with different fiber length. **ICCM International Conferences on Composite Materials**, v. 2017-Augus, n. August, p. 20–25, 2017.
- JUNG, S.; CHO, D. Effect of fiber feeding route upon extrusion process on the electromagnetic, mechanical, and thermal properties of nickel-coated carbon fiber/polypropylene composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 187, p. 107861, 15 abr. 2020.
- KADA, D. et al. Tensile properties, thermal conductivity, and thermal stability of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 39, n. S2, p. E664–E670, maio 2018.
- KALAJAHI, P. F. et al. The effects of aramid short fiber and CaCO₃ nanoparticles inclusions on the elastic, damping, and thermal behavior of polypropylene composite. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 33, n. 12, p. 1707–1720, 2020.

- KARSLI, N. G.; AYTAC, A. Effects of maleated polypropylene on the morphology, thermal and mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials and Design**, v. 32, n. 7, p. 4069–4073, 2011.
- KIM, Y. C.; AHN, W.; KIM, C. Y. A study on multiple melting of isotactic polypropylene. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, n. 6, p. 1003–1011, 1997.
- KIRK, O. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 4. ed. New York: John Wiley and Sons, 1992. v. 2
- KOSSENTINI KALLEL, T. et al. Mechanical and structural properties of glass fiber-reinforced polypropylene (PPGF) composites. **Polymer Composites**, v. 39, n. 10, p. 3497–3508, out. 2018.
- KRETSIS, G. A review of the tensile, compressive, flexural and shear properties of hybrid fibre-reinforced plastics. **Composites**, v. 18, n. 1, p. 13–23, 1987.
- KWON, D. J. et al. Investigation of impact resistance performance of carbon fiber reinforced polypropylene composites with different lamination to applicate fender parts. **Composites Part B: Engineering**, v. 215, p. 108767, 15 jun. 2021.
- LI, B.; LI, R.; XIE, Y. Properties and effect of preparation method of thermally conductive polypropylene/aluminum oxide composite. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 5, p. 2524–2533, 2017.
- LIN, J. H. et al. Polypropylene/short glass fibers composites: Effects of coupling agents on mechanical properties, thermal behaviors and morphology. **Materials**, v. 8, n. 12, p. 8279–8291, 2015.
- LONKAR, S. P. et al. Influence of reactive compatibilization on the structure and properties of PP/LDH nanocomposites. **Polymer International**, v. 60, n. 12, p. 1688–1696, 2011.
- LUJAN-MORENO, G. A. et al. Design of experiments and response surface methodology to tune machine learning hyperparameters, with a random forest case-study. **Expert Systems with Applications**, v. 109, p. 195–205, 2018.
- MACEDO, K. R. M. **Compósitos híbridos de polipropileno reciclado (rPP) e entulho de obra micronizado (nDB)**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2016.
- MACUVELE, D. L. P. et al. Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: A brief review. **Materials Science and Engineering C**, v. 76, p. 1248–1262, 2017.
- MAHRHOLZ, T.; STÄNGLE, J.; SINAPIUS, M. Quantitation of the reinforcement effect of silica nanoparticles in epoxy resins used in liquid composite moulding processes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 3, p. 235–243, 2009.
- MAI, K.; WANG, K.; ZENG, H. Multiple melting behavior of nucleated polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 6, p. 1608–1611, 2003.

MANO, ELOISA BIASOTTO; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: [s.n.].

MARERI, P. et al. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment. **Composites Science and Technology**, v. 58, n. 5, p. 747–752, 1998.

MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos poliméricos Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: [s.n.].

MARQUES, F. A. **Análise Experimental De Reparo De Compósitos**. [s.l.] CEFET/RJ, 2015.

MINITAB. **Multicolinearidade em regressão**. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/supporting-topics/model-assumptions/multicollinearity-in-regression/>>. Acesso em: 30 abril 2023.

MINITAB. **Quais experimentos padrão o Minitab pode criar? - Minitab**. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/doe/supporting-topics/basics/which-standard-designs-can-minitab-create/>>. Acesso em: 29 abril. 2023a.

MINITAB. **Tabela Análise de Variância para Análise de experimento de mistura**. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/20/help-and-how-to/statistical-modeling/doe/how-to/mixtures/analyze-mixture-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/analysis-of-variance-table/>>. Acesso em: 30 abril. 2023b.

MORGADO, A. L. **Compósitos reforçados com fibras**. [s.l: s.n.] VR-BAJA, 2014.

NAIDU, V. N. P. et al. Heat capacity of sisal / glass fibre reinforced hybrid composites. **Materials Science an Indian Journal**, n. 1, p. 1–4, 2011.

NOVAES, C. G. et al. Optimization of analytical methods using response surface methodology part i: Process variables. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1184–1215, 2017.

OLMOS, D.; AZNAR, A. J.; GONZÁLEZ-BENITO, J. Kinetic study of the epoxy curing at the silica particles/epoxy interface using the fluorescence of pyrene label. **Polymer Testing**, v. 24, n. 3, p. 275–283, 2005.

PASSINGHAM, C. et al. The re-evaluation of multiple peaks in the DSC melting endotherm of isotactic polypropylene. **European Polymer Journal**, v. 26, n. 6, p. 631–638, 1990.

PASZKIEWICZ, S. et al. Functional polymer hybrid nanocomposites based on polyolefins: A review. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1–13, 2020.

PAUKKERI, R.; LEHTINEN, A. Thermal behaviour of polypropylene fractions: 2. The multiple melting peaks. **Polymer**, v. 34, n. 19, p. 4083–4088, 1993.

- PEDRAZZOLI, D. et al. Thermal, viscoelastic and mechanical behavior of polypropylene with synthetic boehmite alumina nanoparticles. **Polymer Testing**, v. 35, p. 92–100, 2014a.
- PEDRAZZOLI, D. et al. Mechanical and rheological response of polypropylene/boehmite nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, p. 252–265, 2014b.
- PEDRAZZOLI, D.; PEGORETTI, A. Hybridization of short glass fiber polypropylene composites with nanosilica and graphite nanoplatelets. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 18, p. 1682–1695, 2014.
- PÉREZ, E. et al. A comparative study of the effect of different rigid fillers on the fracture and failure behavior of polypropylene based composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 52, p. 72–83, 2013.
- PERUMAL RAMASAMY, R.; YANG, K.; RAFAILOVICH, M. H. Polypropylene-graphene-a nanocomposite that can be converted into a meta-material at desired frequencies. **RSC Advances**, v. 4, n. 85, p. 44888–44895, 2014.
- PESSANHA, A. B. **Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas flexíveis**. Nova Friburgo: UERJ, 2009.
- POSCH, W. Polyolefins. In: **Applied Plastics Engineering Handbook**. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 23–48.
- PRASHANTH, S. et al. Fiber Reinforced Composites - A Review. *Journal of Material Science & Engineering*, v. 06, n. 03, 2017.
- RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2010.
- RAO, B. M.; RAO, P. R.; SREENIVASULU, B. Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene: Synthesis and Characterisation. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 38, n. 5, p. 967–977, 1999.
- RAO, V. S. et al. Combined effect of nanoclay and alumina addition on structure, TGA, DMA characteristics of nanoclay, and alumina-filled polypropylene nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 25, n. 7, p. 851–863, 2012.
- RASANA, N. et al. Mechanical and Thermal Properties Modeling, Sorption Characteristics of Multiscale (Multiwalled Carbon Nanotubes/Glass Fiber) Filler Reinforced Polypropylene Composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 25, p. E94–E107, 2019.
- RASANA, N.; JAYANARAYANAN, K. Polypropylene/short glass fiber/nanosilica hybrid composites: evaluation of morphology, mechanical, thermal, and transport properties. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 6, p. 2587–2605, 2018.
- REZAEI, F.; YUNUS, R.; IBRAHIM, N. A. Effect of fiber loading and fiber length on mechanical and thermal properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composite. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 11, n. 1, p. 181–188, 2007.

- REZAEI, F.; YUNUS, R.; IBRAHIM, N. A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials and Design**, v. 30, n. 2, p. 260–263, 2009.
- ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B. Índice de Fluidez : Uma Variável de Controle de Polipropileno por Extrusão Reativa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.**, p. 33–37, 1994.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. p. 358, 2009.
- ROSSO, P. et al. A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 3, p. 1849–1855, 2006.
- ROUX, C.; DENAULT, J.; CHAMPAGNE, M. F. Parameters regulating interfacial and mechanical properties of short glass fiber reinforced polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, n. 12, p. 2047–2060, 2000.
- SADIKU, R. et al. Automotive components composed of polyolefins. In: **Polyolefin Fibres**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 449–496.
- SAHEBIAN, S. et al. Effect of both uncoated and coated calcium carbonate on fracture toughness of HDPE/CaCO₃ nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 6, p. 3688–3694, 2007.
- SELIMOV, A. et al. Characterization of hybrid carbon fiber composites using photoluminescence spectroscopy. **58th AIAA/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, 2017**, n. January, p. 1–8, 2017.
- SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: [s.n.] Pearson Universidades, 2008.
- SHAHID, N.; VILLATE, R. G.; BARRON, A. R. Chemically functionalized alumina nanoparticle effect on carbon fiber/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 14, p. 2250–2258, 2005.
- SHAIKH, H. M. Effect of carbon fiber as secondary filler on the electrical, thermal and rheological properties of carbon fiber/polypropylene composites. **Journal of Polymer Engineering**, v. 38, n. 6, p. 545–553, 2018.
- SHUAI, X. et al. Mechanical properties and fracture morphology of Al(OH)₃/polypropylene composites modified by PP grafting with acrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 13, p. 2617–2623, 2001.
- SHUBHRA, Q. T. H.; ALAM, A. K. M. M.; QUAIYYUM, M. A. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, n. 3, p. 362–391, 2013.

SILVA, C. D., F. J.; R. C. S., AQUINO, E. M. F. **Análise de mecanismo de dano em compósitos híbridos, tipo sanduíche utilizando fibras naturais**. XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS. *Anais...*Porto Alegre: 2004

SILVA, R. M. C. DA. **Desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro**. Nova Friburgo: UERJ, 2018.

SILVA, L. J. et al. Statistical design of polymeric composites reinforced with banana fibres and silica microparticles. **Journal of Composite Materials**, v. 47, n. 10, p. 1199–1210, 2013.

STRELLER, R. C. et al. Isotactic poly(propylene) nanocomposites based upon boehmite nanofillers. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 3, p. 218–227, 2008.

SURESH, A.; HSIAO, K.-T. **Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)**. 1. ed. [s.l: s.n.]. v. 1

TEE, D. I. et al. Effect of silane-based coupling agent on the properties of silver nanoparticles filled epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11–12, p. 2584–2591, 2007.

TSAI, J. L.; CHENG, Y. L. Investigating silica nanoparticle effect on dynamic and quasi-static compressive strengths of glass fiber/epoxy nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, v. 43, n. 25, p. 3143–3155, 2009.

TSEKMES, I. A. et al. Thermal conductivity of polymeric composites: A review. **Proceedings of IEEE International Conference on Solid Dielectrics, ICSD**, p. 678–681, 2013.

UNTERWEGER, C. et al. Impact of fiber length and fiber content on the mechanical properties and electrical conductivity of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 188, n. January, p. 107998, 2020.

VÁRDAL, R. et al. Comparative study of fiber reinforced PP composites: Effect of fiber type, coupling and failure mechanisms. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 133, n. March, p. 105895, 2020.

VIEIRA, C. DE S.; MARQUES, S. P. C. Influência de interfaces sobre a condutividade térmica efetiva de compósitos periódicos reforçados por fibras. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019.

WANG, C.; YING, S. **Thermal, tensile and dynamic mechanical properties of short carbon fibre reinforced polypropylene composites***Polymers and Polymer Composites*, 2013.

WATANABE, R. et al. Insight into interfacial compatibilization of glass-fiber-reinforced polypropylene (PP) using maleic-anhydride modified PP employing infrared spectroscopic imaging. **Composites Science and Technology**, v. 199, p. 108379, 20 out. 2020.

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.

WU, X. et al. **SiO₂/carbon fiber-reinforced polypropylene–thermoplastic polyurethane composites: electrical conductivity and mechanical and thermal properties** *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 2019.

XIE, H. Q.; ZHANG, S.; XIE, D. An efficient way to improve the mechanical properties of polypropylene/short glass fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 4, p. 1414–1420, 2005.

YU, K. et al. Evolution of double crystal melting peak in polypropylene foam assisted by β -nucleating agent and supercritical CO₂. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 12, p. 1–10, 2018.

ZARE, Y.; RHEE, K. Y.; HUI, D. Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 122, p. 41–46, 2017.

ZEBARJAD, S. M. et al. Investigation of deformation mechanism in polypropylene/glass fiber composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 13, p. 2171–2176, 2003.

ZHANG, C. et al. Morphology, crystallization and melting behaviors of isotactic polypropylene/high density polyethylene blend: effect of the addition of short carbon fiber. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 3, p. 673–683, 2000.

ZHANG, S. et al. Effect of Al₂O₃ Fibers on the Thermal Conductivity and Mechanical Properties of High Density Polyethylene with the Absence and Presence of Compatibilizer. 2011.

ZHAO, H.; LI, R. K. Y. Crystallization, mechanical, and fracture behaviors of spherical alumina-filled polypropylene nanocomposites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 24, p. 3652–3664, 2005.