



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciência

Faculdade de Engenharia

Petterson Borges Machado

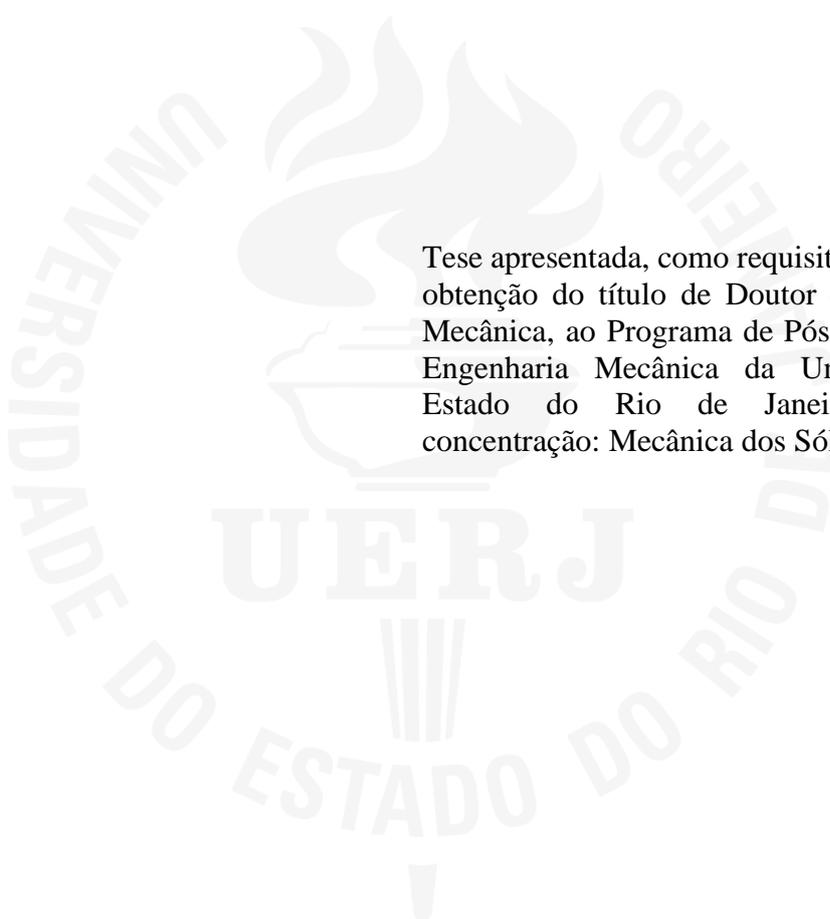
**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO A  
PARTIR DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Rio de Janeiro

2024

Petterson Borges Machado

**Desenvolvimento de nanocompósitos de Grafeno a partir de resíduos da indústria têxtil**



Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. Dr. José Brant de Campos  
Coorientadora: Prof. Dra. Suzana Bottega Peripolli

Rio de Janeiro

2024

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

M149 Machado, Petterson Borges.  
Desenvolvimento de nanocompósitos de grafeno a partir de resíduos da indústria têxtil / Petterson Borges Machado. – 2024.  
97 f.

Orientador: José Brant de Campos.  
Coorientadora: Suzana Bottega Peripolli.  
Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Nanocompósitos (Materiais) - Teses. 3. Grafeno - Teses. 4. Indústria têxtil - Teses. 5. Resíduos industriais - Teses. 6. Polímeros - Reaproveitamento - Teses. I. Campos, José Brant de. II. Peripolli, Suzana Bottega. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 678.7: 658.567.3

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

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

---

Assinatura

---

Data

Petterson Borges Machado

**Desenvolvimento de nanocompósitos de Grafeno a partir de resíduos da indústria têxtil**

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Aprovada em 10 de dezembro de 2024.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. José Brant de Campos (Orientador)

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

---

Profa. Dra. Suzana Bottega Peripolli (Coorientadora)

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

---

Profa. Dra. Deborah Vargas Cesar (membro interno-UERJ)

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

---

Profa. Dra. Mônica Calixto de Andrade (membro interno-UERJ)

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

---

Prof. Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior (membro externo - CBPF-MCTI)

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF

---

Profa. Dra. Giovanna Machado (membro externo - CETENE-MCTI)  
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE

Rio de Janeiro

2024

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida, saúde e sabedoria. Em seguida, agradeço à minha esposa, Carolina, e às minhas filhas, Cecília e Beatriz, por todo o apoio, incentivo e amor ao longo de toda a jornada. Agradeço também aos meus pais, pois sem eles, sem dúvida, não estaria aqui. Expresso minha gratidão ao professor José Brant de Campos (orientador) por todo o apoio, incentivo e orientação, assim como à professora Suzana Bottega Peripolli (coorientadora) pelo constante incentivo e apoio.

Agradeço a todos os colegas do NanoFab, que me apoiaram e incentivaram ao longo desta caminhada. Meus agradecimentos também se estendem aos professores e colaboradores dos laboratórios parceiros envolvidos na execução dos ensaios deste trabalho científico: ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais Poliméricos e Compósitos (NCDMP) do Instituto Politécnico da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (IPRJ), representado pela professora Marisa Cristina Guimarães Rocha; ao Laboratório de Interfaces do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), representado pelo professor Fernando Loureiro Stavale Junior; ao Laboratório de Biomateriais do IPRJ, representado pela professora Mônica Calixto de Andrade; ao Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFAB), representado pelo professor José Brant de Campos; e ao Instituto Federal Fluminense, por todo o suporte ao longo deste doutorado.

Por fim, gostaria de deixar um agradecimento a todos que, de alguma forma, estiveram envolvidos, mesmo que por pouco tempo, no desenvolvimento das atividades relacionadas a este estudo.

## RESUMO

MACHADO, Petterson Borges. *Desenvolvimento de nanocompósitos de grafeno a partir de resíduos da indústria têxtil*. 2024. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Esta pesquisa tem como foco o desenvolvimento de nanocompósitos à base de óxido de grafeno reduzido (rGO) incorporados à poliamida reciclada (PARec), proveniente de resíduos da indústria têxtil. O principal objetivo do estudo foi avaliar o impacto da adição de diferentes concentrações de rGO (0%, 0,1%, 0,5% e 1% em fração mássica) nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas da PARec. O processo de fabricação dos compósitos foi realizado por meio de extrusão por fusão, seguido pela moldagem e caracterização detalhada dos materiais. A caracterização térmica foi conduzida utilizando técnicas como a termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), revelou um leve aumento na estabilidade térmica com a adição de rGO, embora as temperaturas de fusão e degradação tenham apresentado valores relativamente próximos em todas as amostras. Espectros de FTIR e Raman foram utilizados para investigar as interações químicas entre o rGO e a matriz de PARec, confirmando a integração do rGO nas ligações poliméricas. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios mecânicos a temperatura ambiente. Os resultados mostraram um aumento significativo no módulo de elasticidade e na resistência à tração, principalmente com a inclusão de 0,5% e 1% de rGO. O módulo de elasticidade aumentou em até 79% na concentração de 1% de rGO, demonstrando o potencial do compósito para aplicações que exigem maior rigidez e resistência mecânica. No entanto, a resistência ao impacto diminuiu com o aumento da concentração de rGO, comportamento associado à maior rigidez do material e à redução da capacidade de deformação plástica da matriz polimérica. A análise estatística foi realizada utilizando o método ANOVA de um fator, com nível de significância de 5%, e confirmou a influência significativa da adição de rGO nas propriedades mecânicas dos compósitos. A comparação múltipla de médias (LSD) revelou que as concentrações de 0,5% e 1% de rGO geraram diferenças estatisticamente significativas no desempenho do material em relação ao PARec sem rGO. Com base nos resultados, embora o rGO represente uma alternativa sustentável para a indústria devido ao seu potencial em reduzir o impacto ambiental, o custo relativamente elevado do grafeno e de seus derivados deve ser considerado. Este estudo reforça a viabilidade de integrar nanomateriais em polímeros reciclados, promovendo avanços na ciência dos materiais e contribuindo para aplicações em setores que demandam materiais com maior resistência mecânica e estabilidade térmica.

Palavras-chave: Compósitos de poliamida reciclada; Adição de óxido de grafeno reduzido (rGO); Reciclagem sustentável de polímeros.

## ABSTRACT

MACHADO, Petterson Borges. *Development of Graphene nanocomposites from textile industry waste*. 2024. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

This research focuses on the development of nanocomposites based on reduced graphene oxide (rGO) incorporated into recycled polyamide (PARec), derived from textile industry waste. The main objective of the study was to evaluate the impact of the addition of different concentrations of rGO (0%, 0.1%, 0.5% and 1% in mass fraction) on the mechanical, thermal and morphological properties of PARec. The composites were manufactured by melt extrusion, followed by molding and detailed characterization of the materials. Thermal characterization was conducted using techniques such as thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC), revealing a slight increase in thermal stability with the addition of rGO, although the melting and degradation temperatures presented relatively similar values in all samples. FTIR and Raman spectra were used to investigate the chemical interactions between rGO and the PARec matrix, confirming the integration of rGO into the polymeric bonds. The mechanical properties were evaluated by mechanical tests at room temperature. The results showed a significant increase in the elastic modulus and tensile strength, mainly with the inclusion of 0.5% and 1% rGO. The elastic modulus increased by up to 79% at the 1% rGO concentration, demonstrating the potential of the composite for applications requiring greater stiffness and mechanical strength. However, the impact strength decreased with the increase in the rGO concentration, a behavior associated with the greater stiffness of the material and the reduction in the plastic deformation capacity of the polymer matrix. The statistical analysis was performed using the one-way ANOVA method, with a significance level of 5%, and confirmed the significant influence of the addition of rGO on the mechanical properties of the composites. The multiple comparison of means (LSD) revealed that the concentrations of 0.5% and 1% rGO generated statistically significant differences in the performance of the material in relation to PARec without rGO. Based on the results, although rGO represents a sustainable alternative for the industry due to its potential to reduce environmental impact, the relatively high cost of graphene and its derivatives should be considered. This study reinforces the feasibility of integrating nanomaterials into recycled polymers, promoting advances in materials science and contributing to applications in sectors that require materials with greater mechanical strength and thermal stability.

Keywords: Recycled polyamide composites; Reduced graphene oxide (rGO) addition; Sustainable polymer recycling.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico do número de publicações científicas acumuladas no mundo entre 2000 e 2023. [Adaptado de 9 e atualizado pelo autor].....	14
Figura 2 - Gráfico do número de publicações de pedidos de patentes no mundo entre 2000 e 2023. [Adaptado de 9 e atualizado pelo autor].....	15
Figura 3 - Maiores produtores de resíduos plástico no mundo, por milhões de toneladas ao ano. [Adaptado de 15].....	17
Figura 4 - Tradicional fiação por fusão de duas etapas a partir de chip de poliamida. Adaptado de [2]. .....	25
Figura 5 – Comparação dos fios de filamentos padrão e microfibras. Adaptado de [35]. .....	27
Figura 6 - Conceito de economia circular. Adaptado de [42]. .....	31
Figura 7 – Comparação em escala de comprimento. Adaptado de [49]. .....	33
Figura 8 - Comparação do grafeno sintetizado por quatro métodos gerais de preparação. Adaptado de [61]. .....	38
Figura 9 - Processamento do material - (a) – Tecido (Microfibras) colocado na panela; (b) – Tecido completamente fundido; (c) tecido endurecido; (d) Material triturado (Fonte: o autor) .....	49
Figura 10 - Espectrômetro de infravermelho Perkin Elmer Frontier. (Fonte: o autor).....	50
Figura 11 - MEV-FEG JSM-7100F (JEOL), laboratório Nanofab, departamento de engenharia mecânica, UERJ. (Fonte: o autor).....	51
Figura 12 - Equipamento de difração de raio X do CBPF. As medidas foram feitas no Emyrean (Fonte: o autor) .....	53
Figura 13 - Extrusora de rosca dupla que será utilizada para a preparação das diferentes composições de PA e óxido de grafeno reduzido, Laboratório TECPOL (IPRJ/UERJ), departamento de materiais, UERJ. (Fonte: o autor).....	54
Figura 14 - Prensa hidráulica usada para a confecção das placas quadradas, Laboratório TECPOL (IPRJ/UERJ), departamento de materiais, UERJ. (Fonte: o autor).....	55
Figura 15 - Fresadora de bancada localizada no Laboratório de Elastômeros (IPRJ/UERJ), departamento de materiais, UERJ. (Fonte: o autor).....	56
Figura 16 - Processo de produção dos corpos de prova - (1) – Material granulado colocado na prensa; (2) – Placa pronta após processo de prensagem; (3) Processo de fresagem; (4) Corpos de prova prontos (Fonte: o autor) .....	57

Figura 17 -Máquina Universal de Ensaio SHIMADZU, Laboratório TECPOL (IPRJ/UERJ), departamento de materiais, UERJ. (Fonte: o autor).....	58
Figura 18 - Máquina ensaio Izod, CEAST 9050, Laboratório TECPOL (IPRJ/UERJ), departamento de materiais, UERJ. (Fonte: o autor).....	59
Figura 19 - Curvas de TG do tecido processado.....	61
Figura 20 - Curvas de dTG do tecido processado.....	62
Figura 21 - Curvas DSC: Corrida de aquecimento .....	63
Figura 22 - Curvas DSC: Corrida de resfriamento .....	64
Figura 23 - Espectros de absorção no infravermelho da malha de microfibras de poliamida 6.66	
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de rGO, (a) Imagem do rGO com 10.000 X, (a) Imagem do rGO com 50.000 X, .....	69
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de PAREc sem rGO (a), PAREc com 0,1% de rGO (b), PAREc com 0,5% de rGO (c) e PAREc com 1% de rGO (d)..	70
Figura 26 - Espectros Raman de rGO. ....	71
Figura 27 - Difratoograma de DRX obtido para óxido de grafeno reduzido (rGO).....	74
Figura 28 – Gráfico do comportamento da resistência a Tração em função da concentração de rGO de TS dos compostos PAREc em função da concentração de rGO.....	76
Figura 29 - Gráfico do comportamento do alongamento em função da concentração de rGO AR dos compostos PAREc em função da concentração de rGO. ....	77
Figura 30 - Gráfico do comportamento do Módulo de Elasticidade em função da concentração de rGO ME dos compostos PAREc em função da concentração de rGO. ....	78
Figura 31 - Curvas de tensão-deformação dos compósitos PAREc em função da concentração de rGO, para as concentrações de 0 %, 0,1 %, 0,5 % e 1 % de rGO. ....	79
Figura 32 - Gráfico do comportamento da resistência ao impacto dos compósitos PAREc em função da concentração de rGO.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das fibras têxteis Fibras Têxteis. Adaptado de [22].....	21
Tabela 2 - Propriedades das poliamidas 6 e 6.6. Adaptado de [2, 25].....	29
Tabela 3 - As diferentes composições de PA reciclado preparados através do processamento por extrusão .....	54
Tabela 4 - Dados TG e dTG da poliamida processada .....	62
Tabela 5 - Propriedades térmicas obtidas a partir do DSC da poliamida processada.....	64
Tabela 6 - Resumo Estatístico resultados dos Ensaio de Tração .....	81
Tabela 7 - Resultados da ANOVA de um fator.....	82

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>Aspectos Gerais.....</b>	<b>17</b>
<b>Objetivo da Pesquisa.....</b>	<b>19</b>
<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>19</b>
<b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>21</b>
<b>1.1 Fibras Têxteis.....</b>	<b>21</b>
1.1.1 Poliamida .....	22
1.1.1.1 Produção das Fibras de Poliamida .....	24
1.1.1.2 Microfibras .....	26
1.1.1.3 Propriedades das Fibras de Poliamida .....	28
1.1.1.4 Poliamida reciclada.....	30
1.1.2 Elastano.....	32
<b>1.2 Nanomateriais.....</b>	<b>32</b>
1.2.1 Classificação dos Nanomateriais .....	34
1.2.2 Grafeno e principais técnicas de síntese .....	36
1.2.3 Dispersão do grafeno em nanocompósito de matriz polimérica .....	38
<b>1.3 Estado da Arte .....</b>	<b>40</b>
1.3.1 Síntese do grafeno em poliamida .....	40
1.3.2 Características dos polímeros com carga de grafeno.....	42
1.3.3 Propriedades da poliamida com carga de grafeno e seus derivados.....	43
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
<b>2.1 Materiais .....</b>	<b>47</b>
<b>2.2 Procedimentos experimentais.....</b>	<b>47</b>
2.2.1 Processamento da poliamida reciclada .....	48
2.2.2 Caracterização da poliamida reciclada e processada.....	49
2.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG) .....	49
2.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	50
2.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	50
2.2.3 Caracterização do rGO.....	51
2.2.3.1 Espectroscopia Raman .....	51

2.2.3.2	Difração de Raios X.....	52
2.2.4	Síntese do compósito polimérico com rGO .....	53
2.2.5	Fabricação de placas por prensagem a quente .....	54
2.2.6	Corte dos corpos de prova – fresagem.....	55
2.2.7	Determinação das propriedades mecânicas de tração.....	57
2.2.8	Determinação das propriedades mecânicas de impacto.....	58
2.2.9	Análise estatística .....	59
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>60</b>
<b>3.1</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TG).....</b>	<b>60</b>
<b>3.2</b>	<b>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</b>	<b>62</b>
<b>3.3</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>64</b>
<b>3.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>67</b>
3.4.1	Caracterização do nanocompósito (PARec com rGO) .....	69
<b>3.5</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>70</b>
<b>3.6</b>	<b>Difração de raios X.....</b>	<b>72</b>
<b>3.7</b>	<b>Ensaio mecânicos.....</b>	<b>74</b>
3.7.1	Ensaio de resistência à tração.....	74
3.7.2	Teste de resistência ao impacto .....	79
3.7.3	Análise Estatística da Influência da Adição de rGO no Módulo de Elasticidade da Poliamida Reciclada.....	81
3.7.3.1	Valores do Módulo de Elasticidade .....	81
3.7.3.2	Análise de Variância (ANOVA).....	81
3.7.3.3	Comparação Múltipla de Médias .....	83
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>85</b>
<b>4.1</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>85</b>
<b>4.2</b>	<b>Sugestões de trabalhos futuros .....</b>	<b>86</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>88</b>

## INTRODUÇÃO

As indústrias, abrangendo setores como o têxtil, buscam incessantemente métodos mais eficientes, economicamente viáveis e ecologicamente sustentáveis para mitigar os impactos ambientais. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções (Abit), apenas no ano de 2021, o Brasil testemunhou a produção expressiva de 8,1 bilhões de peças, abrangendo vestuário, meias, acessórios, cama, mesa e banho, totalizando 2,16 milhões de toneladas. Essa notável atividade na indústria têxtil resulta na geração anual de cerca de 180 mil toneladas de resíduos no país [1].

Atualmente, muitos produtos têxteis são confeccionados a partir de fios sintéticos puros ou em combinação com fibras naturais. Dentre as fibras poliméricas sintéticas, destaca-se a poliamida como uma das mais amplamente empregadas, sendo considerada a nobreza entre as fibras sintéticas. Tal prestígio se deve às suas características notáveis, tais como elevada resistência mecânica, elasticidade, maciez, leveza e brilho, tornando-a versátil para uma variedade de aplicações têxteis [2, 3]. A poliamida, conhecida industrialmente como nylon, é um material amplamente utilizado no setor automotivo, sendo reconhecido como um material de engenharia. Dentre as diversas variantes de poliamida, destaca-se a poliamida 6 (PA6), a qual se destaca comercialmente devido às suas propriedades excelentes e custo acessível. Esta é a poliamida presente nos resíduos dos tecidos abordados neste trabalho.

A nanotecnologia, um campo científico dedicado à síntese e manipulação de nanomateriais em escalas atômicas e moleculares, emergiu como uma área do conhecimento de grande relevância e crescimento no século atual. Seu potencial abrangente de aplicação em diversos setores industriais e seu impacto no desenvolvimento tecnológico e econômico destacam-no como um dos campos mais promissores da ciência contemporânea [4].

Muitas estruturas inovadoras nos campos diversos da engenharia tornaram-se viáveis através da manipulação controlada das propriedades de materiais tradicionais, como aço, alumínio, cerâmica, polímeros e concreto. No entanto, esses materiais convencionais possuem limitações, impulsionando a necessidade de otimização e desenvolvimento de novos materiais [5]. A ideia de criar materiais compósitos não é nova, mas desde a década de 1960, observou-se uma crescente demanda por materiais mais leves, ainda mais resistentes e rígidos, nas indústrias naval, automotiva, construção civil e aeronáutica, entre outras. A busca por aprimoramento levou naturalmente ao conceito de combinar diferentes materiais em um

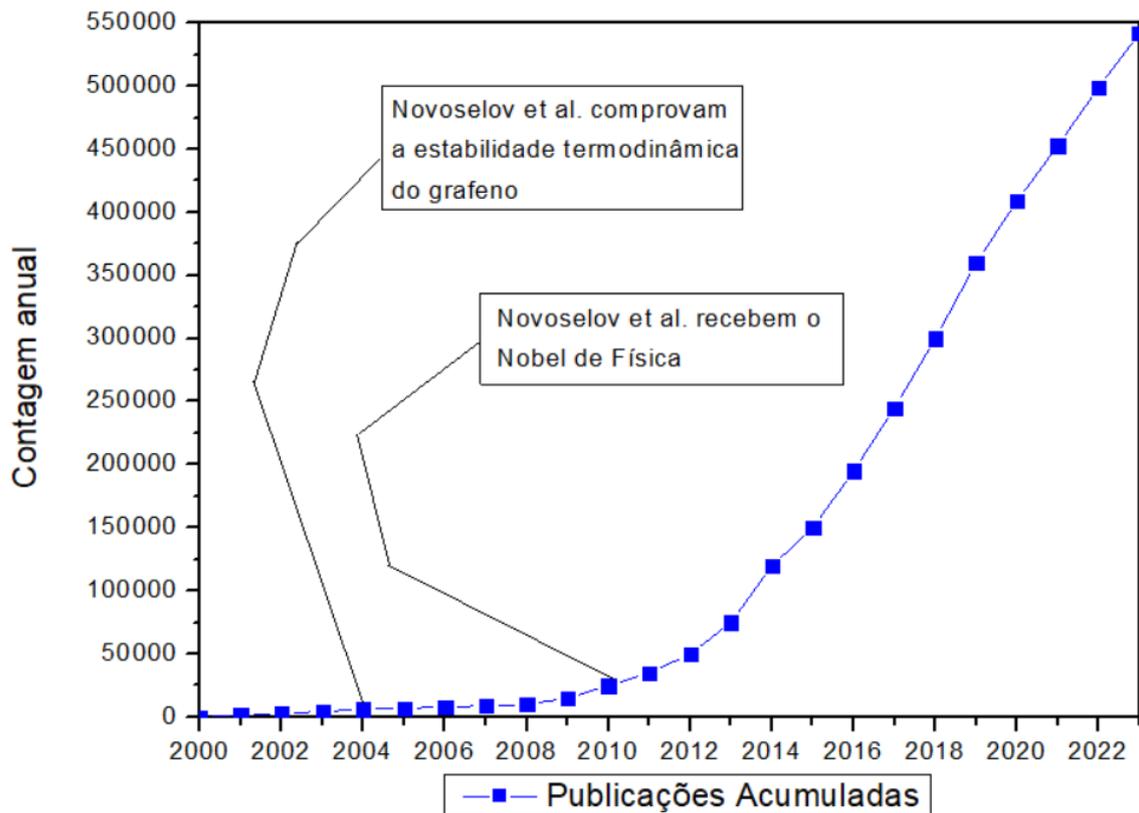
compósito, proporcionando propriedades superiores em comparação com os materiais convencionais [6].

Nanocompósitos, materiais heterogêneos resultantes da incorporação de substâncias com, pelo menos, uma das dimensões nanométricas entre (1-100 nm) em uma matriz, compartilham certa semelhança com os compósitos tradicionais, nos quais cargas são adicionadas à matriz para aprimorar as propriedades dos materiais não carregados. No entanto, os nanocompósitos exibem propriedades singulares, em comparação com seus equivalentes convencionais. Um dos grandes trunfos desses materiais é a capacidade de expressar essas características distintivas com níveis de carregamento geralmente inferiores a 5% em fração mássica, conferindo-lhes uma vantagem marcante [7,8]. Essa eficiência é atribuível à elevada relação superfície/volume e aos efeitos quânticos presentes nos nano compósitos.

Nesse cenário, uma ampla gama de nanomateriais foi descoberta, e muitos estão em fase de desenvolvimento, com destaque especial para o grafeno. As diversas aplicações do grafeno ilustram seu potencial extraordinário nos campos da eletrônica, optoeletrônica, eletroquímica, células fotovoltaicas, aeroespacial, dispositivos inteligentes, sensores, eletrodos supercapacitores flexíveis, microeletrônica, química analítica e gerenciamento térmico de parques de baterias de alta densidade de potência. Além disso, o grafeno encontra aplicações em eletrônicos de consumo e diversas áreas biomédicas, incluindo engenharia de enzimas, biocombustíveis e produção de energia, entre outras [9].

O notável aumento no interesse da comunidade científica pelo grafeno é claramente evidenciado pela Figura 1, que apresenta o número cumulativo de publicações científicas em escala global ao longo do período de 2000 a 2023. Este conjunto de publicações inclui artigos, anais de congressos, teses, resenhas, livros e outras fontes científicas de informação [9].

A trajetória ascendente dessa curva reflete não apenas a crescente atenção que o grafeno tem recebido, mas também a diversificação dos meios de disseminação do conhecimento científico sobre esse material. Os pesquisadores têm contribuído significativamente para a compreensão e exploração do grafeno em diversas formas, consolidando assim uma base substancial de conhecimento que transcende os limites tradicionais das publicações acadêmicas. Esse fenômeno não apenas sublinha a relevância do grafeno no cenário científico, mas também destaca a natureza interdisciplinar das pesquisas envolvendo esse material inovador. O gráfico, ao capturar a amplitude e a variedade de publicações, testemunha o contínuo e crescente impacto do grafeno em várias áreas de estudo [9].



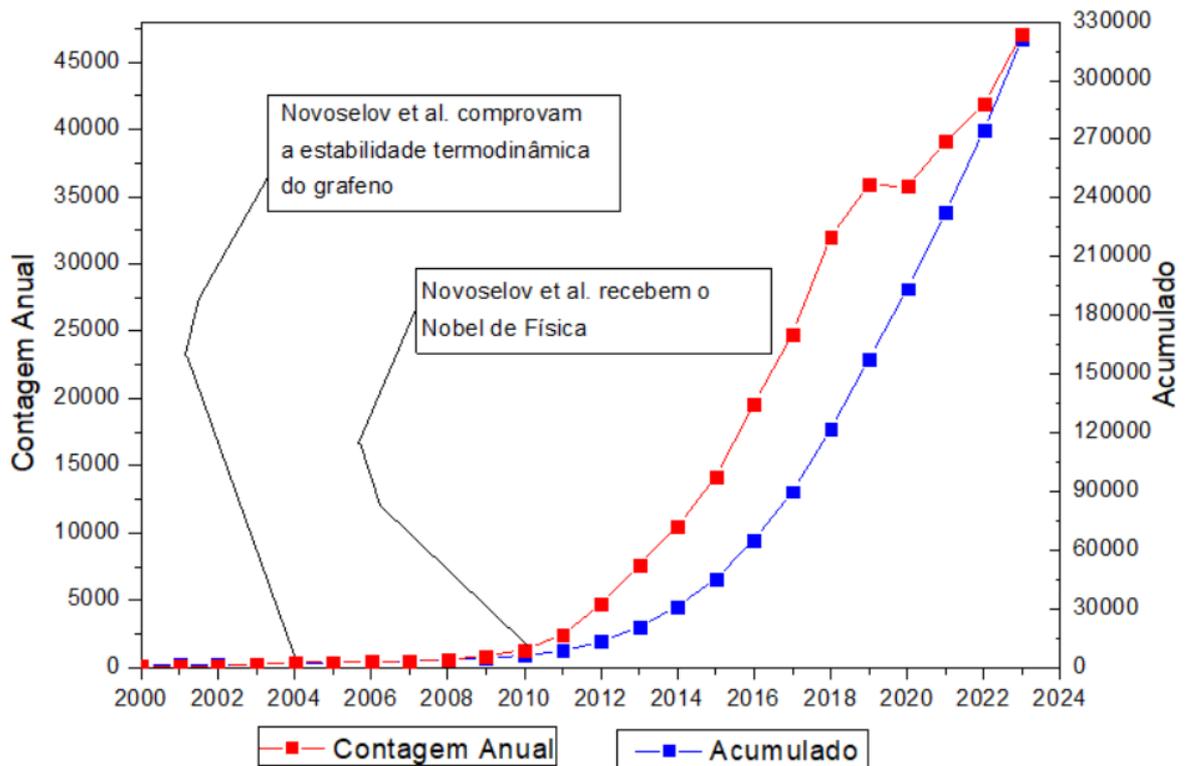
**Figura 1 - Gráfico do número de publicações científicas acumuladas no mundo entre 2000 e 2023. [Adaptado de 9 e atualizado pelo autor].<sup>1</sup>**

Além do crescente interesse acadêmico no grafeno, observa-se um vigoroso interesse econômico, respaldado pelo aumento substancial no número de pedidos de patentes ao longo dos anos, conforme ilustrado na Figura 2[9].

A figura não apenas testifica o impulso inegável na pesquisa acadêmica, mas também reflete a escalada do reconhecimento da viabilidade comercial e industrial associada ao grafeno. O incremento nos pedidos de patentes revela um cenário dinâmico de inovação, onde os setores empresariais estão atentos aos potenciais aplicações práticas do grafeno. Esse interesse econômico crescente não apenas valida a relevância e o potencial comercial do grafeno, mas também sinaliza um terreno fértil para futuros avanços tecnológicos e empreendimentos industriais. Dessa forma, a conjugação entre a pesquisa acadêmica e o interesse econômico se

<sup>1</sup> Gráfico elaborado pelo autor com base na presença do termo “Graphene” no título e/ou assunto das publicações disponíveis no Portal de Periódicos CAPES/MEC ([www.periodicos.capes.gov.br](http://www.periodicos.capes.gov.br)). Pesquisa realizada em 30/03/2024.

estabelece como um indicativo claro da influência impactante do grafeno tanto no âmbito científico quanto no econômico [10].



**Figura 2 - Gráfico do número de publicações de pedidos de patentes no mundo entre 2000 e 2023. [Adaptado de 9 e atualizado pelo autor]<sup>2</sup>**

Embora o grafeno seja amplamente reconhecido por suas propriedades excepcionais, como alta resistência mecânica, excelente condutividade térmica e elétrica, e uma notável relação entre área de superfície e volume, sua forma pura apresenta desafios práticos. A produção em larga escala do grafeno é complexa e cara, limitando sua aplicabilidade industrial imediata. Como alternativa, o óxido de grafeno (GO) surge como uma forma funcionalizada do grafeno, que contém grupos oxigenados, facilitando sua dispersão em matrizes poliméricas e ampliando sua processabilidade. No entanto, o GO apresenta limitações, como menor condutividade elétrica e mecânica devido à presença de defeitos e grupos funcionais residuais.

<sup>2</sup> Gráfico elaborado pelo autor com base na presença do termo “Graphene” no título e/ou resumo dos pedidos de patente disponíveis no banco de dados bibliográfico do Escritório Europeu de Patentes (<https://worldwide.espacenet.com/patent/>). Pesquisa realizada em 30/03/2024.

O óxido de grafeno reduzido (rGO) combina o melhor de ambos os mundos: ele mantém a facilidade de processamento do GO, enquanto recupera parcialmente as propriedades estruturais e funcionais do grafeno puro. A redução do GO para rGO resulta na remoção parcial dos grupos oxigenados, restaurando a condutividade elétrica e a rigidez, e ao mesmo tempo retendo características que facilitam sua interação com a matriz polimérica. Além disso, entre os materiais nanométricos disponíveis, o rGO é amplamente considerado um dos melhores reforços para matrizes poliméricas, devido à sua capacidade de melhorar propriedades mecânicas, térmicas e estruturais.

Pesquisas recentes corroboram essa abordagem. Estudos como o de Gao, X (2019) evidenciaram um aumento significativo na resistência à tração ao incorporar GO em nanomateriais de PA6 [12]. Adicionalmente, Damacena et al. (2023) demonstraram que o revestimento de GO em fibras de carbono em compósitos de PA6 promoveu aumentos significativos na resistência à tração e no módulo de Young, além de melhorias no módulo e na resistência à flexão [13]. Esses resultados reforçam o papel transformador das nano cargas, como o rGO, no aprimoramento das propriedades de materiais poliméricos.

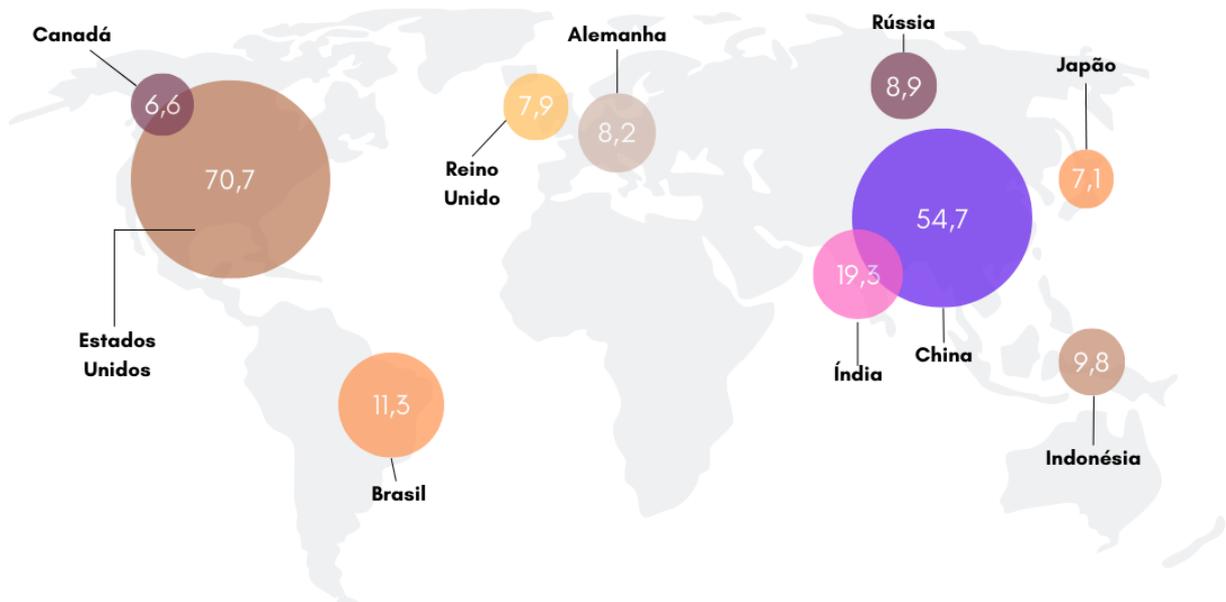
Neste contexto, o presente estudo justifica a escolha do rGO como reforço nanométrico pela sua capacidade de aliar alta performance e viabilidade industrial. Além disso, o rGO se destacou como uma solução acessível e eficaz para desenvolver compósitos com propriedades aprimoradas. Ele foi incorporado em diferentes concentrações em uma matriz de poliamida reciclada, obtida por meio do reaproveitamento de retalhos provenientes da produção de roupas íntimas na cidade de Nova Friburgo, no Rio de Janeiro.

Com foco na produção de nanocompósitos de carbono, o estudo direcionou-se para a caracterização térmica, química, mecânica e estrutural dos materiais resultantes. Essas análises visaram compreender a influência da carga de rGO nas propriedades finais do compósito, destacando sua contribuição para o desenvolvimento de materiais sustentáveis e de alto desempenho.

## Aspectos Gerais

O crescente uso de produtos derivados do petróleo acarreta uma série de consequências preocupantes, incluindo o esgotamento dos recursos petrolíferos e a persistente contaminação do meio ambiente e da cadeia alimentar com resíduos plásticos [14]. O "Atlas do Plástico", uma iniciativa da Fundação Heinrich Böll [15], oferece uma visão ampla do consumo global de plástico, revelando que mais de 400 milhões de toneladas são produzidas anualmente, conforme dados de 2019. As projeções indicam um aumento alarmante, com previsões sugerindo que a produção anual de plástico ultrapassará a marca dos 600 milhões de toneladas até 2025. A Figura 3 destaca os principais países produtores de resíduos plásticos, evidenciando a magnitude do problema em termos de milhões de toneladas por ano [15].

A exploração adicional desse tema revela não apenas a dimensão do desafio que enfrentamos, mas também a urgência de adotar medidas concretas para mitigar os impactos negativos associados ao consumo desenfreado de produtos plásticos.



**Figura 3 - Maiores produtores de resíduos plástico no mundo, por milhões de toneladas ao ano. [Adaptado de 15]**

Devido ao fortalecimento das legislações governamentais voltadas para o meio ambiente e ao crescente despertar da consciência ambiental em todo o mundo, há uma crescente demanda por produtos e tecnologias de processo inovadores que não apenas diminuam nossa

dependência de combustíveis fósseis, mas também gerem materiais mais ecologicamente adequados.

Uma solução promissora que está ganhando destaque é a combinação de recursos petrolíferos com nanomateriais para desenvolver produtos rentáveis e com amplas aplicações. Um exemplo notável é o uso de polímeros reforçados com nanopartículas, como o Óxido de Grafeno e o Óxido de Grafeno Reduzido (rGO). A incorporação de grafeno em polímeros resulta em alterações significativas nas propriedades dos nanocompósitos formados [16]. Esses compósitos de matriz termoplástica reforçados com nanomateriais têm despertado um interesse crescente em diversas indústrias, incluindo automotiva, construção, aeroespacial e de embalagens [17].

De acordo com dados fornecidos pela consultoria Maxiquim e pela Associação Almaco em 2021, a indústria de materiais compósitos no Brasil faturou cerca de R\$ 3,96 bilhões, representando um aumento de 36% em comparação com o ano anterior. Paralelamente, o consumo de matérias-primas cresceu 18%, totalizando 252 mil toneladas, conforme previsto por Erika Bernardino Aprá, presidente da Almaco [18].

Enquanto esse cenário se desenvolve, os pesquisadores estão cada vez mais concentrados no processamento de nanocompósitos, devido aos resultados promissores obtidos com o reforço de uma pequena fração de volume [14,19,120]. Na escala nanométrica, surgem novos fenômenos que não são observados na macroescala. Essas mudanças de comportamento estão intimamente ligadas às forças fundamentais da natureza e aos fenômenos da física quântica, nos quais o comportamento dos átomos individuais apresenta novas propriedades que se tornam proeminentes quando a escala é reduzida [21].

No presente estudo, optou-se por utilizar uma matriz polimérica de poliamida reciclada reforçada com nanocompósitos de Óxido de Grafeno Reduzido. Essa abordagem promissora visa explorar os benefícios dos nanomateriais na melhoria das propriedades dos materiais compósitos, contribuindo assim para avanços significativos na busca por soluções mais sustentáveis na engenharia de materiais.

## **Objetivo da Pesquisa**

Este trabalho visa investigar a influência da adição de óxido de grafeno reduzido (rGO) nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de poliamida 6 (PA6) reciclada. Inicialmente, foram caracterizadas as propriedades térmicas da poliamida reciclada, tanto antes quanto após a incorporação das partículas de rGO, utilizando técnicas de calorimetria diferencial (DSC) e termogravimétrica (TG/DTG), para estabelecer as condições ideais de processamento dos polímeros. Além disso, as características químicas da PA6 reciclada foram analisadas por meio de Espectroscopia no Infravermelho com Aplicação de Fourier (FTIR).

Avaliamos a qualidade do rGO comercial, considerando aspectos como morfologia, integridade estrutural, pureza e presença de defeitos. Utilizamos técnicas avançadas de caracterização, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e Difração de Raios-X (XRD), para compreender a estrutura e morfologia do material. A qualidade do rGO foi avaliada com base na redução de defeitos estruturais (como vacâncias e distorções nos domínios  $sp^2$ ), na proporção de camadas empilhadas e na presença de contaminantes ou resíduos da síntese. Essas análises foram fundamentais para determinar o nível de desordem estrutural, a organização dos planos cristalinos e a capacidade do rGO de se integrar de forma eficiente à matriz polimérica, elementos essenciais para a formulação de nanocompósitos de alto desempenho.

Para uma compreensão abrangente do material resultante, foram realizados ensaios de tração e impacto, visando determinar suas propriedades mecânicas. Essa pesquisa pioneira, que utiliza rGO como carga em matriz de PA6 reciclada e incorpora um método singular de síntese do polímero, reveste-se de grande relevância, abordando questões de reciclagem e reutilização de resíduos têxteis, promovendo alternativas sustentáveis e redução da poluição ambiental.

## **Objetivos Específicos**

- Realizar a caracterização térmica da poliamida 6 (PA6) reciclada, tanto antes quanto após a adição das partículas de óxido de grafeno reduzido (rGO), utilizando técnicas de calorimetria diferencial (DSC) e termogravimétrica (TG/DTG). Isso inclui a análise das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ) e a perda de massa em função da temperatura para compreender o impacto do rGO nas propriedades térmicas do compósito.

- Realizar análises detalhadas das características químicas da PA6 reciclada, utilizando Espectroscopia no Infravermelho com Aplicação de Fourier (FTIR), antes e após a adição de rGO, para entender as alterações químicas resultantes da incorporação do rGO na matriz polimérica.
- Avaliar a qualidade do óxido de grafeno reduzido (rGO) comercial, empregando técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e Difração de Raio-X (XRD) para compreender sua estrutura e morfologia. Isso será crucial para compreender as propriedades do rGO e sua interação com a matriz polimérica, contribuindo para a formulação dos nanocompósitos.
- Conduzir ensaios de tração e impacto no compósito resultante, visando determinar suas propriedades mecânicas. Isso incluirá a análise da resistência à tração, resistência ao impacto e outras propriedades mecânicas relevantes para entender o comportamento do material sob carga.
- Investigar o potencial de aplicação do compósito de PA6 reciclada com rGO, considerando suas propriedades térmicas e mecânicas aprimoradas. Isso incluirá uma revisão das possíveis aplicações industriais e tecnológicas do material, visando agregar valor ao resíduo e oferecer soluções sustentáveis para questões ambientais.

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Fibras Têxteis

As fibras têxteis desempenham um papel fundamental na cadeia de produção têxtil, servindo como matéria-prima para uma ampla variedade de produtos. Elas são estruturas filiformes que se destacam pela sua flexibilidade, finura e comprimento significativo em comparação com sua largura máxima, características que as tornam ideais para diversas aplicações têxteis [22].

Essas fibras são classificadas em dois grandes grupos com base em sua origem: as fibras de origem natural e as fibras sintéticas, produzidas por processos industriais. As fibras naturais são extraídas de fontes biológicas, como plantas, animais ou minerais, enquanto as fibras sintéticas são fabricadas a partir de matérias-primas químicas. A Tabela 1 apresenta uma visão geral da classificação das fibras têxteis, destacando suas propriedades e características distintivas.

É importante destacar que a escolha entre fibras naturais e sintéticas geralmente depende das necessidades específicas de cada aplicação, levando em consideração fatores como desempenho, durabilidade, custo e impacto ambiental. Essa distinção entre os dois grupos de fibras reflete não apenas diferenças em suas origens e processos de fabricação, mas também em suas propriedades físicas e químicas, influenciando diretamente suas aplicações e usos finais na indústria têxtil [22].

**Tabela 1 - Classificação das fibras têxteis Fibras Têxteis. Adaptado de [22]**

Fibras Têxteis			
Naturais			Não naturais
Animais	Vegetais	Minerais	- Regeneradas (artificiais)
-Secreção glandular	- Da semente		- Sintéticas
- Pelos	- Do caule		- Inorgânicas
	- Do fruto		
	- Da Folha		

As fibras naturais são criadas com características intrínsecas que as tornam ideais para o processamento têxtil. Elas abrangem uma ampla variedade de fontes, incluindo fibras de origem animal, como a lã e a seda, fibras de origem vegetal, como o algodão e o linho, e até mesmo fibras de origem mineral, como o amianto. Cada tipo de fibra natural possui propriedades únicas que influenciam sua utilização e desempenho em diferentes aplicações têxteis [23,24].

Por outro lado, as fibras não naturais, também conhecidas como fibras sintéticas, são fruto da engenhosidade humana no campo da síntese química. Elas são desenvolvidas através de processos industriais, sendo produzidas a partir de materiais químicos específicos. Entre as fibras sintéticas mais comuns estão a poliamida e o poliéster, que oferecem uma ampla gama de propriedades e aplicações na indústria têxtil. Além disso, existem as fibras regeneradas ou artificiais, que são obtidas a partir da dissolução de polímeros naturais e sua posterior regeneração. Exemplos incluem a viscose e o acetato de celulose, que combinam características naturais com vantagens adicionais proporcionadas pelo processo de fabricação [23,24].

No contexto deste estudo, as fibras utilizadas são do tipo sintético, e abaixo serão apresentadas suas características específicas e suas aplicações relevantes. Essa escolha estratégica reflete a busca por propriedades específicas necessárias para atender aos requisitos do projeto em questão.

### **1.1.1 Poliamida**

A poliamida é um polímero notável que apresenta grupos amida como parte essencial de sua estrutura molecular. Essas poliamidas sintéticas são fabricadas através de uma reação de condensação entre monômeros, na qual as moléculas se unem pela formação de grupos amida [25].

Introduzida pela primeira vez sob o nome comercial de Nylon pela fabricante DuPont na década de 1930, as fibras de poliamida conquistaram rapidamente um lugar de destaque no mercado têxtil. No Brasil, as poliamidas 6.6 e 6 são amplamente produzidas e consumidas, sendo consideradas algumas das fibras sintéticas mais populares [26, 1].

A popularidade da poliamida se deve em grande parte às suas notáveis propriedades mecânicas, estabilidade elevada, facilidade de processamento e custo relativamente baixo. No entanto, a demanda por poliamida em novas aplicações, especialmente como um polímero de

engenharia, tem gerado uma necessidade crescente por propriedades mecânicas e térmicas ainda mais aprimoradas. Nesse sentido, a matriz polimérica pura tem mostrado algumas limitações tecnológicas.

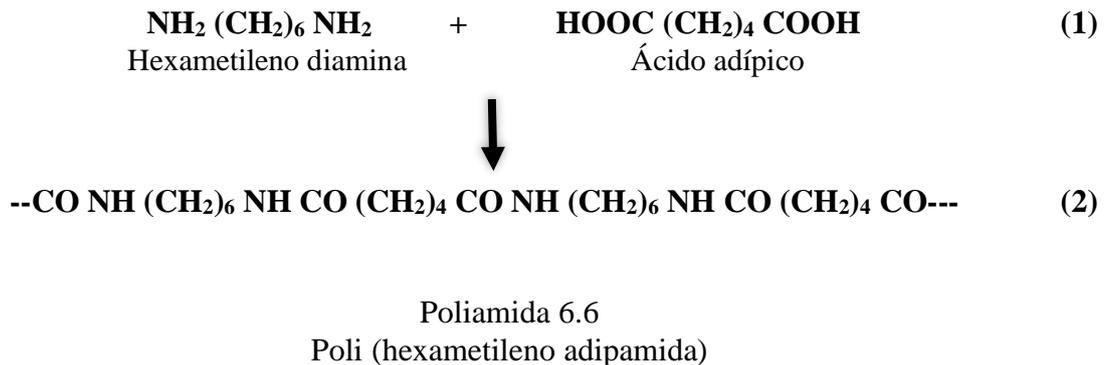
Para superar essas limitações e elevar ainda mais o desempenho das propriedades físico-mecânicas da poliamida, diversos aditivos têm sido explorados em pesquisas recentes devido às suas características únicas. A fibra de vidro [27], por exemplo, é amplamente utilizada por sua capacidade de aumentar a resistência mecânica, rigidez e estabilidade dimensional da poliamida, sendo um reforço eficaz em aplicações que demandam materiais leves e resistentes. A fibra de carbono [28], por sua vez, oferece propriedades excepcionais de resistência e módulo de elasticidade, combinadas com baixo peso, o que a torna ideal para aplicações de alto desempenho, como na indústria automotiva e aeroespacial.

Os nanotubos de carbono [29] se destacam pela alta relação entre resistência e peso, condutividade elétrica e térmica superior, além de proporcionarem uma distribuição mais eficiente do reforço devido ao seu formato cilíndrico e dimensões nanométricas, que interagem com a matriz polimérica em nível molecular. Finalmente, o grafeno [30] e suas derivações, como o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), têm sido amplamente estudados devido à sua extraordinária resistência mecânica, elevada área superficial específica e excelente capacidade de transferência de carga. Essas propriedades permitem que o grafeno e suas variantes formem uma interface robusta com a matriz polimérica, melhorando a transmissão de esforços e resultando em compósitos mais rígidos e resistentes.

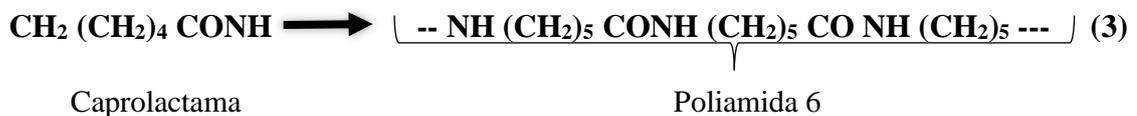
A melhora observada com a adição desses aditivos ocorre, em grande parte, devido à interação entre as cargas reforçadoras e a matriz polimérica, que promove um melhor reforço estrutural e aumenta a capacidade do material de suportar esforços mecânicos. Além disso, esses aditivos contribuem para uma melhor distribuição de tensões na matriz, minimizando a propagação de falhas e proporcionando maior resistência à tração, ao impacto e ao desgaste. O aumento da área de contato entre os aditivos nanométricos, como nanotubos de carbono e grafeno, e a matriz polimérica facilita a interação interfacial, resultando em materiais compósitos com propriedades aprimoradas, o que os torna promissores para aplicações que exigem alta performance e durabilidade.

A nomenclatura das poliamidas é numérica, onde o primeiro número indica o número de átomos de carbono da diamina e o segundo número indica o número de átomos de carbono do diácido. Por exemplo, na poliamida 6.6, o primeiro número (6) representa o número de átomos

de carbono da diamina (hexametileno diamina) e o segundo número (também 6) representa o número de átomos de carbono do diácido (ácido adípico), conforme a equação 1. Já na poliamida 6, o número 6 indica o número de carbonos do aminoácido monomérico (ácido  $\epsilon$ -aminocaprílico). A poliamida 6.6 é obtida através da reação de polimerização entre o ácido adípico e a hexametileno diamina, conforme a equação 2 [25].



A poliamida 6 pode ser produzida pela autocondensação de um ácido amino ou um derivado como a caprolactama, equação 3 [25]:



### 1.1.1.1 Produção das Fibras de Poliamida

As fibras de poliamida são o resultado de um processo complexo de transformação dos polímeros de poliamida por meio da fiação por fusão, conforme ilustrado de forma simplificada na Figura 4. Esse processo, que pode ser considerado como a espinha dorsal da produção de fibras de poliamida, envolve uma série de etapas cruciais que garantem a qualidade e as propriedades desejadas do produto final [2].

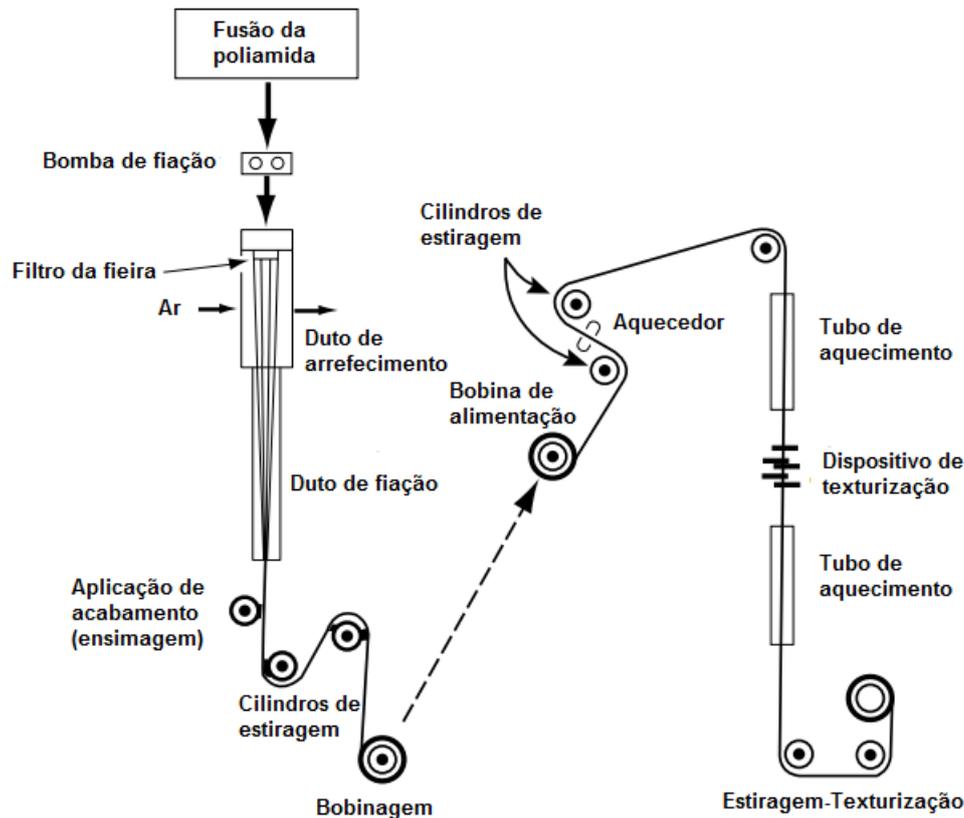
O método convencional de fiação por fusão abrange diversas fases, cada uma desempenhando um papel fundamental no processo de fabricação. Inicialmente, ocorre a fusão do polímero de poliamida, onde o material é aquecido a temperaturas adequadas para transformá-lo em um estado viscoso. Em seguida, o polímero fundido é transportado para a próxima etapa, onde é extrudado através de uma fiação para formar múltiplos filamentos contínuos e uniformes [2].

Após a extrusão, os filamentos são resfriados para solidificar sua forma e garantir a estabilidade dimensional. Em seguida, os filamentos passam por uma etapa de aplicação de acabamento, na qual

são tratados com substâncias químicas especiais para melhorar suas propriedades de processamento e desempenho final. Por fim, os filamentos são bobinados em bobinas ou carretéis, prontos para serem utilizados em diversas aplicações [22].

É importante ressaltar que, em muitos casos, o processo de estiragem é integrado à fiação por fusão, formando um processo contínuo e otimizado em uma única etapa. Essa integração permite uma maior eficiência e controle sobre as propriedades das fibras produzidas.

Ao modificar as condições operacionais em cada etapa do processo de fabricação, é possível obter uma ampla variedade de estruturas de fibras e propriedades, adaptadas para atender às demandas específicas de diferentes aplicações. Essa flexibilidade no processo de fabricação é essencial para a produção de fibras de poliamida com características sob medida, que atendam aos mais diversos requisitos de desempenho e aplicação [23].



**Figura 4 - Tradicional fiação por fusão de duas etapas a partir de chip de poliamida. Adaptado de [2].**

A temperatura de fiação desempenha um papel crucial no processo de produção de fibras de poliamida, sendo geralmente ajustada para estar cerca de 30°C acima do ponto de fusão do polímero. Para a poliamida 6, que possui um ponto de fusão em torno de 220°C, a temperatura de fiação é tipicamente ajustada para variar entre 260 e 270°C. Já para a poliamida 6.6, que tem um

ponto de fusão de aproximadamente 260°C, a temperatura de fiação é geralmente elevada para cerca de 290°C [2].

Essas temperaturas cuidadosamente controladas são essenciais para garantir que o polímero de poliamida atinja o estado ideal de fusão durante o processo de fiação. Ao atingir uma temperatura ligeiramente superior ao ponto de fusão, o polímero se torna suficientemente fluido para ser extrudado através da fiação, formando filamentos uniformes e contínuos.

A escolha da temperatura de fiação também leva em consideração outros fatores importantes, como a viscosidade do polímero fundido, a taxa de produção desejada e as propriedades finais das fibras. Temperaturas mais altas podem resultar em uma melhor fluidez do polímero, facilitando a formação dos filamentos, mas também podem aumentar o risco de degradação térmica e alterações nas propriedades das fibras [22].

Portanto, o controle preciso da temperatura de fiação é fundamental para garantir a qualidade e a consistência das fibras de poliamida ao longo do processo de produção, contribuindo para o sucesso das aplicações finais em uma variedade de setores industriais.

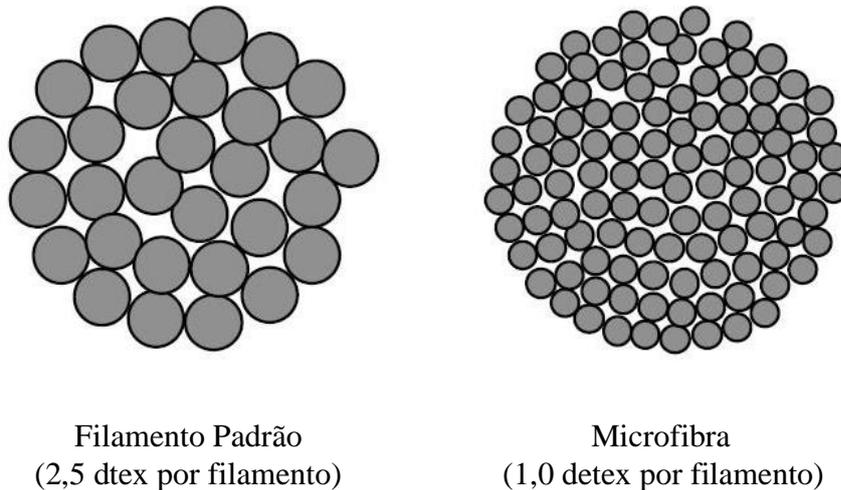
### **1.1.1.2 Microfibras**

A microfibras é uma categoria especial de fibra, que inclui tanto fibras descontínuas quanto filamentos contínuos, com uma densidade linear extremamente baixa, geralmente de aproximadamente 1 decitex (dtex) ou menos, e acima de 0,3 dtex. Essas fibras são caracterizadas por apresentarem diâmetros extremamente pequenos, na faixa de 10 a 12 micrômetros, proporcionando propriedades únicas e desejáveis em uma variedade de aplicações têxteis. Por exemplo, os filamentos de poliéster têm um título de 1 dtex por filamento, enquanto os filamentos de poliamida têm um título de 1,2 dtex por filamento [31, 32, 33].

A primeira microfibras comercialmente viável foi concebida no Japão, marcando o início de uma revolução na indústria têxtil a partir da década de 1970. No entanto, foi somente na década de 1990 que os fabricantes americanos entraram em cena, ampliando ainda mais o alcance e a disponibilidade das microfibras [31, 32, 33].

A classificação dos fios de microfibras é realizada com base em sua densidade linear e no número de filamentos. Por exemplo, um fio contendo "m" filamentos, com uma densidade linear de "n" dtex, seria representado como "n dtex f" [34]. Essa nomenclatura numérica permite uma identificação precisa das características do fio e auxilia na padronização e na comunicação dentro da indústria têxtil.

A Figura 5 ilustra de forma clara dois fios com o mesmo título, mas com diferentes finuras de filamentos, destacando como as características individuais dos filamentos podem influenciar a aparência e o desempenho final do tecido. Esse controle preciso sobre a estrutura das microfibras é essencial para garantir a obtenção de resultados consistentes e de alta qualidade em uma variedade de aplicações têxteis, desde roupas esportivas até produtos de limpeza doméstica.



**Figura 5 – Comparação dos fios de filamentos padrão e microfibras. Adaptado de [35].**

A técnica de extrusão de filamentos extremamente finos é fundamental para garantir a qualidade e a uniformidade das microfibras, atendendo às expectativas tanto dos fabricantes quanto dos consumidores da indústria têxtil [36]. Esse processo meticuloso mantém as características desejadas de regularidade e facilidade de processamento, permitindo a criação de fibras com diâmetros excepcionalmente pequenos e propriedades superiores.

As microfibras de poliamida são amplamente utilizadas na fabricação de vestuário devido a uma série de vantagens distintas que oferecem aos usuários. Seu toque suave proporciona uma sensação de conforto ao contato com a pele, enquanto seu alto brilho confere um acabamento luxuoso aos tecidos. Além disso, sua excelente maleabilidade permite a criação de peças de roupa com caimento fluido e elegante, agregando valor estético aos produtos têxteis.

Um dos aspectos mais destacados das microfibras de poliamida é sua capacidade de serem permeáveis à transpiração. Isso significa que esses tecidos permitem a passagem do vapor de água através de sua estrutura, proporcionando uma maior respirabilidade e conforto durante o uso, especialmente em climas quentes ou durante atividades físicas intensas.

É importante notar que o polímero utilizado na fabricação de microfibras de poliamida é o mesmo aplicado na produção de fibras com títulos convencionais, ou seja, com densidades lineares acima de 1,2 dtex [3, 37]. Essa consistência na composição do material garante que as microfibras mantenham as características de durabilidade, resistência e desempenho associadas às fibras de poliamida convencionais, ao mesmo tempo em que oferecem benefícios adicionais de conforto e estética.

### 1.1.1.3 Propriedades das Fibras de Poliamida

Geralmente, as propriedades das fibras de poliamida 6 e 6.6 apresentam semelhanças notáveis. Isso se deve, em grande parte, à estrutura química muito similar entre essas duas variantes de poliamida. De fato, a organização química da poliamida 6 e 6.6 é praticamente idêntica, diferenciando-se apenas no arranjo dos átomos nos grupos amida, conforme evidenciado pelas equações 4 e 5 [25].



Essas sutis diferenças na estrutura molecular entre a poliamida 6 e 6.6 têm um impacto significativo nas propriedades físicas e mecânicas das fibras resultantes. No entanto, apesar das variações microscópicas, ambas as poliamidas compartilham várias características fundamentais que as tornam amplamente utilizadas na indústria têxtil.

Por exemplo, ambas as poliamidas são conhecidas por sua resistência excepcional, durabilidade e capacidade de manter a forma mesmo após repetidas lavagens e uso prolongado. Essas propriedades as tornam escolhas populares para uma variedade de aplicações, desde roupas esportivas até componentes automotivos.

Além disso, tanto a poliamida 6 quanto a 6.6 exibem excelentes propriedades de absorção de umidade, o que as torna ideais para tecidos de desempenho que precisam lidar com a transpiração corporal durante a prática de atividades físicas [25].

Apesar das semelhanças, as diferenças estruturais entre as duas poliamidas podem influenciar sutilmente suas propriedades específicas, como resistência à tração, alongamento, ponto de fusão e estabilidade térmica. Portanto, a escolha entre poliamida 6 e 6.6 muitas vezes depende das exigências específicas de cada aplicação, levando em consideração fatores como desempenho, custo e disponibilidade de matéria-prima [25].

As fibras de poliamida são amplamente reconhecidas por suas propriedades elásticas excepcionais, bem como por sua resistência impressionante à flexão e abrasão. Enquanto a poliamida 6.6 se destaca por seu módulo de elasticidade superior, a poliamida 6 oferece uma maior recuperação elástica. Essas diferenças estruturais entre as duas variantes de poliamida resultam em características distintas nos tecidos produzidos, com a poliamida 6 proporcionando uma flexibilidade aprimorada e um toque mais suave [2, 25].

É importante notar que as propriedades mecânicas das fibras de poliamida podem variar consideravelmente devido a alterações nas condições de polimerização e estiramento durante o processo de fabricação. Essa flexibilidade no controle do processo permite ajustar as propriedades das fibras para atender às demandas específicas de cada aplicação.

A Tabela 2 destaca algumas das principais propriedades físicas das poliamidas 6 e 6.6, fornecendo uma visão geral das características que influenciam seu desempenho em uma variedade de contextos têxteis. Essas propriedades incluem não apenas a elasticidade e a recuperação elástica, mas também outras medidas importantes, como resistência à tração, alongamento e resistência à abrasão, que são cruciais para determinar a durabilidade e a qualidade dos tecidos produzidos. Neste estudo, observou-se que a adição de cargas de óxido de grafeno reduzido (rGO) à poliamida reciclada resultou em melhorias significativas nessas propriedades.

**Tabela 2 - Propriedades das poliamidas 6 e 6.6. Adaptado de [2, 25].**

Tipo de polímero	Poliamida 6	Poliamida 6.6
Massa molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )	20000-30000	12000-20000
Temperatura de transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ )	45-75	60-80
Temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )	210-220	255-265
Densidade ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,14	1,14
<i>Regain</i> (%)	4-4,5	4-4,5
Alongamento (%)	23-42,5	26-32
Módulo de elasticidade à tração (MPa)	1800	2000

Tenacidade a seco (cN/tex)	39,7-51,2	40,6-51,2
----------------------------	-----------	-----------

A seção transversal das fibras de poliamida geralmente adota uma forma circular, embora também possam assumir formatos triangulares ou poligonais, dependendo do design das fiéis durante o processo de fabricação. Apesar de não serem completamente hidrofóbicas, essas fibras apresentam uma capacidade de absorção de umidade (regain) em torno de 4% [24,25].

Tanto as poliamidas 6 quanto as 6.6 demonstram sensibilidade à luz ultravioleta. Por outro lado, embora sejam prontamente dissolvidas por ácidos concentrados, exibem excelente resistência a álcalis. Além disso, as fibras de poliamida não são suscetíveis ao ataque de fungos ou bactérias e são conhecidas por não causarem irritação à pele [24,25]. Essas características combinadas contribuem para sua ampla aplicação em uma variedade de contextos, desde vestuário até aplicações industriais e médicas.

#### 1.1.1.4 Poliamida reciclada

Desde o advento da produção em larga escala de polímeros sintéticos, a taxa de produção, utilização e geração de resíduos sólidos de plástico aumentou consideravelmente. No entanto, as formas tradicionais de descarte desses resíduos, como a deposição em aterros e a incineração, têm se mostrado cada vez mais ineficazes e perigosas. A incineração é ambientalmente inviável, enquanto a disposição em aterros é relativamente dispendiosa e contribui para a escassez de espaço disponível, tornando imperativa a busca por alternativas.

Agências governamentais, ativistas ambientais e especialistas em todo o mundo estão unanimemente de acordo de que a reciclagem é a opção mais viável para lidar de maneira eficaz e responsável com os resíduos poliméricos [38,39]. Além de reduzir o impacto ambiental, a substituição da resina virgem por plástico reciclado oferece benefícios econômicos significativos, uma vez que o preço do plástico reciclado é em média 40% menor que o da resina virgem. Isso não só reduz os custos de produção, mas também aumenta a competitividade das empresas [40].

Em muitos setores, como na fabricação de conectores automotivos, é comum o uso de até 20% de material reciclado adicionado à resina virgem, pois não há comprometimento das propriedades mecânicas exigidas pelas normas técnicas [40].

Estudos têm demonstrado que misturas de poliamida 6,6 pura e reciclada mantêm suas propriedades acima dos requisitos para aplicações de engenharia, mesmo com proporções de reciclagem de até 70% [41].

Além dos plásticos, o setor de confecção e vestuário também enfrenta desafios significativos em relação aos resíduos. Cerca de 25% do tecido é desperdiçado na forma de retalhos, e apenas no Brasil, mais de 200.000 toneladas de retalhos de tecido são gerados anualmente, a maioria composta por tecidos sintéticos como a poliamida (nylon) [42].

Para lidar com esse problema, algumas empresas já estão adotando o conceito de economia circular, como a Poli Verde, que transforma os retalhos em matéria-prima plástica para a produção de fios têxteis (pellets de nylon 6 e 66). Isso fecha o ciclo de produção, permitindo que a indústria reutilize seus próprios resíduos como matéria-prima. Além disso, os produtos obtidos podem ser utilizados na fabricação de plásticos de engenharia e filamentos para impressoras 3D, demonstrando o potencial da economia circular para reduzir o desperdício e promover a sustentabilidade [42].



**Figura 6 - Conceito de economia circular. Adaptado de [42].**

Foi utilizado, neste trabalho, poliamida 6 proveniente da reciclagem de retalhos de microfibras coletados em confecções de Nova Friburgo, RJ, processo que envolve a fusão dos

resíduos têxteis de poliamida 6, resultando em poliamida reciclada. Essa escolha não apenas aborda questões de sustentabilidade ao reduzir a demanda por polímeros virgens, mas também reconhece oportunidades financeiras ao aproveitar esses resíduos. Essa prática contribui para a conservação de recursos naturais e para a redução do impacto ambiental associado ao descarte inadequado de resíduos têxteis [1].

### **1.1.2 Elastano**

O elastano, também conhecido como poliuretano segmentado (PUE), é uma fibra sintética derivada de polímeros petroquímicos, comumente referida pelo nome genérico de spandex. Sua introdução no mercado foi realizada pela DuPont em 1958, com a produção comercial iniciando-se a partir de 1960 [25].

As fibras elastoméricas desempenham um papel único e essencial no universo têxtil. São frequentemente combinadas com outras fibras, sejam naturais ou sintéticas, em proporções que variam entre 5% e 20%. A característica distintiva dessas fibras é sua capacidade de estiramento de até 600% sem rompimento, conferindo elasticidade aos tecidos de malha ou tecidos planos, ao mesmo tempo em que proporcionam leveza e flexibilidade [43].

A introdução das fibras de elastano marcou uma substituição significativa dos fios de borracha natural na indústria do vestuário. Este material demonstra-se mais versátil e durável em comparação com seu precursor. Além disso, as fibras de elastano exibem uma série de vantagens em termos de resistência, incluindo maior resistência à oxidação, transpiração, água do mar, cosméticos e bronzeadores, bem como à luz solar e a fluidos de limpeza. No entanto, é importante ressaltar que elas são suscetíveis à degradação por soluções de cloro ou água sanitária (hipoclorito de sódio), embora mantenham uma resistência razoável às baixas concentrações de cloro encontradas em piscinas [44].

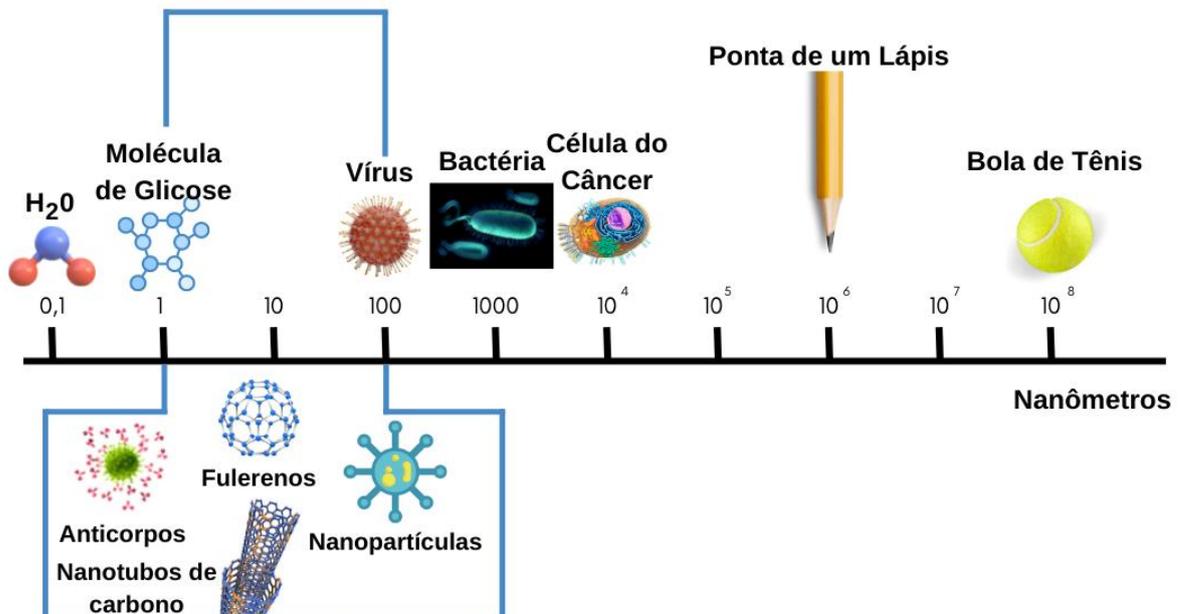
## **1.2 Nanomateriais**

Nos últimos anos, o avanço da nanotecnologia tem revolucionado a aplicação de materiais já conhecidos, conferindo-lhes novas e mais sofisticadas funcionalidades. Os nanomateriais (NM), por definição, são materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões físicas situadas no intervalo de 1 a 100 nanômetros [45,46]. A nanotecnologia, uma área multidisciplinar da ciência, tem encontrado ampla utilização em diversos setores

industriais, gerando resultados promissores e viabilizando a criação de produtos tecnológicos inovadores. O grande diferencial da nanotecnologia é sua capacidade de aprimorar as propriedades físicas e químicas dos materiais, mesmo em concentrações diminutas de nanomateriais, conferindo-lhes características antes não observadas [47].

Para termos uma ideia mais precisa das dimensões envolvidas, um nanômetro equivale a um bilionésimo de um metro ( $10^{-9}$  metros), representando a distância ocupada por apenas dois a vinte átomos (dependendo do tipo de átomo) ao longo de uma linha reta. Em comparação, o diâmetro de um fio de cabelo humano é de aproximadamente 100 micrômetros ( $10^{-6}$  metros). Com um microscópio óptico, conseguimos visualizar objetos com dimensões da ordem de micrômetros. A escala nanométrica é difícil de conceber, visto que os átomos estão na escala de um angstrom ( $10^{-10}$  metros), o que significa que a nanotecnologia lida com estruturas que consistem em cerca de 10 átomos [48].

A Figura 7 fornece uma perspectiva visual, comparando objetos em diferentes escalas de comprimento. A importância do tamanho é evidente ao compararmos arranjos de componentes essencialmente idênticos, uma vez que propriedades únicas de nanoestruturas de um determinado material não são observadas em seu análogo de tamanho micrométrico [48].



**Figura 7 – Comparação em escala de comprimento. Adaptado de [49].**

O estudo, síntese e aplicação de nanomateriais despertam grande interesse devido às diferentes propriedades que esses materiais exibem em escala "nano" em comparação com a escala "macro". Dois fatores principais contribuem para a alteração das propriedades do material quando reduzido à escala nano: o aumento da relação superfície-volume e o confinamento quântico dos átomos [50].

À medida que o tamanho é reduzido, a proporção de área superficial em relação ao volume aumenta significativamente. Em escala nanométrica, há um aumento do número de átomos próximos à superfície em comparação aos átomos do volume, tornando o material mais reativo. Isso pode resultar em modificações de propriedades, como o ponto de fusão do material. Por exemplo, quanto menor o tamanho do nanomaterial, maior a tendência de alterar o ponto de fusão [50].

O efeito quântico está associado às nanopartículas com dimensões na ordem de poucos nanômetros. Nessas dimensões, o confinamento quântico se manifesta devido à proximidade do tamanho da partícula com a escala atômica. Isso leva à quantização dos espectros de energia, que passam a depender do tamanho da partícula [50]. Esses fenômenos são fundamentais para entender e explorar as propriedades únicas dos nanomateriais.

### **1.2.1 Classificação dos Nanomateriais**

A classificação dos nanomateriais é incrivelmente abrangente, pois pode englobar todos os tipos de materiais, contanto que tenham um componente em escala nano ou exibam uma dimensão na nanoescala. Geralmente, os nanomateriais são categorizados de acordo com o número de dimensões que não estão na escala nanométrica e são classificados como: 0-D (nanopartículas), 1-D (nanofios, nanotubos), 2-D (nanofilmes e nanorevestimentos) ou 3-D (bulk) [50].

Os nanomateriais 0-D são aqueles em que todas as dimensões estão dentro da escala nano (nenhuma dimensão, ou 0-D, é maior que 100nm), sendo as nanopartículas o principal exemplo dessa categoria. Esses nanomateriais exibem as seguintes características [50]:

- Estruturas amorfas ou cristalinas;
- Monocristais ou policristais;
- Compostos de um único elemento ou por múltiplos elementos;

- Exibe várias formas e morfologias;
- Soltos ou incorporados a uma matriz;
- Materiais metálicos, cerâmicos ou polímeros.

Por outro lado, os nanomateriais 1-D se distinguem dos nanomateriais 0-D por apresentarem uma dimensão fora da escala nanométrica. Nessa categoria estão incluídos os nanotubos e os nanofios. Esses materiais exibem as seguintes características [50]:

- Estruturas amorfas ou cristalinas;
- Monocristais ou policristais;
- Quimicamente puros ou impuros;
- Independentes ou introduzidos em uma matriz;
- Materiais metálicos, cerâmicos ou polímeros.

A classificação dos nanomateriais 2-D pode ser um pouco mais desafiadora. No entanto, considerando as definições mencionadas anteriormente para os nanomateriais 0-D e 1-D, os nanomateriais 2-D são aqueles em que duas das dimensões não estão confinadas à escala nano, apresentando dimensões acima de 100 nm. Como resultado, os nanomateriais 2-D assumem formas semelhantes a placas. Esta categoria engloba nanofilmes, nanorevestimentos e nanocamadas. Suas principais características são [50]:

- Estruturas amorfas ou cristalinas;
- Produzidas com composições químicas distintas;
- Usadas com uma camada única ou em uma estrutura de multicamadas;
- Depositadas sobre um substrato;
- Inserida em uma matriz;
- Materiais metálicos, cerâmicos ou polímeros.

Nanomateriais 3-D, também conhecidos como nanomateriais a granel, possuem todas as dimensões em escala macroscópica. No entanto, de acordo com os parâmetros dimensionais estabelecidos até agora, é correto afirmar que os nanomateriais a granel não estão confinados à escala nano em nenhuma de suas dimensões. Esses materiais são caracterizados por terem todas as três dimensões acima de 100 nm. Eles são considerados nanomateriais devido à presença de

características nanoestruturadas em sua matriz. Nesta categoria podem ser incluídos, por exemplo, os nanocompósitos poliméricos. Apresentam as seguintes características [50]:

- Estruturas amorfas ou cristalinas;
- Quimicamente puros ou impuros;
- Materiais compósitos;
- Compostos por múltiplas camadas nanométricas;
- Materiais metálicos, cerâmicos ou polímeros.

### 1.2.2 Grafeno e principais técnicas de síntese

O surgimento de novos nanomateriais tem impulsionado diversos avanços na engenharia. Apesar de ter recebido uma quantidade significativa de atenção apenas nas últimas duas décadas, a história do grafeno remonta a 1947, quando foi teorizado por um físico canadense chamado Philip Russel Wallace. Na década de 1960, os químicos alemães Ulrich Homann e Hanns-Peter Boehm identificaram fragmentos de monocamadas de óxido de grafite, marcando os primeiros passos na exploração desse material [51].

Em 2004, os pesquisadores K. S. Novoselov e A. Geim, da Universidade de Manchester, conseguiram isolar uma folha de grafite monocristalino de espessura atômica, inicialmente denominada de "filme ultrafino de carbono", e posteriormente conhecida como "grafeno" [52]. Esse marco impulsionou o estudo dos materiais 2D e abriu caminho para o emprego do grafeno como nanocarga em matrizes poliméricas, visando aprimorar propriedades intrínsecas, como condutividade elétrica e resistência mecânica [52].

O grafeno é composto por uma camada bidimensional de carbono, organizada em uma estrutura cristalina hexagonal, na qual os elétrons estão hibridizados em estados  $sp^2$ . Essa estrutura básica do grafeno é também a base de outros materiais carbonáceos, como fulerenos e nanotubos de carbono.

As propriedades únicas do grafeno, como sua excelente condutividade elétrica, alta resistência mecânica, transparência óptica e estabilidade térmica, o tornam extremamente atrativo para a criação de materiais nanocompósitos. No entanto, incorporar as características singulares do grafeno em uma matriz polimérica não é uma tarefa simples, exigindo o desenvolvimento e aperfeiçoamento de diversas técnicas de produção de nanocompósitos.

Nesse contexto, o óxido de grafeno (GO) emerge como um candidato promissor devido às suas funcionalidades e à capacidade de dispersão de suas nanofolhas em diversas matrizes poliméricas [53, 54].

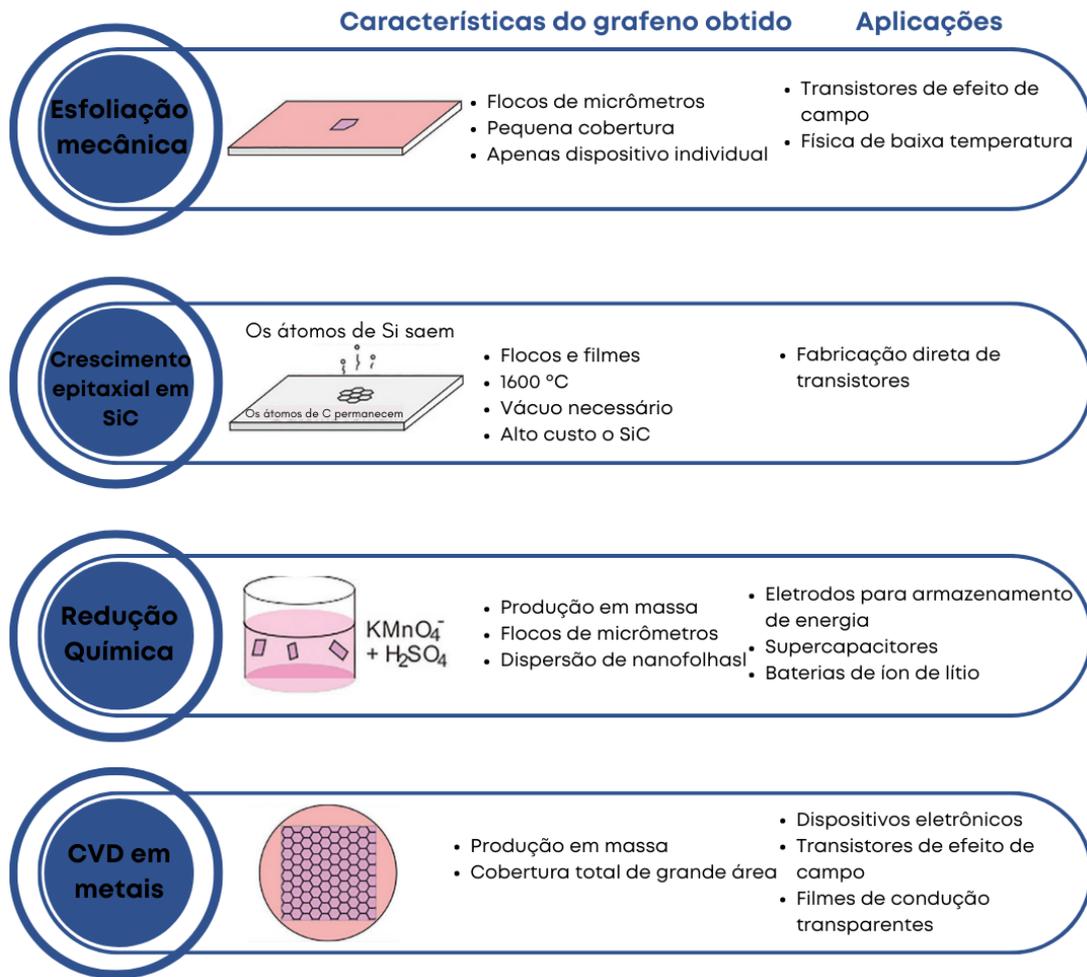
Desde a descoberta do grafeno, várias técnicas foram desenvolvidas para sua síntese. Inicialmente, o método de esfoliação mecânica foi utilizado, mas mostrou-se pouco reprodutível e impraticável para fabricação em larga escala. Os métodos mais comuns atualmente incluem o crescimento epitaxial de carbeto de silício, a deposição química de vapor (CVD) e a oxidação química do grafite.

No método de crescimento epitaxial, o grafeno é criado pela sublimação do silício e a deposição de carbono sobre a superfície de carbeto de silício, em condições de vácuo ou atmosfera inerte. Embora esse método não permita o crescimento de grafeno em áreas maiores da amostra, ele oferece viabilidade para aplicações na indústria de semicondutores [55].

Já no método CVD, os hidrocarbonetos do vapor são separados a altas temperaturas e absorvidos na superfície de um substrato metálico, como níquel ou cobre. Este método permite o crescimento direto do grafeno sobre o substrato metálico, explorando suas propriedades de transparência, alta condutividade elétrica e flexibilidade. Apesar de eficaz, o CVD é considerado oneroso devido ao alto consumo energético e à necessidade de remoção do metal antes de aplicações efetivas [56].

Outra abordagem comum é a oxidação do grafite para produzir óxido de grafeno (GO). O método Hummers, inicialmente empregado, utiliza ácidos e oxidantes fortes, como  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para oxidar o grafite. Posteriormente, foi desenvolvido o método Hummers modificado, que apresenta melhor rendimento e é capaz de preservar a maioria dos planos de átomos de carbono [57]. Embora o óxido de grafeno apresente propriedades distintas do grafeno cristalino, ele ainda encontra diversas aplicações na engenharia, como supercapacitores, biossensores e nanomembranas [58, 59, 60].

Para recuperar parte das propriedades perdidas durante o processo de oxidação, são empregados métodos de redução do grafeno oxidado, resultando no óxido de grafeno reduzido (RGO). Esses métodos visam remover grupos funcionais indesejados, embora alguns ainda permaneçam. A Figura 8 apresenta uma comparação entre o grafeno sintetizado por quatro métodos gerais de preparação.



**Figura 8 - Comparação do grafeno sintetizado por quatro métodos gerais de preparação. Adaptado de [61].**

### 1.2.3 Dispersão do grafeno em nanocompósito de matriz polimérica

Materiais que combinam uma matriz polimérica com enchimentos de nanomateriais, conhecidos como nanocompósitos, visam a síntese de novos materiais com propriedades superiores em comparação com o polímero puro, devido à adição de nanomateriais. A matriz tem a função de dispersar o enchimento nanométrico quando tensionada e transmitir os esforços para o enchimento. As propriedades dos nanocompósitos, como dureza e condutividade elétrica, são modificadas pela dispersão do reforço nanométrico [62].

Inúmeros métodos de síntese foram desenvolvidos para preparar nanocompósitos poliméricos com grafeno, sendo um desafio relevante a dispersão e homogeneização do grafeno na matriz polimérica.

As técnicas mais comuns para fabricar nanocompósitos poliméricos são: mistura por solução, mistura por fusão e polimerização in situ [58], que são detalhadas a seguir:

1. Mistura em solução: Esta técnica é amplamente utilizada para dispersar grafeno em matrizes poliméricas. Envolve a mistura de grafeno e seus derivados em solventes orgânicos ou água. Geralmente, uma suspensão de grafeno com o polímero matriz é agitada. Uma vantagem dessa técnica é que o grafeno não precisa estar altamente polarizado ou funcionalizado para obter uma boa mistura. O ultrassom é frequentemente usado para agitar a suspensão. A funcionalização do grafeno melhora a mistura em vários solventes, como acetona, tolueno, água e outros. Após uma mistura completa, o solvente é evaporado, deixando apenas o polímero e o grafeno para serem conformados na forma desejada. No entanto, a evaporação lenta do solvente pode levar ao reaglomerado do grafeno, dificultando a esfoliação [63].

2. Mistura por fusão: Este método é característico para nanocompósitos de matrizes termoplásticas. Não requer solventes, pois o grafeno é misturado com o polímero em estado fundido. Um polímero termoplástico é combinado mecanicamente com o grafeno em altas temperaturas, usando técnicas convencionais, como extrusão e moldagem por injeção. Os misturadores comumente usados incluem extrusoras de dupla rosca e simples e misturadores internos. O movimento das cadeias poliméricas é responsável pela esfoliação e intercalação das camadas de grafeno. No entanto, a alta viscosidade do material às vezes resulta em uma dispersão não uniforme das cadeias de grafeno. Economicamente, essa técnica é mais viável, mas o cisalhamento durante o processamento pode degradar o polímero [63].

3. Polimerização in situ: Neste processo, o grafeno disperso em um solvente é misturado com uma solução contendo monômeros ou oligômeros, juntamente com iniciadores que podem ser foto ou termoiniciadores. O iniciador é ativado e o grafeno esfoliado se fixa à matriz por meio de ligações cruzadas com as cadeias poliméricas. O aumento da viscosidade durante o processo torna difícil a esfoliação e dispersão. Comparado com outros métodos, a polimerização in situ pode proporcionar uma melhor dispersão e compatibilidade entre o grafeno e o polímero, além de permitir a introdução de grupos funcionais adicionais no grafeno. No entanto, a eliminação de solventes residuais também deve ser considerada [63].

## 1.3 Estado da Arte

### 1.3.1 Síntese do grafeno em poliamida

A poliamida (PA) é um dos polímeros mais amplamente empregados na indústria devido à sua combinação de excelentes propriedades mecânicas, alta estabilidade térmica, facilidade de processamento e custo relativamente baixo. No entanto, em certas aplicações específicas, a resistência mecânica da poliamida pode não ser adequada, limitando seu uso em determinadas circunstâncias. Para superar essa limitação e atender às demandas de diversas aplicações, têm sido desenvolvidas estratégias para aprimorar ainda mais as propriedades físico-mecânicas da poliamida. Uma abordagem comum é a incorporação de aditivos que podem fortalecer e melhorar diversas características do material. Entre esses aditivos, destacam-se a fibra de vidro [27, 64], fibra de carbono [28], nanotubos de carbono [29], grafeno [30] e nitreto de boro-carbono [65].

A fibra de vidro é conhecida por sua alta resistência e rigidez, sendo frequentemente utilizada para reforçar polímeros, incluindo a poliamida [27, 64]. Já a fibra de carbono oferece uma combinação única de leveza e resistência, tornando-a uma escolha popular para aplicações que exigem alto desempenho mecânico [28]. Os nanotubos de carbono, devido à sua estrutura nanométrica única, podem melhorar significativamente as propriedades mecânicas e elétricas dos materiais poliméricos [29]. O grafeno, com sua estrutura bidimensional de carbono, tem sido amplamente estudado devido às suas propriedades excepcionais, incluindo alta resistência e condutividade elétrica [30]. Por fim, o nitreto de boro-carbono é um material compósito promissor que combina as propriedades do carbono e do nitreto de boro, oferecendo uma ampla gama de aplicações em materiais poliméricos [65].

Os materiais compósitos que incorporam aditivos de grafeno e nanotubos de carbono têm despertado grande interesse devido às suas possíveis aplicações na nanotecnologia. Com o objetivo de aprimorar as propriedades físico-mecânicas e elétricas, diversos pesquisadores estão direcionando seus esforços para o desenvolvimento de polímeros reforçados com esses materiais [66-69].

A expectativa é que a melhoria das propriedades físico-mecânicas dos materiais nanocompósitos preencha a lacuna existente em termos de desempenho e custo entre os compósitos de resina reforçada com fibra de carbono e fibra de vidro [70]. No entanto, enfrenta-se desafios significativos relacionados à dispersão uniforme do óxido de grafeno reduzido (rGO) na matriz polimérica.

Devido à grande área superficial específica, razão comprimento/diâmetro, alta energia superficial e fortes forças conjugadas  $\pi$ - $\pi$ , o rGO tende a se aglomerar e emaranhar-se em grau extremo. Além disso, a fraca energia de ligação da superfície entre o polímero e o rGO dificulta a transferência eficiente de força de ligação do polímero para o rGO, resultando no estiramento do rGO sob tensão de cisalhamento [71].

A dispersão homogênea e a compatibilidade interfacial do rGO dentro da matriz polimérica emergem como os desafios mais críticos para melhorar a resistência dos compósitos. Diversos métodos têm sido investigados para o processamento de poliamida (PA) e rGO, incluindo métodos de fusão, mistura em solução e polimerização *in situ* [72-76]. No entanto, há uma carência de pesquisas que abordem de forma abrangente e eficaz a dispersão de materiais de carbono dentro do compósito polimérico de maneira fácil, de baixo custo e rápida, o que representa um obstáculo significativo para sua aplicação industrial em larga escala.

Entre os métodos de síntese, especialmente para compósitos de matriz polimérica como os abordados neste estudo, o processo de extrusão se destaca como o mais amplamente documentado em artigos científicos e amplamente adotado na indústria. A popularidade desse método se deve a uma série de vantagens significativas que oferece.

Um dos principais benefícios do processamento de compósitos poliméricos em extrusoras é a flexibilidade na configuração da geometria da rosca. Isso permite ajustes precisos para otimizar a mistura dos materiais e a distribuição dos aditivos ao longo do processo, resultando em produtos finais com propriedades mais homogêneas e desempenho aprimorado [77].

Além disso, o processo de extrusão oferece a capacidade de dosar o material em diferentes pontos da extrusora, o que possibilita a incorporação controlada de aditivos e a formulação de composições personalizadas para atender às especificações desejadas. Esse controle preciso da dosagem é facilitado pelo uso de alimentadores que garantem uma distribuição uniforme dos componentes ao longo do processo [77].

Durante a extrusão, é possível também utilizar uma variedade de aditivos para alterar e melhorar as propriedades do material reciclado obtido. Esses aditivos podem incluir agentes de reforço, estabilizadores térmicos, lubrificantes e pigmentos, entre outros, que contribuem para aprimorar as características do compósito final [78].

Uma vantagem adicional desse método é que a poliamida, quando processada corretamente, demonstra boa estabilidade, o que favorece a obtenção de resultados consistentes e de alta qualidade. Isso torna o processo de extrusão uma opção atrativa para a produção em larga escala de

compósitos poliméricos, especialmente quando se busca a reciclagem de materiais e a redução do impacto ambiental [78].

Portanto, o processo de extrusão se destaca como uma técnica versátil e eficaz para a fabricação de compósitos de matriz polimérica, oferecendo vantagens significativas em termos de controle de processo, qualidade do produto final e viabilidade econômica.

### **1.3.2 Características dos polímeros com carga de grafeno**

Em geral, as propriedades mecânicas dos polímeros resultam da interação complexa entre sua estrutura química, temperatura, tempo e processo de fabricação. Aspectos como resistência, dureza, ductibilidade e rigidez desempenham papéis cruciais em sua aplicabilidade [79, 80]. A adição de partículas aos polímeros visa frequentemente melhorar essas propriedades mecânicas, destacando a importância dos ensaios correspondentes.

A análise das propriedades mecânicas dos materiais é conduzida através de experimentos laboratoriais meticulosamente planejados. Esses ensaios buscam simular, com precisão, as forças e condições a que os materiais serão submetidos em situações reais de uso, explorando seus limites de resistência. Para garantir a consistência e confiabilidade dos resultados, é crucial seguir métodos padronizados, muitos dos quais são estabelecidos pela Sociedade Americana para Ensaios e Materiais (ASTM – American Society for Testing and Materials) [79].

Além das propriedades mecânicas, a análise das propriedades térmicas é essencial, especialmente em compósitos poliméricos reforçados com carga de grafeno. Tanto polímeros naturais quanto sintéticos estão sujeitos à degradação térmica, especialmente durante processos de fusão em temperaturas elevadas. Portanto, compreender o impacto das condições de processamento nas propriedades mecânicas é crucial para compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com grafeno [81].

A propriedade térmica refere-se à resposta de um material ao calor, manifestando-se como mudanças de temperatura e dimensões. A absorção de calor pode levar a mudanças na estrutura do material, influenciando diretamente suas características físicas, como a mobilidade das cadeias poliméricas. Essa mobilidade, por sua vez, está intimamente ligada à temperatura, afetando a viscosidade e outras propriedades do material [80].

Avaliar as temperaturas de processamento e a estabilidade térmica dos polímeros requer técnicas de análise térmica avançadas, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a

análise termogravimétrica (TG), que fornecem dados essenciais para compreender o comportamento térmico desses materiais [81].

### **1.3.3 Propriedades da poliamida com carga de grafeno e seus derivados**

Com o avanço da pesquisa em materiais poliméricos, uma tendência significativa tem sido a busca por formas de melhorar as propriedades físico-mecânicas e elétricas por meio da incorporação de grafeno. Este material, com sua estrutura bidimensional de carbono, tem se destacado como um reforço promissor para polímeros, oferecendo uma combinação única de propriedades que podem ser aproveitadas em uma variedade de aplicações [66].

Nesse contexto, a poliamida 6 emerge como uma escolha particularmente atrativa como matriz polimérica. Isso se deve às suas notáveis propriedades mecânicas, que incluem resistência e rigidez impressionantes, juntamente com uma alta estabilidade térmica. Além disso, a poliamida 6 é conhecida por sua excelente processabilidade e custo relativamente baixo, tornando-a uma opção viável para uma ampla gama de aplicações industriais [67].

Ao utilizar a poliamida 6 como matriz para compósitos reforçados com grafeno, os pesquisadores buscam explorar ainda mais as vantagens intrínsecas desse polímero, enquanto capitalizam as propriedades únicas do grafeno. Essa combinação promissora visa não apenas melhorar o desempenho mecânico do material, mas também potencializar suas propriedades elétricas, abrindo caminho para uma série de aplicações inovadoras [68,69].

Em seu estudo, Mészáros, László [82] realizou uma análise abrangente das propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6 reforçados com grafeno, utilizando medições cíclicas de tração como principal metodologia. O objetivo era investigar como a adição de diferentes concentrações de grafeno influencia o comportamento mecânico do material. Para isso, amostras moldadas por injeção, variando de 0 a 1% em fração mássica de nanocarga, foram empregadas nas investigações. Durante os testes cíclicos, a força de carregamento foi sistematicamente aumentada em incrementos de 100 N em cada ciclo, enquanto o tempo de relaxamento foi mantido constante em 30 segundos. Após cada período de relaxamento, a deformação residual, ou seja, a deformação plástica, foi meticulosamente determinada. Os resultados revelaram uma redução significativa nas deformações plásticas com a presença do grafeno, indicando uma melhoria na recuperação elástica em comparação com a matriz de poliamida 6. Um achado interessante foi que o comportamento de fluência dos nanocompósitos se tornou mais pronunciado apenas em cargas mais elevadas, sugerindo uma maior resistência

do material à deformação permanente. A incorporação de nanopartículas de grafeno na matriz de poliamida 6 resultou em uma ampliação da região elástica linear pura das curvas de tração, indicando uma maior faixa de utilização em relação às tensões mecânicas aplicadas. Esses resultados são promissores, pois sugerem que os nanocompósitos de poliamida 6 reforçados com grafeno possuem um desempenho mecânico aprimorado, oferecendo uma maior resistência à deformação plástica e uma ampliação significativa de sua faixa de aplicabilidade em diversas condições de carga. Essas descobertas têm implicações importantes no desenvolvimento de materiais avançados com aplicações potenciais em uma ampla gama de setores industriais [82].

Chen, Tian et al. realizaram uma pesquisa abrangente para investigar as características das fibras de poliamida 66 (PA66) compostas por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) com uma superfície modificada, visando obter uma melhor dispersão e interação interfacial mais forte entre os MWNTs e a matriz de PA66. O estudo se concentrou em analisar tanto as propriedades mecânicas quanto as térmicas do material compósito. Os resultados revelaram melhorias significativas nas propriedades mecânicas das fibras compósitas, com um aumento de 27% na resistência à tração em comparação com as fibras de PA66 puras, quando a fração mássica de MWNTs foi de 0,1%. Além disso, a incorporação dos MWNTs no PA66 também resultou em melhorias nas propriedades térmicas, incluindo uma melhoria na temperatura de cristalização, aumento da cristalinidade e maior estabilidade térmica do material compósito. Esses resultados indicam o potencial promissor dos nanocompósitos de PA66/MWNTs para aplicações que exigem tanto propriedades mecânicas quanto térmicas aprimoradas, destacando a importância da otimização da dispersão e interação interfacial para o desenvolvimento de materiais compósitos de alto desempenho [83].

Xuefeng Gao et al. empregaram uma abordagem inovadora para aprimorar as propriedades físico-mecânicas do nanocompósito de fibra de poliamida-66 (PA66), utilizando óxido de grafeno tratado com estireno-anidrido maleico (SMA), nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxiladas (MWNTs-COOH) e moagem de cisalhamento em estado sólido (S3M). Os resultados destacaram que a combinação de GO/MWNTs-COOH apresentou uma dispersão excelente e uma compatibilidade interfacial notável na matriz de poliamida-66 (PA66). Como resultado, as propriedades físico-mecânicas das fibras demonstraram um aprimoramento significativo em comparação com as fibras não tratadas, além de apresentarem melhorias nas propriedades de cristalização e térmicas. De maneira notável, a resistência à tração das fibras nanocompostas PA66/GO/MWNTs-COOH, com uma carga de 0,3% em fração mássica de

GO/MWNTs-COOH, atingiu um valor máximo de 979 MPa, o que se destaca como o mais alto relatado na literatura até o momento [84].

O estudo conduzido por Sabet e Hosseini investigou as propriedades de compósitos de poliamida 6 (PA6) contendo várias concentrações de óxido de grafeno (GO). Por meio de fusão por extrusão de dupla rosca, diferentes proporções de PA6 foram combinadas com GO (0, 0,1, 1,0, 2,0, 5,0% em fração mássica). O objetivo central foi analisar a influência dessas inclusões de GO nas propriedades mecânicas, térmicas, de fluxo de fusão, condutividade térmica, penetração de O<sub>2</sub> e taxas de liberação de calor do PA6. Os resultados obtidos não apenas fornecem insights valiosos sobre a viabilidade econômica desses compósitos para melhorar as características mecânicas, mas também destacam a eficácia do processo. Este estudo oferece perspectivas promissoras para aplicações práticas em diversas áreas tecnológicas, contribuindo assim para o avanço contínuo da ciência e da indústria [85].

O estudo conduzido por Damacena et al. investigou os efeitos do revestimento de óxido de grafeno (GO) na superfície da fibra de carbono (CF) nas propriedades mecânicas, térmicas e na morfologia de compósitos de poliamida 6 (PA6) reforçados com CF. Os compósitos foram preparados com concentrações variadas de GO na superfície da CF, variando de 0,05 a 0,5% em fração mássica. Após o processo de preparação por extrusão e moldagem por injeção, os corpos de prova foram submetidos a análises morfológicas (MEV, DRX), mecânicas (tração, flexão, impacto e fadiga) e térmicas (DSC, TG e DTG). Observou-se uma mudança significativa nos planos cristalinos preferenciais do PA6 com a incorporação de CFs contendo GO, favorecendo a formação de cristais  $\alpha$ . O revestimento de GO na CF demonstrou eficácia ao aumentar a resistência à tração e o módulo de Young em até 12% e 24%, respectivamente, assim como a resistência à flexão e o módulo de flexão em até 22% e 25%. Entretanto, houve uma diminuição na resistência ao impacto e na vida à fadiga em até 30% e 23%, respectivamente, quando comparados aos compósitos PA6/CF não modificados. As micrografias de fratura corroboraram com uma maior interação PA6/CF e evidenciaram a eficácia do GO como agente de acoplamento no compósito. Esses resultados contribuem para o avanço do conhecimento sobre a modificação de compósitos poliméricos para aplicações industriais promissoras [13].

Com o avanço da pesquisa em materiais poliméricos, a incorporação de nanomateriais tem se mostrado uma estratégia eficaz para o aprimoramento de propriedades físico-mecânicas e térmicas. Entre esses nanomateriais, o óxido de grafeno reduzido (rGO) destaca-se devido às suas propriedades excepcionais, como alta relação superfície-volume, excelente condutividade

elétrica e térmica, além de elevada resistência mecânica. Diferentemente do grafeno puro, cuja produção em escala industrial apresenta desafios e custos elevados, e do óxido de grafeno (GO), que possui alta concentração de grupos oxigenados prejudicando algumas propriedades mecânicas, o rGO combina características favoráveis, sendo uma alternativa viável e eficiente.

O rGO oferece uma interface química ideal para interação com a matriz polimérica, promovendo forte adesão e eficiente transmissão de esforços mecânicos, o que resulta em compósitos de alto desempenho. No contexto deste estudo, a escolha pelo rGO foi estratégica, uma vez que sua redução controlada mantém propriedades desejáveis, como alta resistência e estabilidade térmica, enquanto minimiza os defeitos estruturais associados à oxidação excessiva.

A incorporação de rGO à poliamida reciclada (PA6) permitiu uma melhora significativa nas propriedades mecânicas e térmicas do material. Observou-se um aumento na resistência à tração, módulo de elasticidade e estabilidade térmica, resultados que corroboram com estudos na literatura e validam o rGO como um dos melhores reforços nanométricos para matrizes poliméricas. Além disso, o uso do rGO neste trabalho também reforça a proposta de sustentabilidade e economia circular, ao agregar valor aos resíduos plásticos reciclados e promover soluções inovadoras para a indústria de materiais compósitos.

Esses avanços destacam a relevância do rGO na engenharia de materiais, evidenciando seu papel central no desenvolvimento de compósitos com propriedades superiores, alinhados às exigências de alto desempenho mecânico, térmico e ambiental.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Os materiais utilizados no desenvolvimento do nanocompósito de grafeno a partir de resíduos industriais, assim como suas especificações, estão listados a seguir:

- Óxido de grafeno reduzido.

Neste estudo, o pó de óxido de grafeno reduzido (rGO) foi adquirido da empresa CARBON EXPLORE, sendo produzido pelo método Hummers modificado. Esse método é uma técnica amplamente utilizada para a síntese de óxido de grafeno (GO), que envolve a oxidação química do grafite em meio ácido. No método original, desenvolvido por Hummers e Offeman em 1958 [57], grafite em pó é tratado com uma mistura de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) e óxido de sódio ( $NaNO_3$ ), resultando em uma forma altamente oxidada de grafeno.

O método modificado introduz melhorias no processo, como o uso de agentes oxidantes mais fortes ou a exclusão de  $NaNO_3$ , o que reduz a formação de subprodutos tóxicos, como dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ). Essas alterações aumentam a eficiência da oxidação e a qualidade do óxido de grafeno produzido, com menor presença de defeitos estruturais. Após a obtenção do GO, ele é submetido a um processo de redução química ou térmica, resultando no rGO, que apresenta uma estrutura mais próxima do grafeno original, mas com algumas funcionalidades residuais, como grupos oxigenados [57, 86].

- Resíduos de Poliamida

Os rejeitos poliméricos utilizados no presente estudo foram fornecidos gentilmente por uma empresa local, do ramo de confecção de roupa íntima feminina, sediada na cidade de Nova Friburgo – RJ.

### 2.2 Procedimentos experimentais

Os procedimentos experimentais foram divididos nas seguintes etapas: processamento da poliamida reciclada, caracterização da poliamida reciclada e processada, caracterização do rGO, síntese do compósito polimérico com rGO, fabricação dos corpos de prova, determinação das propriedades mecânicas de tração, determinação das propriedades mecânicas de impacto, e

caracterização do compósito após os ensaios mecânicos além da caracterização térmica da Poliamida reciclada e do compósito em suas diferentes concentrações com rGO.

### 2.2.1 Processamento da poliamida reciclada

A microfibras utilizada, marca Advance, possui uma composição de 92% de poliamida e 8% de elastano. Após a coleta, o tecido foi separado e colocado em um recipiente metálico para fusão. O material foi aquecido a aproximadamente 270°C, uma temperatura acima da sua temperatura de fusão, conforme indicado na Tabela 2, que apresenta as propriedades físicas das poliamidas [2, 25]. Após a completa fusão, o material, agora em estado pastoso, foi imediatamente esparramado sobre uma pedra de mármore em temperatura ambiente. Em poucos segundos, o material voltou a ter estrutura sólida. Observou-se uma mudança significativa em sua estrutura: anteriormente, o material apresentava comportamento altamente elástico, mas após o resfriamento tornou-se duro e quebradiço.

Em seguida, o material foi submetido a um processo de trituração em um triturador de polímeros da marca SEIBT. O material foi inserido no equipamento, que em poucos minutos transformou-o em uma estrutura granular. Após a trituração, o material adquiriu uma estrutura granulada. A Figura 9 ilustra as etapas do processo.



**Figura 9 - Processamento do material - (a) – Tecido (Microfibra) colocado na panela; (b) – Tecido completamente fundido; (c) tecido endurecido; (d) Material triturado (Fonte: o autor)**

## **2.2.2 Caracterização da poliamida reciclada e processada**

### **2.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG)**

A poliamida reciclada foi analisada utilizando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG), juntamente com a análise termogravimétrica derivativa (DTG). Os ensaios foram realizados simultaneamente com o equipamento Perkin Elmer, modelo STA-6000 Simultaneous Thermal Analyzer do Laboratório de Biomateriais do IPRJ. Aproximadamente 23 mg da amostra foram usados em cápsulas de porcelana. Em atmosfera de nitrogênio, os procedimentos de análise seguiram quatro ciclos simultâneos: (i) aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 250 °C a uma taxa de 20 °C/min; (ii) isoterma em 250 °C por 2 minutos; (iii) resfriamento de 250 °C até a temperatura ambiente a uma taxa de 10 °C/min; (iv) aquecimento da temperatura ambiente até 700 °C a uma taxa de 10 °C/min. Antes de cada análise, para calibração do equipamento, foi utilizado um padrão de índio (In).

A escolha dos parâmetros de análise foi baseada em estudos anteriores que demonstraram condições similares para avaliação térmica de polímeros e nanocompósitos. Em particular, as taxas de aquecimento e resfriamento, bem como as isotermas empregadas, foram definidas para otimizar a precisão na determinação das transições térmicas e do comportamento térmico da poliamida reciclada, conforme sugerido por estudos de Chen et al. (2017) e Gao et al. (2019) [94, 95]. Esses parâmetros garantem uma análise detalhada de propriedades como a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), a temperatura de fusão ( $T_m$  – correspondente ao segundo aquecimento), a entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$  – medida da área sob a exoterma), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$  – medida da área sob a endoterma) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ), obtidos a partir dos termogramas com o auxílio do programa OriginPro, versão 8.5. As condições escolhidas também foram validadas em estudos similares envolvendo poliamida 6 e nanocompósitos de óxido de grafeno [96, 97].

### 2.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia FTIR foram realizadas utilizando um instrumento com acessório de reflectância total atenuada (ATR), modelo Pike Miracle Single Reflection ATR, acoplado a um espectrômetro Perkin Elmer Frontier FTIR do Laboratório de Biomateriais do IPRJ (Figura 10). O cristal usado no ATR foi de diamante, conhecido por sua ampla faixa espectral e alta durabilidade, o que garante uma análise precisa e confiável. O espectro da amostra de malha foi obtido com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 256 varreduras, abrangendo a faixa espectral de  $4000$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ .

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica fundamental para a caracterização de polímeros, permitindo a identificação e determinação de características estruturais, principalmente no que se refere aos grupos funcionais e ligações presentes na amostra. Os espectros obtidos foram analisados com o programa OriginPro, versão 8.5, permitindo uma avaliação detalhada das propriedades estruturais da amostra.



**Figura 10 - Espectrômetro de infravermelho Perkin Elmer Frontier. (Fonte: o autor)**

### 2.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O compósito de PAREc/rGO e o óxido de grafeno reduzido (rGO) foram caracterizados utilizando o microscópio MEV-FEG JSM-7100FT (JEOL) (Figura 11), no laboratório Nanofab da UERJ. As condições de obtenção das imagens incluíram uma voltagem de aceleração de 15 kV e uma distância de trabalho de  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Essa análise visou avaliar as características químicas

e a topografia do rGO, além de examinar a dispersão do rGO na matriz de PARec. O uso do MEV-FEG permitiu uma observação detalhada da morfologia e das interações entre o rGO e a matriz polimérica.



**Figura 11 - MEV-FEG JSM-7100F (JEOL), laboratório Nanofab, departamento de engenharia mecânica, UERJ. (Fonte: o autor)**

## 2.2.3 Caracterização do rGO

### 2.2.3.1 Espectroscopia Raman

Neste trabalho, foi utilizado o Espectrômetro Raman do Laboratório de Interfaces, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF-RJ). Os espectros Raman foram obtidos em geometria de retroespalhamento à temperatura ambiente, utilizando um espectrômetro construído no laboratório do CBPF, equipado com um Andor Shamrock, um detector de dispositivo de carga acoplada (CCD) iDus, um laser de 488 nm ( $\sim 2,54$  eV) e um sistema óptico. Todas as medidas foram realizadas com um diâmetro do ponto do laser inferior a  $1 \mu\text{m}$  e uma potência de 400 uW. O alargamento espectral do espectrômetro, determinado para esta

configuração, foi estabelecido utilizando um pico de wafer de silício a  $520 \text{ cm}^{-1}$ , equipado com um formato de linha gaussiana com largura total a meia altura (FWHM) de  $7 \text{ cm}^{-1}$ .

### **2.2.3.2 Difração de Raios X**

As difrações de raios X foram realizadas para evidenciar as fases presentes nas amostras ensaiadas. Os ensaios de difração de raios X conduzidos neste estudo serviram para caracterizar a poliamida reciclada, com o objetivo principal de detectar fases de contaminantes que poderiam ter sido adicionados ao longo do processo de produção do pó de PA. As análises foram realizadas utilizando o equipamento PANalytical, modelo XPD X'Pert PRO, configurado no sistema Empyrean (Figura 12), do Laboratório de Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

O equipamento utilizou radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV de tensão e 30 mA de corrente no modo de reflexão (Bragg-Brentano). A varredura foi realizada no intervalo de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  e  $80^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de coleta de 1 s por ponto. As amostras foram preparadas em formato de pó seco, garantindo a uniformidade e precisão das análises. Esses parâmetros possibilitaram uma análise detalhada da estrutura cristalina e das fases presentes nas amostras.



**Figura 12 - Equipamento de difração de raio X do CBPF. As medidas foram feitas no Empyrean (Fonte: o autor)**

#### **2.2.4 Síntese do compósito polimérico com rGO**

O processamento das diferentes composições de poliamida reciclada com a incorporação de óxido de grafeno reduzido (rGO) foi conduzido em uma extrusora de rosca dupla, marca Leistritz®, modelo ZSE 18 Maxx do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais Poliméricos e Compósitos (NCDMP) do Instituto Politécnico da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (IPRJ), conforme mostrado na Figura 13. O rGO foi adicionado individualmente à poliamida reciclada em quatro diferentes teores: PARec sem rGO (PARec-0), PARec com 0,1% de rGO (PARec-1), PARec com 0,5% de rGO (PARec-5) e PARec com 1% de rGO (PARec-10). Uma velocidade de rotação do parafuso de 350 rpm e um perfil de temperatura de

205/210/215/220/225 °C foram empregados, com controle de dosagem de ração fixado em 50%. A Tabela 3 resume as composições que foram preparadas por extrusão.



**Figura 13 - Extrusora de rosca dupla que será utilizada para a preparação das diferentes composições de PA e óxido de grafeno reduzido, Laboratório TECPOL (IPRJ/UERJ), departamento de materiais, UERJ. (Fonte: o autor)**

**Tabela 3 - As diferentes composições de PA reciclado preparados através do processamento por extrusão**

AMOSTRA	% de rGO na matriz de PARec
PARec-0	0
PARec-1	0,1
PARec-5	0,5
PARec-10	1

### 2.2.5 Fabricação de placas por prensagem a quente

Na etapa de prensagem, foi utilizado um molde metálico específico. O material granulado de cada composição foi distribuído uniformemente por todo o molde, enquanto duas placas metálicas quadradas atuaram como bases de suporte. Posteriormente, foram obtidas placas medindo aproximadamente 15 cm x 15 cm x 3 mm utilizando 5 toneladas de força de

fechamento e temperatura de 200 °C. Após 6 minutos de prensagem, as placas foram imediatamente resfriadas em água gelada a 10 °C e, posteriormente, extraídas do molde. A prensa utilizada foi uma Carver®, modelo 3851-00, conforme ilustra a Figura 14.



**Figura 14 - Prensa hidráulica usada para a confecção das placas quadradas, Laboratório TECPOL (IPRJ/UERJ), departamento de materiais, UERJ. (Fonte: o autor)**

### **2.2.6 Corte dos corpos de prova – fresagem**

Todas as placas confeccionadas para as diferentes composições foram cortadas com precisão em uma fresadora de bancada Roland®, modelo MDX-40ª, conforme figura 15, para produzir corpos de prova de acordo com as dimensões padrão estabelecidas pela norma técnica ASTM. As placas prensadas foram fixadas com fita dupla face na mesa de corte e, com o auxílio

de um desenho CAD, o corte foi realizado. Uma velocidade do fuso de 9.000 rpm foi selecionada e uma taxa de avanço X/Y de 30 mm/s foi utilizada.

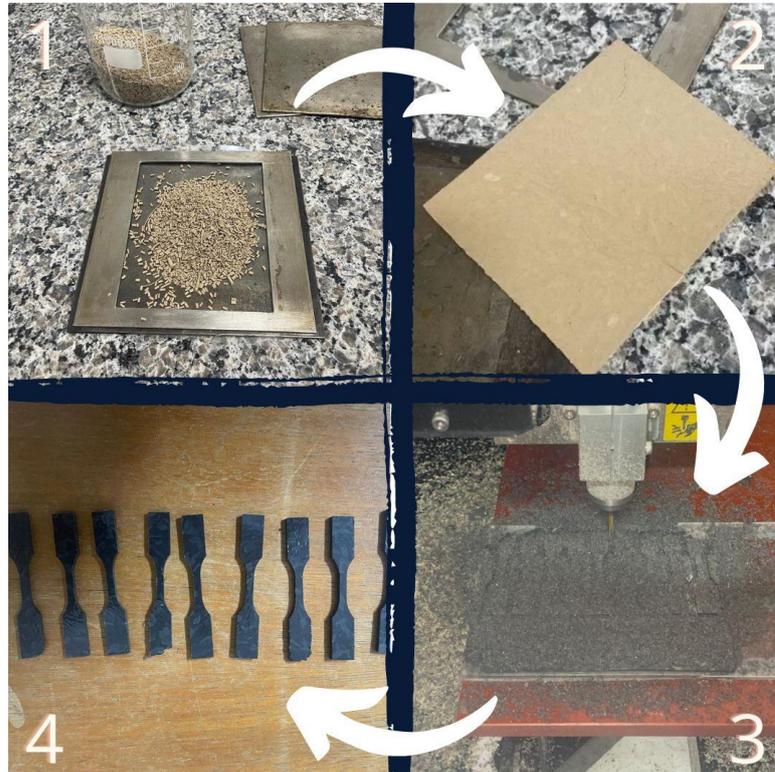


**Figura 15 - Fresadora de bancada localizada no Laboratório de Elastômeros (IPRJ/UERJ), departamento de materiais, UERJ. (Fonte: o autor)**

Para os corpos de prova de impacto, a norma ASTM D 256 foi seguida, e foram cortados, em média, 10 corpos de prova retangulares com as dimensões: 1,50 cm de largura x 10 cm de comprimento x 3 mm de espessura. Para os corpos de prova de tração, a norma ASTM D 638

foi seguida, e foram cortados, em média, 10 corpos de prova em formato V com as dimensões: 1,50 cm de largura x 10 cm de comprimento x 3 mm de espessura.

As etapas do processo, da fundição do pó, produção das placas, fresagem e produção dos corpos de prova podem ser vistos na figura 16.



**Figura 16**

**Figura 16 - Processo de produção dos corpos de prova - (1) – Material granulado colocado na prensa; (2) – Placa pronta após processo de prensagem; (3) Processo de fresagem; (4) Corpos de prova prontos (Fonte: o autor)**

### **2.2.7 Determinação das propriedades mecânicas de tração**

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (IPRJ/UERJ), utilizando uma Máquina de Ensaio Universal Shimadzu AG-X Plus do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais Poliméricos e Compósitos (NCDMP) do Instituto Politécnico da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (IPRJ), como mostra a Figura 17. As amostras foram previamente condicionadas a uma temperatura média de 21°C e umidade relativa em torno de 50% durante 48 horas. Os parâmetros selecionados para o ensaio incluíram uma velocidade de remoção das garras de 10 mm/min e uma célula de carga de 5 kN. Cada tipo de amostra, incluindo PAREc-0 e todos os diferentes compósitos PAREc/rGO, foi testado em

um mínimo de 10 amostras Tipo I, conforme especificado na ASTM D638. Os resultados dos ensaios de resistência à tração foram analisados utilizando o software OriginPro 8.



**Figura 17 -Máquina Universal de Ensaio SHIMADZU, Laboratório TECPOL (IPRJ/UERJ), departamento de materiais, UERJ. (Fonte: o autor)**

### **2.2.8 Determinação das propriedades mecânicas de impacto**

Os testes de resistência ao impacto foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (IPRJ/UERJ) utilizando o método de ensaio Izod. Para isso, foi utilizado o equipamento CEAST 9050, como mostra a Figura 18. Pelo menos dez corpos de prova de PAREc e de cada compósito PAREc/rGO foram testados, seguindo as diretrizes da norma ASTM D256. Foi utilizado um martelo com energia máxima de 1 J. Antes dos testes, as amostras foram condicionadas a uma temperatura média de 21°C e umidade relativa em torno de 50% por um período de 48 horas. Os resultados dos ensaios de resistência à tração foram analisados utilizando o software OriginPro 8.



**Figura 18 - Máquina ensaio Izod, CEAST 9050, Laboratório TECPOL (IPRJ/UERJ), departamento de materiais, UERJ. (Fonte: o autor)**

### **2.2.9 Análise estatística**

Os resultados dos ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto foram organizados e analisados utilizando o Microsoft Excel®. Para a análise estatística, foi aplicado o teste ANOVA de um fator (One-Way ANOVA), utilizando o software Microsoft Excel. Um nível de significância de 5% foi adotado para determinar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre os grupos.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

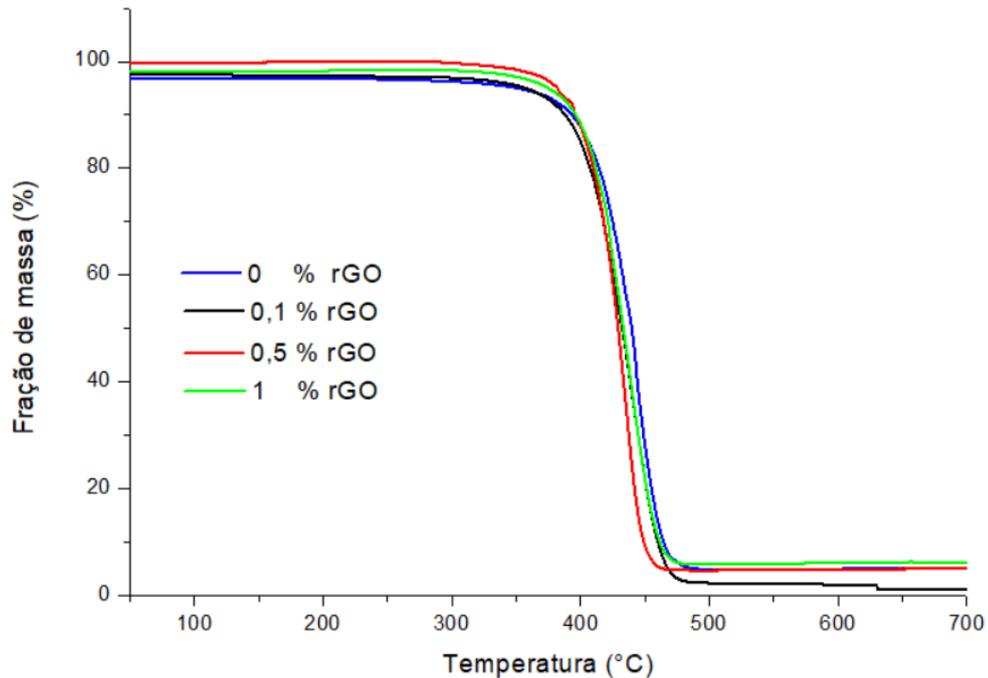
Nesta seção são apresentados os resultados dos experimentos. Os resultados estão divididos em: caracterização da poliamida reciclada e processada, incluindo os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização do rGO incluiu os resultados da espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Os ensaios mecânicos englobaram os resultados dos ensaios de tração e de impacto.

#### 3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 19 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) para o polímero processado, abrangendo desde a poliamida reciclada não modificada até as composições com 0,1%, 0,5% e 1% em fração mássica de óxido de grafeno reduzido (rGO). Observa-se que a adição de rGO não proporciona um ligeiro aumento na estabilidade térmica do PA6, mas evidencia uma interação secundária entre o rGO e a matriz polimérica, refletida na variação das frações residuais observadas [87]. Até 320 °C, todas as amostras apresentaram uma perda de massa média de 2–4%, atribuída principalmente à eliminação da umidade residual no polímero. A fase de decomposição subsequente ocorreu entre 360 °C (Ti) e 480 °C (Tf). Aos 700 °C, as frações residuais (%R) foram 5% para a amostra sem rGO, 0,5% para a amostra com 0,1% de rGO, 2% para a amostra com 0,5% de rGO e 6% para a amostra com 1% de rGO (ver Tabela 4). Esses resíduos podem estar associados a óleos de usinagem, pigmentos e subprodutos da síntese do tecido [88].

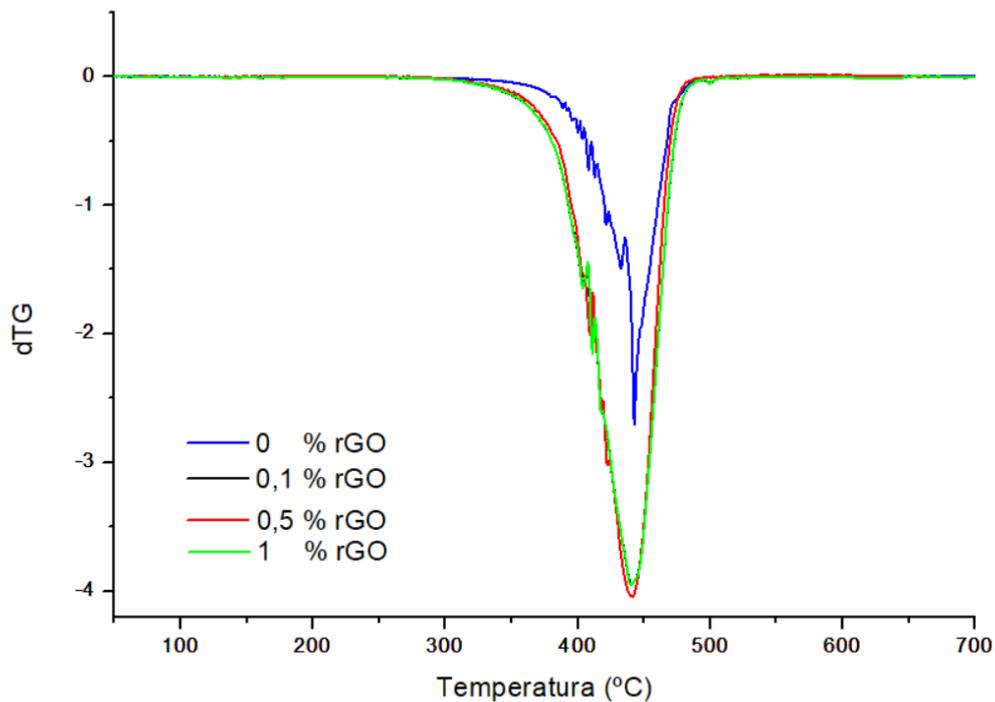
A escolha das concentrações de rGO (0%, 0,1%, 0,5% e 1%) baseou-se na literatura, que frequentemente reporta esses intervalos como os mais viáveis e representativos para estudos de nanocompósitos poliméricos [97, 99]. Em concentrações superiores a 1%, há um risco aumentado de formação de aglomerados de rGO, o que compromete a homogeneidade da matriz e pode resultar em prejuízos às propriedades mecânicas e térmicas do material [96, 98]. Essa abordagem também foi adotada para garantir comparabilidade com estudos anteriores e minimizar a complexidade experimental, permitindo uma análise mais clara do impacto do rGO nas propriedades térmicas do PARec.

Esses resultados ressaltam que, embora o rGO contribua para alterações nos resíduos térmicos, as melhorias associadas dependem de um equilíbrio adequado entre concentração e dispersão do material. Isso reforça a necessidade de otimizar as condições de processamento para maximizar os benefícios na estabilidade térmica e outras propriedades do compósito [94, 97, 99].



**Figura 19 - Curvas de TG do tecido processado.**

Notavelmente, em todas as amostras, um pico na curva termogravimétrica derivada (dTG) foi observado em torno de 441 °C (Figura 20), representando a taxa máxima de perda de massa para a microfibras processada [89]. Contudo, não foi possível determinar com clareza se a adição de rGO influenciou positiva ou negativamente a estabilidade térmica da poliamida reciclada, possivelmente devido à baixa quantidade de rGO incorporada (máximo de 1% em peso) e à ausência de uma comparação direta com estudos similares na literatura. Esses fatores limitam a avaliação definitiva do impacto do rGO sobre a estabilidade térmica do compósito.



**Figura 20 - Curvas de dTG do tecido processado.**

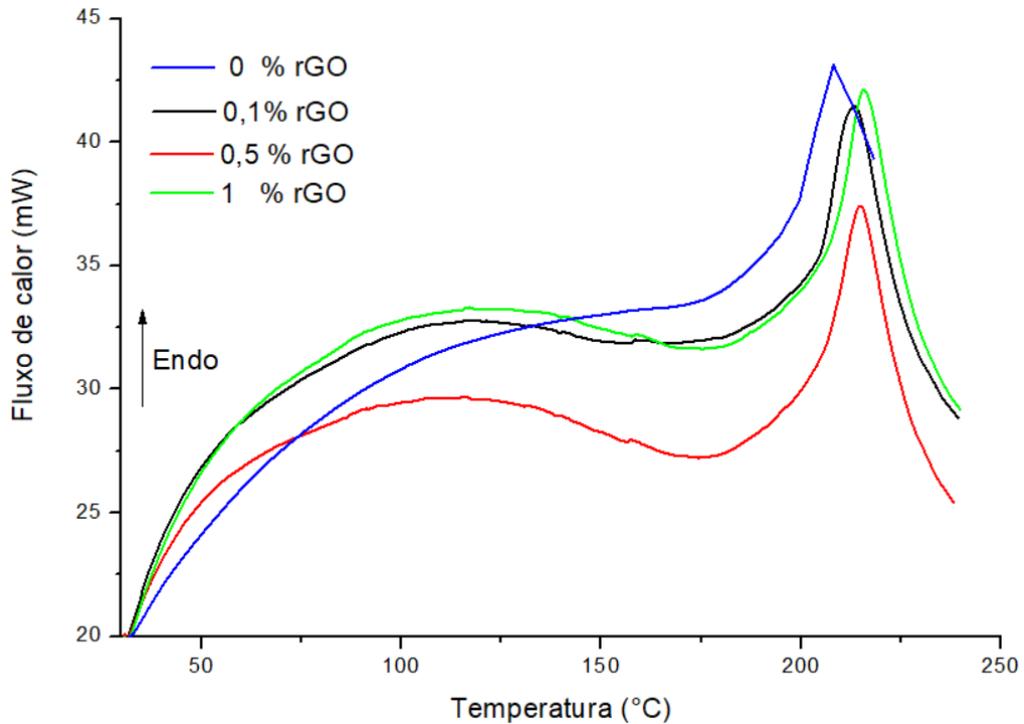
**Tabela 4 - Dados TG e dTG da poliamida processada**

Amostra	Ti (°C)	Tf (°C)	%R (%)	dTG (°C)
(PARec-0) sem adição de rGO	340	486	5	441,73
(PARec-1) com 0.1% rGO	334	483	2	440,73
(PARec-5) com 0,5 % rGO	332	470	5	441,29
(PARec-10) com 1 % rGO	339	479	6	440,00

### 3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) caracterizou a temperatura de fusão ( $T_m$ ), a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), as entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ) e as entalpias de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para as amostras investigadas: polímero sem rGO (PARec-0) e com 0,1% (PARec-1), 0,5% (PARec-5) e 1% (PARec-10) de rGO. Os dados foram obtidos foram processados usando o software OriginPro 8.5. A Figura 21 mostra a curva DSC para a microfibras processada durante o primeiro ciclo de aquecimento (temperatura ambiente a 250

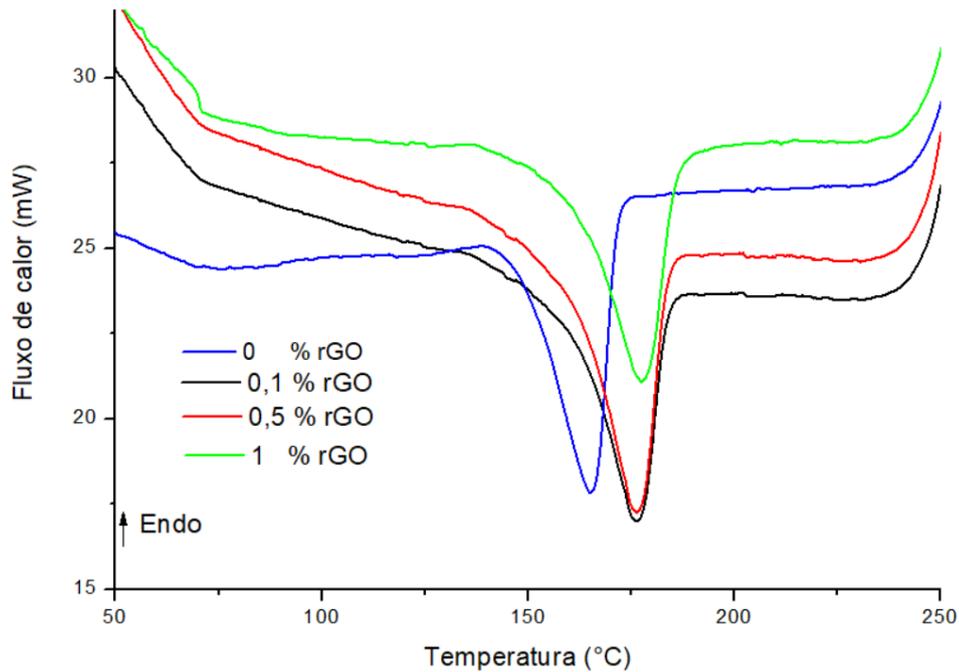
°C), enquanto a Figura 22 representa o resfriamento de 250 °C até a temperatura ambiente sob uma atmosfera de nitrogênio.



**Figura 21 - Curvas DSC: Corrida de aquecimento**

A Figura 21 exibe picos endotérmicos a 208,07 °C (PARec-0), 213,27 °C (PARec-1), 214,81 °C (PARec-5) e 215,52 °C (PARec-10), representando as temperaturas de fusão. A Figura 22 mostra picos exotérmicos a 165,02 °C (PARec-0), 173,08 °C (PARec-1), 176,49 °C (PARec-5) e 177,44 °C (PARec-10), indicando a cristalização durante o resfriamento. Esses picos confirmam a presença de poliamida 6, consistente com a literatura [90, 91]. Os detalhes das temperaturas estão na Tabela 5, revelando um aumento de 3,8% na temperatura de fusão

para PARec-10 e aproximadamente 7,5% de aumento na temperatura de cristalização para a mesma concentração.



**Figura 22 - Curvas DSC: Corrida de resfriamento**

**Tabela 5 - Propriedades térmicas obtidas a partir do DSC da poliamida processada**

Amostra	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
(PARec-0) sem adição de rGO	208,07	165,02	25,29	-31,77
(PARec-1) com 0.1% rGO	213,27	173,08	25,92	-33,32
(PARec-5) com 0,5 % rGO	214,81	176,49	26,10	-33,97
(PARec-10) com 1 % rGO	215,52	177,44	26,19	-34,16

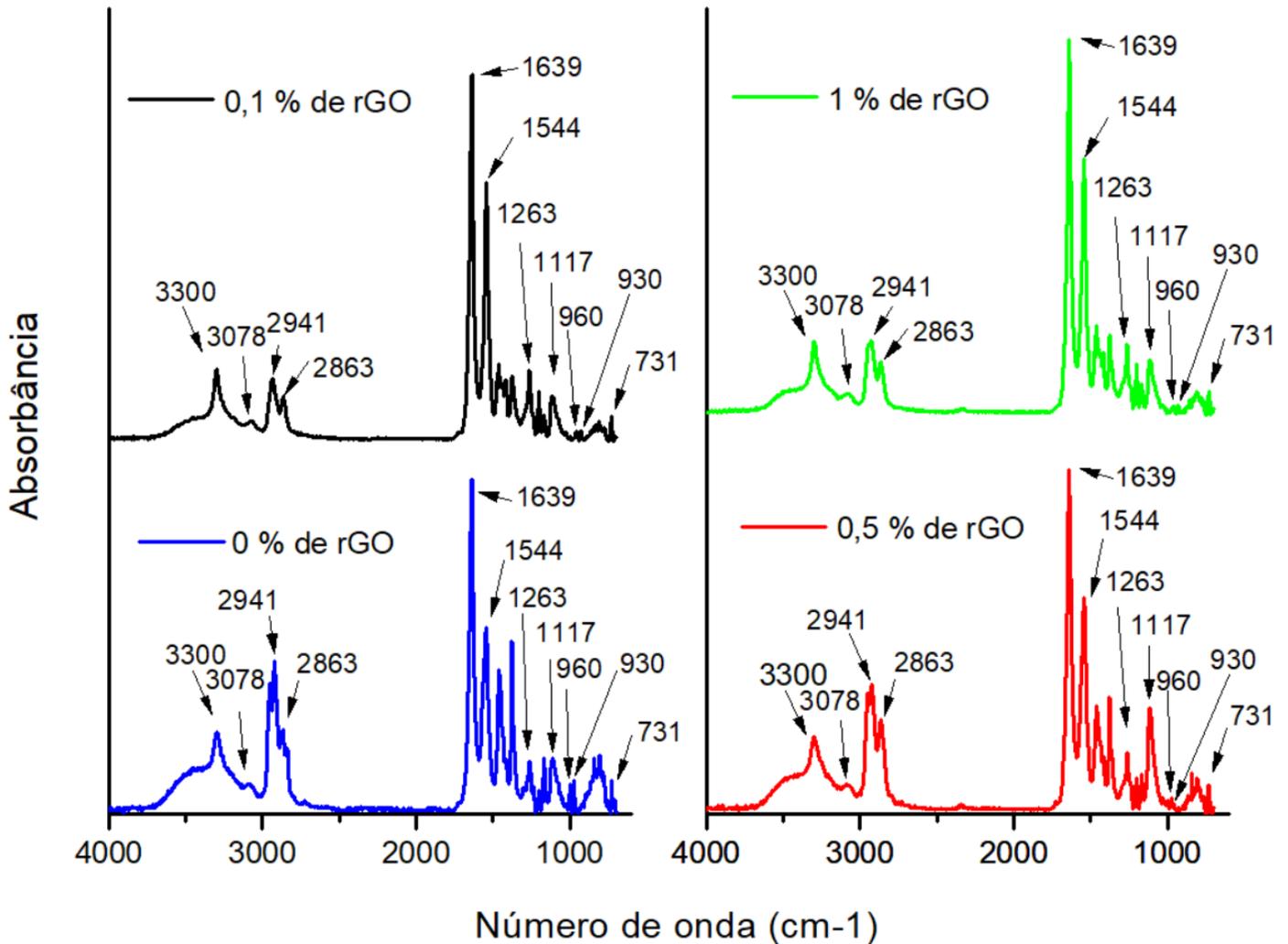
### 3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A malha composta por microfibras de poliamida reciclada foi caracterizada por meio de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), seguindo o procedimento descrito anteriormente. Para análise, os picos do espectro foram devidamente normalizados, garantindo comparações precisas entre as amostras. A Figura 23 apresenta o espectro FTIR da poliamida reciclada, revelando bandas características da poliamida 6 (PA6): 3300 cm<sup>-1</sup> (vibração de estiramento axial assimétrico do grupo livre [N-H]), 3078 cm<sup>-1</sup>

(deformação angular do grupo [N-H]),  $2941\text{ cm}^{-1}$  e  $2863\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico e simétrico do grupo [C-H] em  $\text{CH}_2$ ),  $1639\text{ cm}^{-1}$  (estiramento do grupo [C=O] da amida primária),  $1544\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular do grupo [N-H] e estiramento do grupo [C-N] da amida secundária),  $930\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de [C-CO]) e  $731\text{ cm}^{-1}$  (balanço de [CH<sub>2</sub>] relacionado ao grupo [N-H]) [92,93].

Esses grupos eram esperados e têm uma finalidade técnica importante: validar a estrutura química intacta da poliamida reciclada e servir como referência para possíveis alterações na matriz após a adição do óxido de grafeno reduzido (rGO). Além disso, essas bandas confirmam que a poliamida processada corresponde à PA6, conforme comparado com o padrão ASTM D276 e corroborado por estudos anteriores [94-96]. A identificação dessas bandas espectrais

fornece informações cruciais sobre a estrutura da PA6 e permite avaliar a influência da adição do rGO nas características químicas do material [96, 97, 98].



**Figura 23 - Espectros de absorção no infravermelho da malha de microfibras de poliamida 6.**

A análise crítica dos espectros de FTIR revelou que não é possível afirmar categoricamente uma diminuição generalizada na intensidade de todas as bandas com a adição de rGO. Algumas bandas específicas, como a correspondente ao grupo amida II (1544 cm<sup>-1</sup>), exibiram uma mudança sutil, indicando uma leve interação interfacial entre a matriz e o rGO, mas sem alterações substanciais em outras regiões. Portanto, a observação deve ser ajustada para destacar que as modificações ocorreram principalmente em regiões específicas do

espectro, com atenção especial às interações entre o rGO e os grupos amida da PA6 [96, 97, 98].

Observou-se uma diminuição na intensidade das bandas de  $960\text{ cm}^{-1}$  (estiramento [CO-NH]) e  $930\text{ cm}^{-1}$  (estiramento [C-CO]) com a adição de rGO. Esse fenômeno pode ser explicado pela interação do rGO com os grupos funcionais da poliamida, que altera a vibração dessas ligações. A presença do rGO promove ligações de hidrogênio com os grupos carbonila (C=O) e amida (N-H), modificando a dinâmica vibracional desses grupos e, conseqüentemente, diminuindo a intensidade das absorções correspondentes. Essa interação reflete a integração eficiente do rGO na matriz polimérica e comprova a alteração estrutural induzida pela adição do nanomaterial, contribuindo para as melhorias observadas nas propriedades finais do compósito [99]. Além disso, essa interação foi corroborada por estudos de Caio et al. (2017), que demonstraram que o método solvotermal de redução de óxido de grafeno com álcoois simples, como etanol e etilenoglicol, resulta em folhas de rGO com baixa quantidade de grupos oxigenados residuais, aumentando sua eficiência em aplicações de compósitos poliméricos [100].

O espectro FTIR das amostras PARec com rGO confirma a presença das interações entre o nanomaterial e a matriz polimérica. A análise detalhada das bandas espectrais permitiu identificar as mudanças sutis, como o deslocamento na amida II e a diminuição das bandas em  $960$  e  $930\text{ cm}^{-1}$ , que validam a formação de ligações intermoleculares. Tais resultados reforçam a qualidade da incorporação do rGO e justificam sua influência positiva na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas do compósito.

A análise do rGO deve considerar a presença de grupos oxigenados que influenciam sua reatividade e interação com a matriz polimérica. O método Hummers modificado, utilizado na produção do rGO, introduz funcionalidades como epóxi, hidroxila e carbonila, como observado nos espectros FTIR, que confirmam a estrutura parcialmente oxidada do rGO [101]. Essas características estruturais são cruciais para a formação de ligações de hidrogênio com a matriz polimérica, resultando em melhorias na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas do compósito estrutural [102].

### **3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

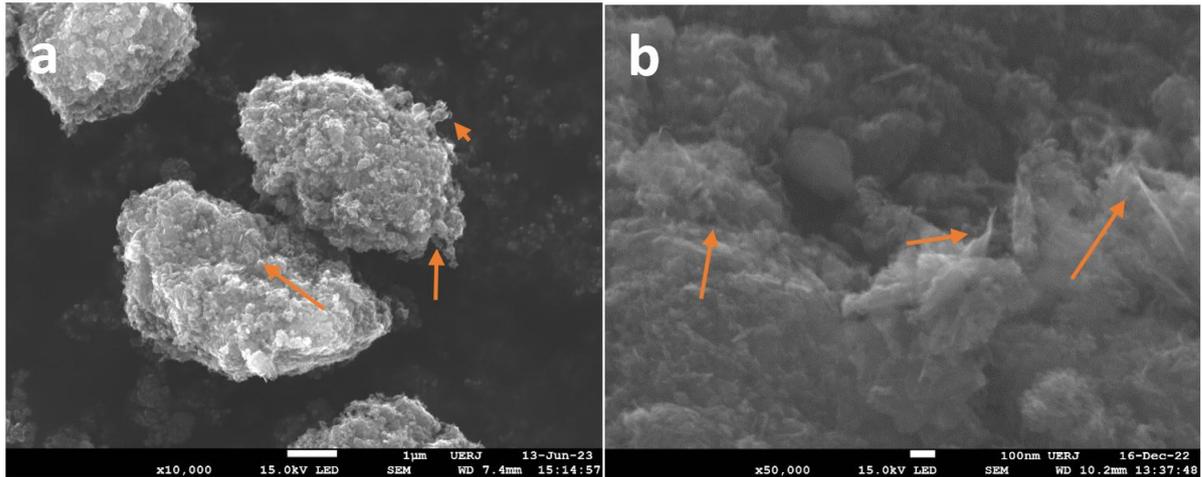
O óxido de grafeno reduzido (rGO) apresenta características notáveis que o tornam um material de destaque, como sua flexibilidade e propriedades estruturais únicas [103]. Para a

análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras foram preparadas de acordo com um procedimento padrão, no qual o rGO foi depositado em um suporte metálico (stub) e foi feito a secagem com tubo de ar, sem a necessidade de recobrimento metálico, uma vez que o rGO já apresenta condutividade elétrica suficiente para a análise.

As imagens de MEV (Figuras 24a e 24b) revelam detalhes morfológicos importantes. A Figura 24b evidencia a flexibilidade estrutural do rGO por meio de dobras distribuídas ao longo das folhas de grafeno. Essa observação é corroborada por estudos na literatura que associam essas dobras à capacidade do rGO de acomodar tensões mecânicas sem rupturas, o que é uma característica fundamental para reforços em matrizes poliméricas [105,106].

Além disso, a estrutura observada nas micrografias demonstra uma maior densidade de bordas e o empilhamento de camadas, fenômenos atribuídos ao processo de esfoliação do material durante as etapas de lavagem e centrifugação. Esses processos aumentam a exposição das bordas do grafeno, contribuindo para sua interação com outros materiais e favorecendo sua dispersão em matrizes poliméricas [107,108].

O perfil morfológico destacado na Figura 24a mostra um enrugamento acentuado, característico do rGO. Esse enrugamento pode ser explicado pela presença de átomos de carbono do tipo  $sp^3$ , formados durante o processo de redução química do óxido de grafeno (GO). A introdução desses átomos rompe parcialmente a conjugação dos domínios  $sp^2$  no grafeno, fragmentando as nanofolhas e causando distorções estruturais. Estudos semelhantes apontam que a presença de defeitos  $sp^3$  também é responsável por aumentar a reatividade química e melhorar a interação interfacial do rGO com polímeros, justificando sua aplicação como reforço nanométrico em compósitos [110].



**Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de rGO, (a) Imagem do rGO com 10.000 X, (b) Imagem do rGO com 50.000 X,**

### 3.4.1 Caracterização do nanocompósito (PARec com rGO)

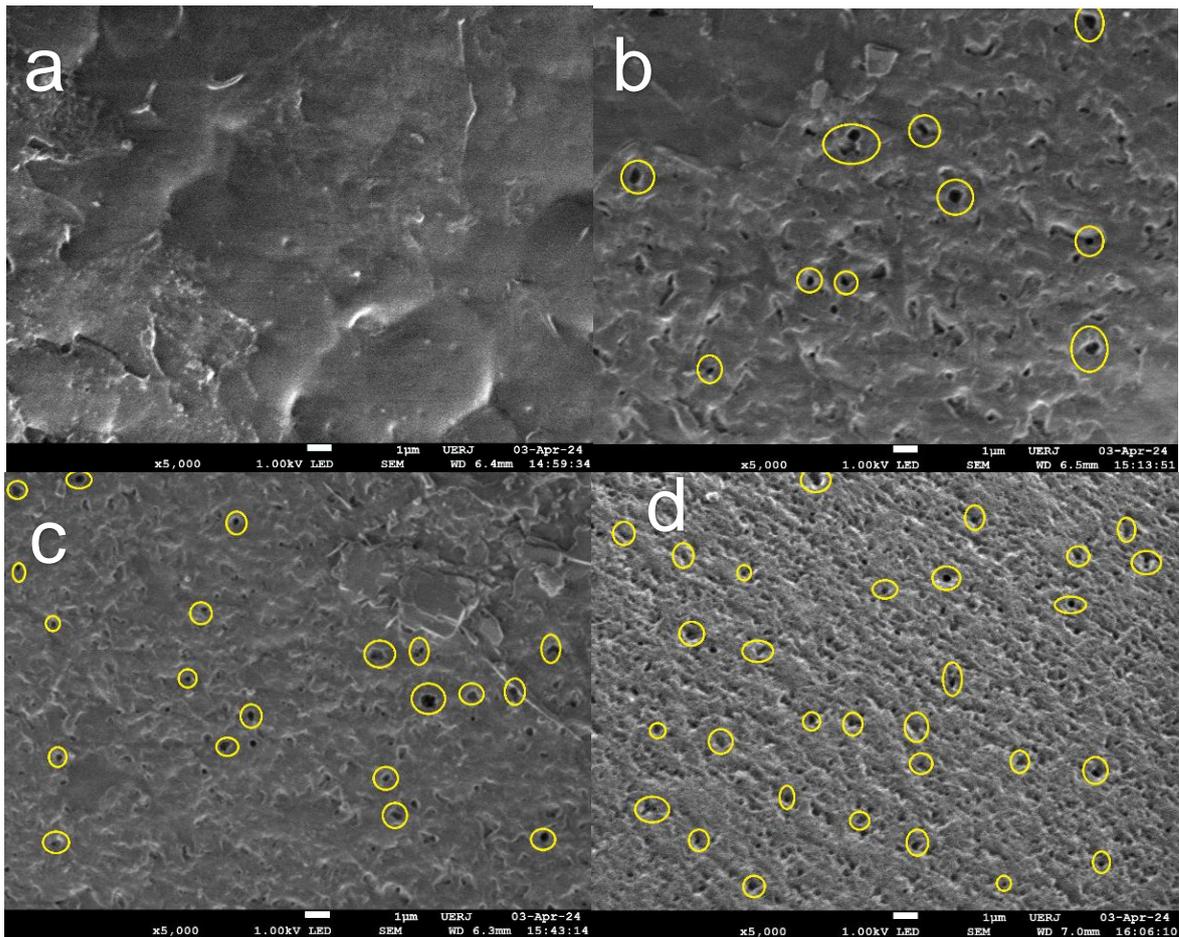
A Figura 25 apresenta micrografias de PARec com diferentes concentrações de rGO: sem rGO (a), com 0,1% (b), 0,5% (c) e 1% (d). Na imagem (a), o PARec sem rGO exibe uma superfície lisa, sem incrustações visíveis, característica de uma matriz polimérica homogênea e sem reforço. Nas imagens (b, c e d), destacam-se regiões marcadas em amarelo que evidenciam o revestimento da superfície do PARec com rGO.

É importante observar que os círculos indicados representam áreas com presença de partículas de rGO, e não buracos ou porosidades na matriz. A presença de buracos comprometeria a integridade estrutural do compósito, mas, neste caso, as áreas destacadas estão associadas à deposição do rGO, cuja interação com a matriz foi favorecida pelo processo de mistura utilizado. Essa interação é consistente com a natureza do rGO, que tende a se distribuir preferencialmente nas interfaces da matriz devido à sua elevada área superficial e capacidade de formar ligações secundárias, como pontes de hidrogênio [111,112].

Quanto à distribuição do rGO, as micrografias sugerem que ela é predominantemente isotrópica, ou seja, o rGO está disperso de maneira relativamente uniforme em todas as direções da matriz polimérica. A ausência de grandes aglomerados ou alinhamento preferencial das partículas de rGO reforça a eficácia do processo de mistura, garantindo uma dispersão homogênea, fundamental para a transmissão eficiente de carga mecânica entre o rGO e a matriz

de PARec [113]. Essa isotropia na distribuição é crítica para garantir o desempenho mecânico uniforme do material em aplicações estruturais.

Os resultados, portanto, demonstram que o método empregado para incorporar o rGO ao PARec foi eficaz, promovendo uma dispersão adequada, especialmente nas amostras com 0,5% e 1% de rGO, onde a distribuição é mais evidente e a interação com a matriz é aprimorada.

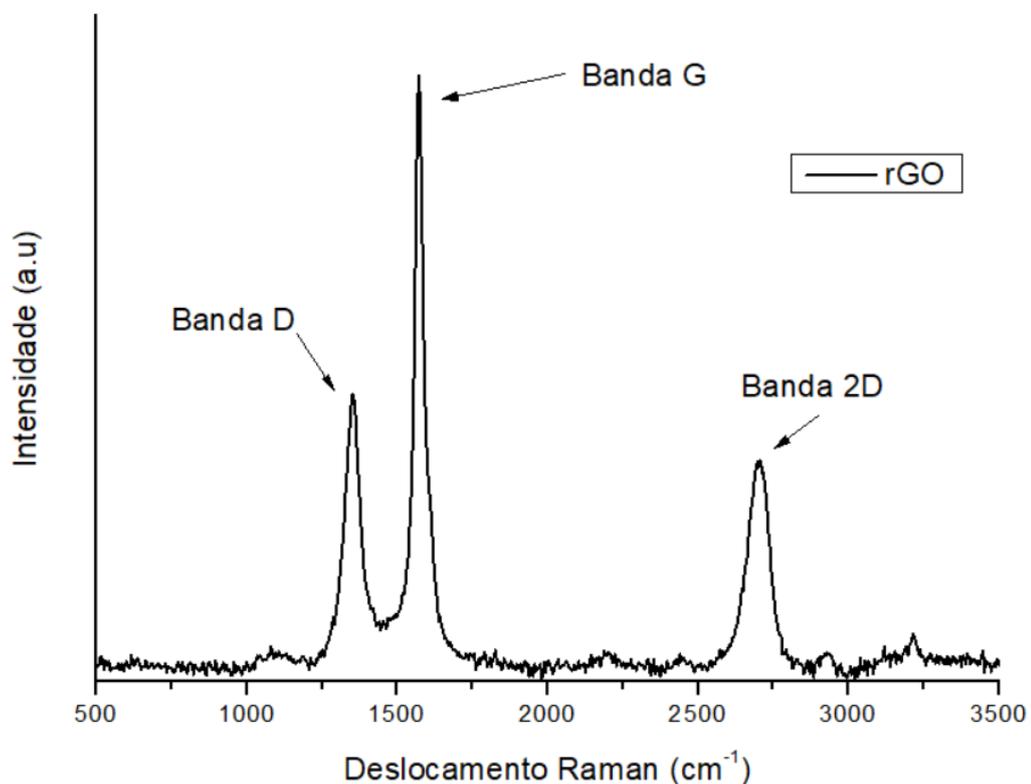


**Figura 25 –** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de PARec sem rGO (a), PARec com 0,1% de rGO (b), PARec com 0,5% de rGO (c) e PARec com 1% de rGO (d).

### 3.5 Espectroscopia Raman

A Figura 26 apresenta os espectros Raman do óxido de grafeno reduzido (rGO), destacando as bandas D e G em deslocamentos Raman distintos. Observa-se um pico mais amplo e intenso na banda D, deslocado para  $1351\text{ cm}^{-1}$ , um pico proeminente na banda G em  $1570\text{ cm}^{-1}$ , e um pico 2D ampliado em  $2709\text{ cm}^{-1}$ . A banda G é característica das vibrações de

estiramento C=C,  $Csp^2$  em grafite, comum em materiais carbonáceos, enquanto a banda D está associada à desordem na estrutura hexagonal do grafite. A banda D, considerada uma "banda de desordem" ou amorfa, aumenta em intensidade à medida que a desordem estrutural cresce, refletindo a diminuição do tamanho dos domínios  $sp^2$  e o aumento de defeitos. As diferenças na intensidade e largura das bandas D e G indicam desorganização estrutural, com defeitos que alteram as vibrações no espectro Raman e aumentam a contribuição da banda D. A presença da banda D em  $1351\text{ cm}^{-1}$  reflete a redução nos domínios  $sp^2$  devido à criação de defeitos, vacâncias e distorções após a oxidação. O espectro de rGO na Figura 26 exibe um pico ampliado e mais intenso na banda D, deslocado para  $1351\text{ cm}^{-1}$ , um pico de alta intensidade na banda G em  $1570\text{ cm}^{-1}$ , e um pico 2D ampliado centrado em  $2720\text{ cm}^{-1}$  [105].



**Figura 26 - Espectros Raman de rGO.**

A razão ID/IG, calculada em 0,47, reflete o grau de desordem na estrutura gráfitica e é consistente com a presença de defeitos no material. Na literatura, um valor de ID/IG próximo de zero é característico do grafite cristalino. À medida que esse valor aumenta, o material perde sua cristalinidade, tornando-se estruturalmente mais desordenado. Estudos de Caio et al. (2017) reforçam que a redução eficiente do GO utilizando etanol ou etilenoglicol pelo método solvotermal pode melhorar o grau de redução do rGO, mantendo baixa desordem estrutural e contribuindo para propriedades otimizadas do compósito [100]. O aumento da razão ID/IG

também pode ser atribuído à redução no tamanho médio dos domínios  $sp^2$  após a redução do óxido de grafeno (GO), o que leva à formação de novos domínios de grafite no rGO. Embora esses novos domínios sejam menores do que aqueles presentes no GO antes da redução, eles são mais numerosos. Além disso, foi observada uma razão I2D/IG de 0,35795, sugerindo que a amostra de rGO possui um número reduzido de camadas de grafeno. Esses resultados indicam que o rGO possui um baixo número de camadas empilhadas e uma quantidade limitada de defeitos, o que o classifica como um material de alta qualidade [105,106].

Os espectros Raman complementam a análise do grau de oxidação do rGO. A razão ID/IG de 0,47 reflete a presença de defeitos estruturais, como vacâncias e desordem na rede  $sp^2$  [102]. Estudos mostram que, com a redução do GO, a intensidade da banda D aumenta devido à formação de domínios grafíticos menores, mas mais numerosos [101]. A razão I2D/IG de 0,35795 indica que o material é composto por poucas camadas, reforçando sua qualidade estrutural [102]. Essas observações evidenciam o equilíbrio entre a funcionalização necessária para interações eficazes e a manutenção da estrutura grafítica, essencial para as propriedades desejadas do compósito.

### 3.6 Difração de raios X

Os resultados da análise de difração de raios X do óxido de grafeno reduzido (rGO) são fundamentais para compreender sua estrutura e morfologia, que impactam diretamente sua aplicação como reforço em compósitos poliméricos. A identificação do pico em  $2\theta = 26,48^\circ$  (Figura 27), correspondente ao plano cristalino (002), com espaçamento de  $d = 3,51 \text{ \AA}$ , sugere uma organização empilhada característica do grafeno, embora a aparência seja semelhante ao difratograma de grafite. Esse perfil indica que o processo de redução converteu parcialmente o óxido de grafeno (GO) em rGO, preservando características estruturais que favorecem a cristalização. Essa peculiaridade pode ser atribuída a condições específicas do processo de síntese e redução, que influenciam diretamente o empilhamento das camadas e a quantidade remanescente de oxigênio [107].

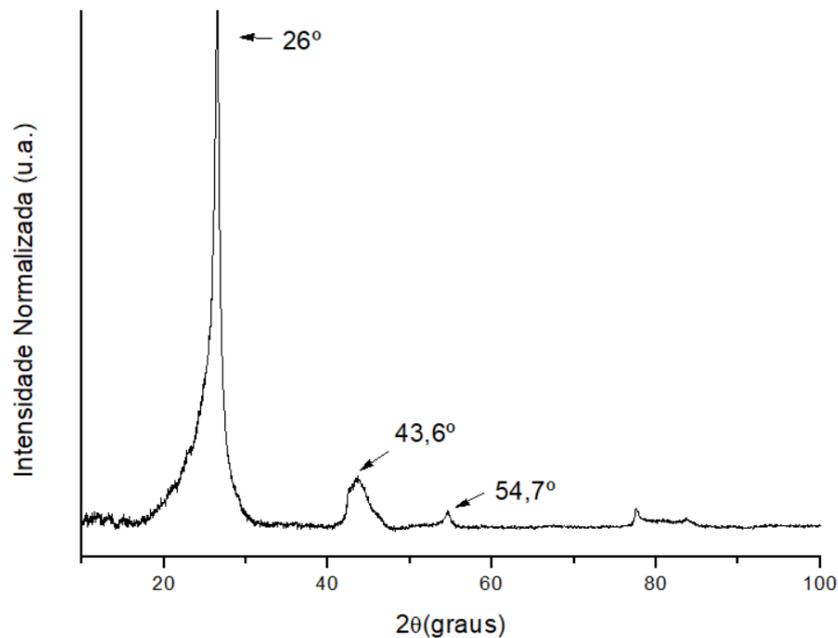
Um segundo pico em  $2\theta = 43,6^\circ$  (Figura 27), associado ao plano (101), reflete a orientação e o alinhamento específicos das camadas de grafeno. Esses picos validam a integridade estrutural e a presença de uma estrutura cristalina ordenada no rGO, o que é essencial para garantir seu desempenho mecânico e térmico como reforço na matriz de PA6. A qualidade mencionada refere-se à pureza estrutural do rGO, ao empilhamento regular das

camadas e à redução eficiente dos grupos oxigenados, que favorecem as propriedades desejadas para compósitos, como resistência à tração e estabilidade térmica [108].

Esses picos e sua intensidade também estão relacionados à redução da quantidade de oxigênio no rGO, característica essencial para melhorar a interação entre o rGO e a matriz de PA6, principalmente por meio de ligações de hidrogênio. Essa interação foi inferida por meio de análises complementares, como FTIR e MEV, e não se limita à Figura 27. As ligações de hidrogênio promovem uma interface robusta, crucial para a transmissão eficiente de tensões mecânicas no compósito [109, 110].

O número de camadas do rGO pode ser estimado utilizando a Equação de Scherrer, que relaciona a largura à meia altura ( $\beta$ ) do pico (002) com o tamanho do cristal. Conforme relatado por [101, 113] o rGO típico apresenta entre 2 e 10 camadas, dependendo das condições de redução. No presente estudo, a análise preliminar indica um empilhamento de aproximadamente 5 a 8 camadas, corroborando dados da literatura e validando a alta qualidade do nanomaterial [102].

A redução do oxigênio no rGO, evidenciada pela intensificação dos picos em  $2\theta=26,48^\circ$  e  $43,6^\circ$ , é essencial para melhorar sua interação com a matriz de PA6, promovendo uma interface robusta. Essas ligações são cruciais para a eficiente transmissão de tensões mecânicas, confirmando a relevância do rGO como reforço em compósitos poliméricos [101, 102, 113]



**Figura 27 - Difratograma de DRX obtido para óxido de grafeno reduzido (rGO).**

### 3.7 Ensaios mecânicos

#### 3.7.1 Ensaio de resistência à tração

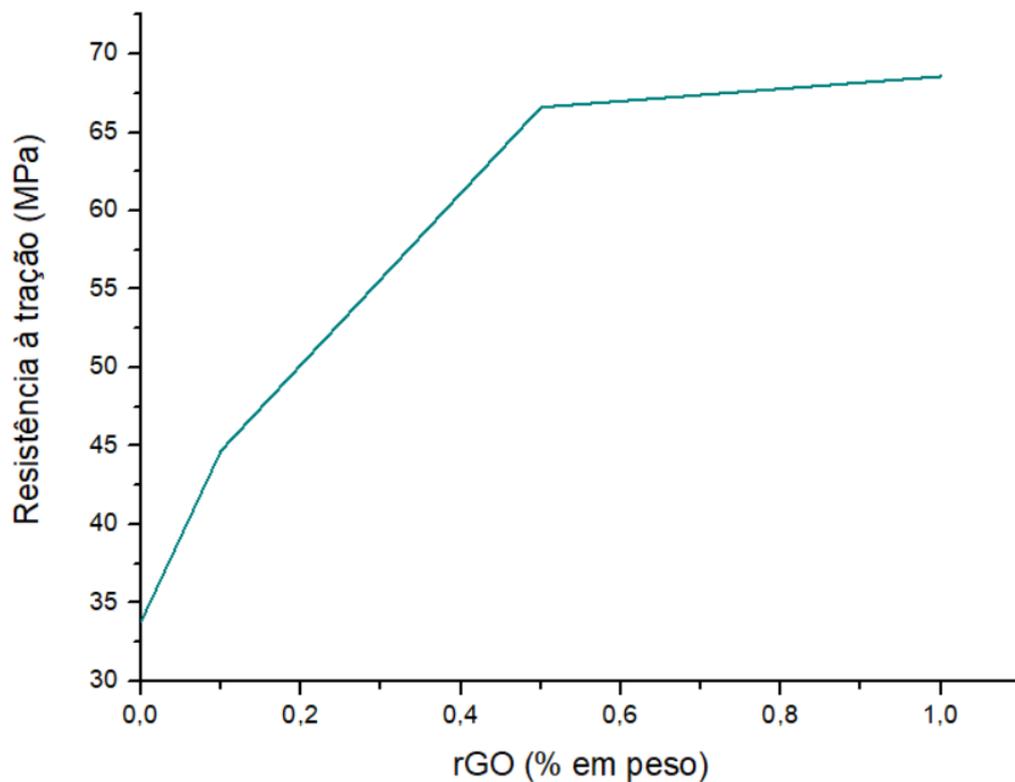
O desempenho mecânico, que se refere à capacidade de um material suportar esforços e deformações sem falhas, foi significativamente aprimorado nos compósitos, conforme demonstrado na Figura 28. A resistência à tração (TS) dos compósitos aumentou à medida que a carga de rGO alcançou 1,0% em fração mássica, atingindo 68,56 MPa — um incremento de 102% em comparação ao PAREc-0. Observou-se um crescimento gradual na resistência do material com o aumento da concentração de rGO, evidenciando o impacto positivo dessa nano carga. Além disso, o módulo de tração, que representa a rigidez do material sob tensão, também apresentou um aumento progressivo, alcançando seu valor máximo com a adição de 1,0 % em fração mássica de rGO [111, 112]. Esses avanços são atribuídos à distribuição homogênea do rGO, à conexão interfacial robusta e à eficiente transmissão de carga proporcionada pelo amino-rGO.

A formação de aglomerados foi verificada por meio de análises morfológicas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Em concentrações de 1% de rGO, as micrografias revelaram regiões específicas de maior densidade, indicando aglomeração de partículas. Esses

aglomerados atuam como pontos de concentração de tensão, reduzindo a eficiência na transmissão de cargas e comprometendo a resistência mecânica do compósito [111].

O aumento da ductilidade do material não é exclusivamente atribuído ao rGO, mas também à alteração na cristalinidade da matriz polimérica. A adição de rGO influencia a nucleação e o crescimento das regiões cristalinas, como evidenciado nos resultados de DSC. A maior cristalinidade contribui para a melhoria da resistência e, simultaneamente, promove maior flexibilidade, permitindo que o compósito suporte deformações antes da ruptura. Assim, o comportamento dúctil é resultado de uma combinação da interação interfacial rGO-matriz e das mudanças na estrutura cristalina do PARec [13].

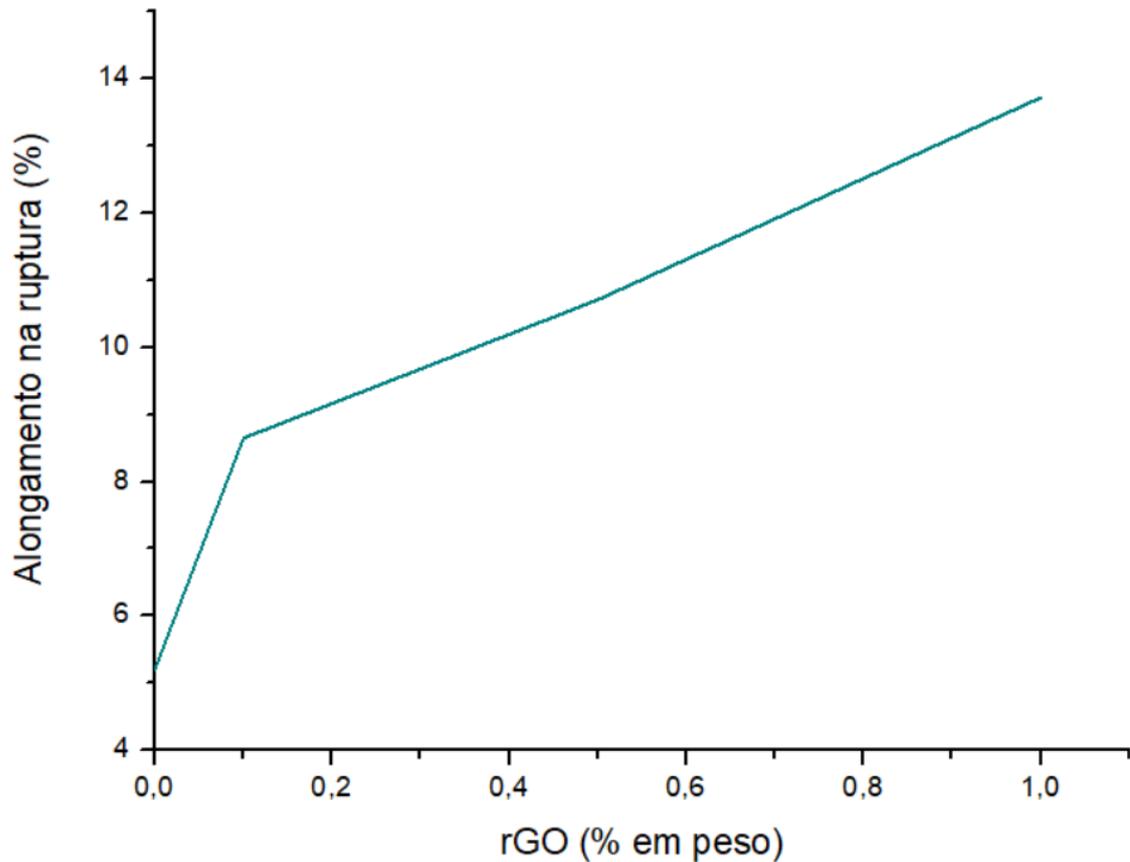
Conexões interfaciais sólidas, formadas pelas interações entre o rGO e a matriz polimérica, desempenham um papel crucial ao desviar a energia destrutiva do PARec para o rGO, impactando diretamente a resistência a forças externas. O rGO rígido funciona como um “ponto de intertravamento físico” [115], proporcionando maior estabilidade ao compósito e ampliando sua aplicabilidade em setores que exigem alta performance mecânica.



**Figura 28 – Gráfico do comportamento da resistência a Tração em função da concentração de rGO de TS dos compostos PAREc em função da concentração de rGO.**

Os comportamentos do alongamento em função da concentração de rGO dos compósitos PAREc/rGO fabricados são apresentados na Figura 29. A inclusão de rGO em PAREc impacta substancialmente o desempenho mecânico dos compósitos. O alongamento na ruptura (AR) aumentou de 5,2% para 13,7% com teores de 1% em fração mássica de rGO. Os valores de AR mostraram um aumento consistente conforme a concentração de rGO aumentou em todos os compósitos. O PAREc puro apresentou um valor de AR de aproximadamente 5,2%, enquanto os compósitos modificados exibiram os seguintes valores de AR: 8,65% com 0,1% em fração mássica de rGO, 10,71% com 0,5% em fração mássica de rGO e 13,72% com 1% em fração

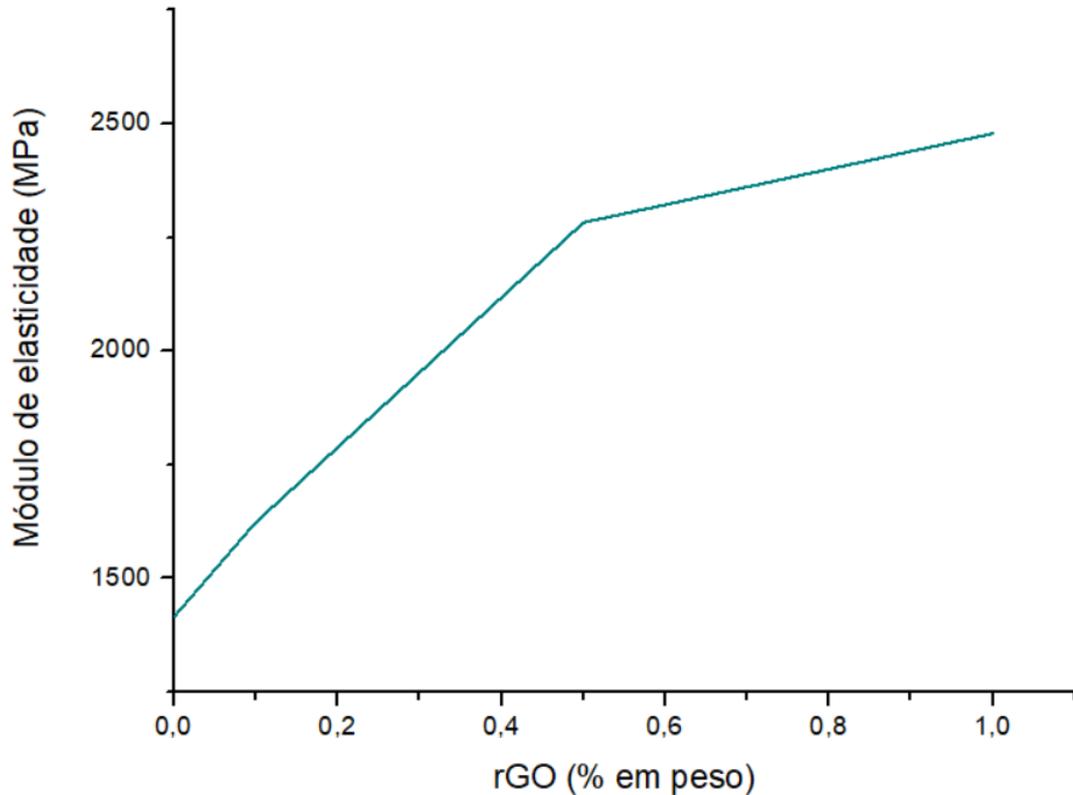
mássica de rGO. Esse aumento no AR, conforme mostrado na Figura 29, ocorre porque as partículas de rGO facilitam a distorção plástica da matriz [115; 116; 117].



**Figura 29 - Gráfico do comportamento do alongamento em função da concentração de rGO AR dos compostos PARec em função da concentração de rGO.**

Na Figura 30, o módulo de elasticidade (ME) é apresentado em função da variação da carga de rGO. A figura ilustra a rigidez relativa dos compósitos PARec/rGO com diferentes teores de rGO. A análise da curva tensão-deformação representativa revela que tanto o módulo de elasticidade quanto a ductilidade aumentaram para todas as concentrações de rGO. Pode-se sugerir que a adição de rGO elevou significativamente a resistência e melhorou a elasticidade do material, alterando o desempenho de um comportamento mais rígido para um comportamento mais dúctil. Os testes de módulo de elasticidade, conforme demonstrado na Figura 30, indicam que a incorporação de 1,0% em fração mássica de rGO nos compósitos

resulta em um aumento de 75% na rigidez, elevando o módulo de elasticidade de 1,416 GPa para 2,479 GPa.

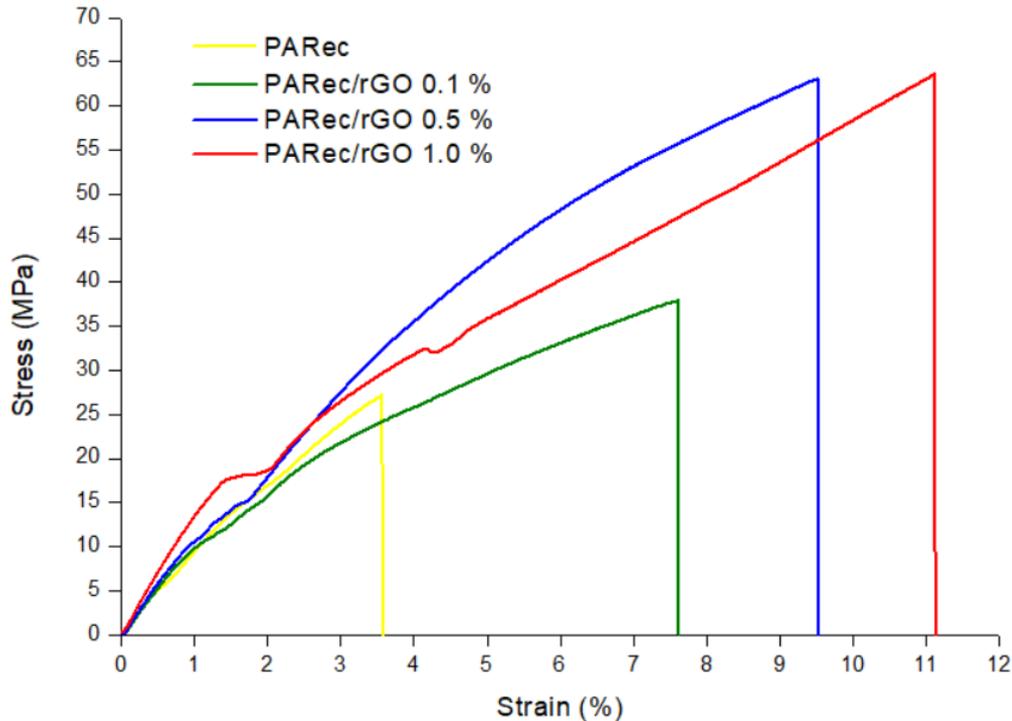


**Figura 30 - Gráfico do comportamento do Módulo de Elasticidade em função da concentração de rGO ME dos compostos PARec em função da concentração de rGO.**

A Figura 31 apresenta as mudanças nas curvas tensão-deformação dos compósitos de PARec e PARec/rGO com diferentes teores de rGO. A resistência à tração (RT) dos compósitos PARec/rGO aumenta gradualmente, seguindo padrões observados anteriormente. A RT máxima para o PARec puro é de 33,82 MPa. Com a adição de 0,1%, 0,5% e 1,0% em fração mássica de rGO, os valores máximos de RT atingem 44,72 MPa, 66,6 MPa e 68,56 MPa, respectivamente, representando aumentos de 32,2%, 96,92% e 102,7% em comparação ao PARec puro. Esses aumentos são atribuídos à distribuição uniforme, à ligação interfacial robusta e à eficiente transmissão de carga proporcionada pelo rGO modificado com grupos amino [118; 119; 120].

Além disso, o alongamento na ruptura (EB) dos compósitos aumenta com a adição de rGO, devido à alta relação área de superfície/volume do rGO e à forte interação interfacial entre o rGO e a matriz de PARec, o que aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas. Os valores

de RT cresceram significativamente com a inclusão de rGO, similarmente aos resultados observados para o módulo elástico. O RT do PAREc puro é de 5,2%, e, após a adição de 0,1%, 0,5% e 1,0% em fração mássica de rGO, os valores de EB aumentaram para 8,65%, 10,71% e 13,72%, respectivamente. A ductilidade também se elevou com a inclusão de rGO, devido à formação de uma interfase química expandida [121; 122; 123]. Da mesma forma, a rigidez e a resistência final dos compósitos também mostraram aumentos significativos.

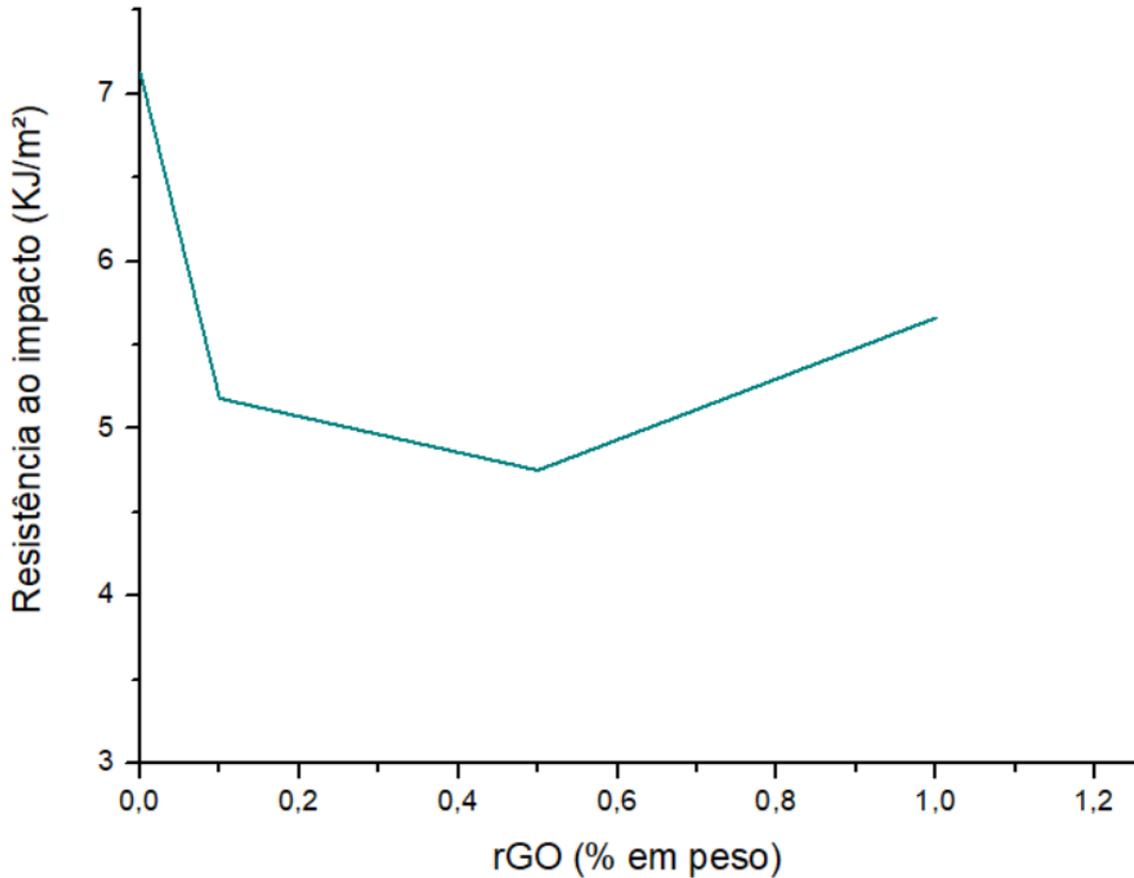


**Figura 31 - Curvas de tensão-deformação dos compósitos PAREc em função da concentração de rGO, para as concentrações de 0 %, 0,1 %, 0,5 % e 1 % de rGO.**

### 3.7.2 Teste de resistência ao impacto

A incorporação de rGO resultou em uma redução significativa nos valores de resistência ao impacto Charpy dos compósitos em comparação ao PAREc puro. A resistência ao impacto (RI) dos compósitos PAREc/rGO diminuiu, conforme ilustrado na Figura 32. O valor máximo de RI do PAREc puro é de 7,13 KJ/m<sup>2</sup>. Com a adição de 0,1%, 0,5% e 1,0% em fração mássica

de rGO, os valores de RI atingem 5,18 KJ/m<sup>2</sup>, 4,75 KJ/m<sup>2</sup> e 5,66 KJ/m<sup>2</sup>, respectivamente, representando uma redução de 27,34%, 33,38% e 20,64% em comparação com o PAREc puro.



**Figura 32 - Gráfico do comportamento da resistência ao impacto dos compósitos PAREc em função da concentração de rGO.**

Diversos fatores podem influenciar a resistência ao impacto dos compósitos, incluindo o desacoplamento, a deformação e a fratura dentro da matriz polimérica e das nanoestruturas presentes. Uma interação insuficiente entre o rGO e a matriz polimérica pode gerar regiões de concentração de tensões, facilitando a propagação de trincas. Por outro lado, uma interação excessivamente forte pode restringir a mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo sua

capacidade de absorver energia durante impactos e tornando o material mais suscetível à fratura súbita [124;125].

### 3.7.3 Análise Estatística da Influência da Adição de rGO no Módulo de Elasticidade da Poliamida Reciclada

#### 3.7.3.1 Valores do Módulo de Elasticidade

Os resultados das médias dos ensaios de tração são apresentados na Tabela 6. Observa-se que nesse resumo estatístico o módulo de elasticidade das amostras aumenta significativamente com a adição de rGO, especialmente nas concentrações de 0,5% e 1,0%.

**Tabela 6 - Resumo Estatístico resultados dos Ensaios de Tração**

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
0	6	8500	1416,66467	25452,99657
0,001	6	9903,4	1650,57467	31876,42122
0,005	6	13505	2250,799	13699,25777
0,01	6	15249	2541,44083	84372,35206

#### 3.7.3.2 Análise de Variância (ANOVA)

A análise ANOVA de um fator foi utilizada para avaliar se as diferenças entre os grupos de concentrações de rGO eram estatisticamente significativas. A Tabela 7 apresenta os resultados da análise ANOVA.

Tabela 7 - Resultados da ANOVA de um fator

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
<b>Entre grupos</b>	4880999,8	3	1626999,93	41,87874304	8,25766E-09	3,098391
<b>Dentro dos grupos</b>	777005,14	20	38850,2569			
<b>Total</b>	5658004,9	23				

Os resultados da ANOVA indicam que há uma diferença altamente significativa entre os grupos, conforme demonstrado pelo valor de  $F = 41,8787$  e valor  $P = 8,25766E-09$ , que é menor que o nível de significância de 5% ( $\alpha = 0,05$ ). Assim, podemos concluir que a adição de

rGO afeta de forma significativa o módulo de elasticidade da poliamida reciclada, conforme sugerido por outros estudos [128; 129].

### 3.7.3.3 Comparação Múltipla de Médias

Para uma análise mais detalhada, foi realizada uma comparação múltipla de médias com base na mínima diferença significativa (L), conforme a equação 6, que foi calculada como 241,40.

$$L = 3 * \sqrt{(MQ_{\text{Ruído}} / n^{\circ} \text{Repetições})} \quad (6)$$

Os resultados dessa comparação indicam o seguinte:

- **0,1% rGO vs 0% rGO:** Diferença de **233,91 < 241,40**

Não há diferença significativa entre esses grupos.

- **0,5% rGO vs 0% rGO:** Diferença de **834,14 > 241,40**

Há uma diferença significativa.

- **1,0% rGO vs 0% rGO:** Diferença de **1124,78 > 241,40**

Há uma diferença significativa.

- **0,5% rGO vs 0,1% rGO:** Diferença de **600,23 > 241,40**

Há uma diferença significativa.

- **1,0% rGO vs 0,1% rGO:** Diferença de **890,87 > 241,40**

Há uma diferença significativa.

- **1,0% rGO vs 0,5% rGO:** Diferença de **290,64 > 241,40**

Há uma diferença significativa.

Esses resultados indicam que, enquanto a adição de 0,1% de rGO não altera significativamente o módulo de elasticidade da PARec, as concentrações de 0,5% e 1,0% promovem um aumento significativo nas propriedades mecânicas. Além disso, o incremento de

1,0% em comparação com 0,5% também é significativo, sugerindo que a concentração ideal de rGO para maximizar o módulo de elasticidade é de 1%.

Os resultados indicam que a adição de rGO à poliamida reciclada influencia diretamente o módulo de elasticidade do material. Concentrações mais altas de rGO (0,5% e 1,0%) provocaram aumentos substanciais na rigidez do compósito, com melhorias de até 79,3% no módulo de elasticidade, quando comparado ao PARec puro. Esses resultados corroboram estudos anteriores que indicam que a presença de nanopartículas de grafeno reduzido (rGO) contribui para uma melhor distribuição de tensões e aumento da resistência à tração em compósitos poliméricos [126; 127].

Além disso, o teste ANOVA mostrou que a variação entre os grupos de diferentes concentrações de rGO é altamente significativa, com um valor-P muito menor que 0,05, reforçando a influência estatística do rGO na melhora do desempenho mecânico.

A adição de rGO à poliamida reciclada demonstrou ter um impacto significativo no módulo de elasticidade do material. Concentrações de 0,5% e 1,0% de rGO resultaram em aumentos estatisticamente significativos nas propriedades mecânicas, com um incremento de até 79,3% em relação ao material sem rGO. No entanto, a adição de 0,1% de rGO não foi suficiente para promover uma mudança significativa no módulo de elasticidade. Esses resultados indicam que o uso de rGO em concentrações mais elevadas pode ser uma estratégia eficaz para otimizar as propriedades mecânicas da poliamida reciclada para aplicações industriais.

Essa análise é consistente com pesquisas anteriores que empregaram ANOVA para avaliar a significância de aditivos em materiais poliméricos [126 – 129], confirmando a eficácia da ferramenta na avaliação de propriedades mecânica.

## 4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

### 4.1 Conclusões

A análise térmica do PA6 reciclado, com e sem rGO, realizada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG/DTG), revelou aumentos nas temperaturas de fusão ( $T_f$ ) e cristalização ( $T_c$ ), demonstrando maior estabilidade térmica do compósito. Essa melhora deve-se à forte interação química entre o rGO e a matriz polimérica, que contribui para a redução da mobilidade molecular e para o fortalecimento da estrutura polimérica.

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) mostrou alterações estruturais na matriz de PA6, evidenciando deslocamentos na banda da amida II, sugerindo interações específicas entre rGO e a poliamida. Essas interações reforçam a coesão da matriz, resultando em propriedades térmicas e químicas aprimoradas.

As técnicas de Difração de Raios-X (XRD) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) confirmaram a integridade estrutural do rGO e sua boa dispersão na matriz de PA6, especialmente nas concentrações de 0,5% e 1%. A presença de rGO impactou positivamente o módulo de elasticidade e a resistência à tração, com incremento de até 79%, reforçando a capacidade do compósito de suportar tensões.

Comparando-se aos dados da literatura, como os de Damacena et al. (2023), os resultados deste estudo corroboram que o rGO atua como um dos melhores reforços para polímeros, aumentando a rigidez e a resistência mecânica. No entanto, observou-se uma diminuição na resistência ao impacto, o que indica que a rigidez adicional compromete a capacidade do material de absorver energia em situações de impacto.

Esses resultados ressaltam o potencial do PA6 reciclado reforçado com rGO, especialmente para aplicações que demandam materiais leves e rígidos, como na indústria automotiva e eletrônica. Para avanços futuros, sugere-se explorar concentrações de rGO

superiores a 1% e investigar métodos para melhorar a resistência ao impacto sem comprometer a rigidez.

Em síntese, a incorporação de rGO em resíduos poliméricos da indústria têxtil representa uma estratégia sustentável e eficiente, alinhando-se aos princípios da economia circular e oferecendo soluções inovadoras para a engenharia de materiais.

## 4.2 Sugestões de trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos e nas análises realizadas, sugerem-se os seguintes estudos complementares:

- Estudo da interação entre rGO e outros aditivos: Além do rGO, a incorporação de outros nanomateriais, como nanotubos de carbono ou nanopartículas de sílica, pode ser explorada para avaliar se combinações de aditivos podem resultar em compósitos com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas ainda mais equilibradas e otimizadas.
- Análise de desempenho em condições extremas: Seria relevante conduzir estudos que avaliem o comportamento dos compósitos PAREc/rGO em condições de operação mais severas, como altas temperaturas, exposição a radiação UV e ambientes com alta umidade, para investigar a durabilidade e resistência a longo prazo.
- Melhoria da resistência ao impacto: A resistência ao impacto foi um ponto de fraqueza identificado neste estudo. Sugerem-se trabalhos futuros para investigar modificações na interface entre o rGO e a matriz polimérica, como a funcionalização do rGO, visando aumentar a flexibilidade do material e melhorar suas propriedades de resistência ao impacto. A funcionalização do rGO envolve a introdução de grupos funcionais na superfície do material, aumentando sua compatibilidade e interação com a matriz polimérica. Embora o presente trabalho não tenha explorado essa modificação, estudos futuros poderiam investigar se a funcionalização com grupos como amina, carboxila ou epóxi melhora ainda mais as propriedades mecânicas e térmicas do compósito PAREc/rGO.
- Avaliação da reciclabilidade e impacto ambiental dos compósitos: Considerando o foco na sustentabilidade, seria interessante avaliar a reciclabilidade dos

compósitos PARec/rGO e o impacto ambiental de sua produção em larga escala, investigando tanto a viabilidade econômica quanto os benefícios ambientais em comparação com polímeros não modificados. Avaliar a reciclabilidade é essencial para entender o ciclo de vida dos compósitos e sua viabilidade econômica e ambiental. Normas como a ISO 15270 e ASTM D7209 podem ser usadas como base para analisar a reciclabilidade de compósitos poliméricos. Além disso, seria relevante comparar a reciclabilidade dos compósitos PARec/rGO com outros compósitos de poliamida reforçados com cargas convencionais, como fibra de vidro ou nanotubos de carbono.

- Aplicações industriais e estudo de custos-benefícios: Estudos aplicados que testem esses compósitos em contextos industriais específicos, como na fabricação de peças automotivas ou aeroespaciais, poderiam validar a viabilidade de uso desses materiais em larga escala, levando em consideração a relação custo-benefício e o desempenho nas condições reais de operação. Para validar o uso dos compósitos PARec/rGO em aplicações industriais, testes padronizados específicos seriam necessários. No setor automotivo, poderiam ser realizadas análises de resistência ao impacto (ISO 6603-2), propriedades de resistência ao calor (ISO 75-2) e comportamento sob fadiga (ASTM D7774). No setor aeroespacial, testes de resistência à vibração (ASTM E1823) e compatibilidade com ambientes extremos (altas temperaturas e baixa pressão) seriam pertinentes. A validação em peças de maior escala também poderia envolver análises de desempenho em estruturas reais ou protótipos.

Essas sugestões buscam expandir o conhecimento sobre o uso de rGO em compósitos poliméricos e contribuir para o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis com melhor desempenho mecânico e térmico.

## REFERÊNCIAS

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÕES. Apresenta dados da indústria têxtil e de confecções no Brasil. 2023. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 06 mar. 2024
- [2] YANG, H. H. Polyamide fibers. In: LEWIN M, editor. Handbook of Fiber Chemistry, 3 Ed., Boca Raton: Taylor & Francis, p. 31-138. 2007.
- [3] MAKHLOUF, C. et al. The improvement in dyeing properties of modified polyamide 6.6 microfibers with a cationic dye. International journal of applied research on textile, v. 3, p. 44-57, 2015.
- [4] MARCONE, G. P. S.. Nanotecnologia e nanociência: aspectos gerais, aplicações e perspectivas no contexto do brasil. Perspectivas da Ciência e Tecnologia, v.7, n. 2, 2016.
- [5] BOTELHO, K.T. Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização In Situ para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Poliestireno. 2006. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil. 2006.
- [6] CHAWLA, K.K. Composite Materials. Science and Engineering, 3. ed., New York, Springer-Verlag. 2013.
- [7] ESTEVES, A.C.C. BARROS-TIMMONS, A., TRINDADE, T. “Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos”. Química Nova. v. 27, p. 798-806. 2004.
- [8] MARKARIAN, J. “Automotive and Packaging Offer Growth Opportunities for Nanocomposites”, Plastics Additives & Compounding, November/December, p. 18-21. 2005.
- [9] DA MOTA, Rafael Oliveira et al. Avanços recentes na utilização do Grafeno como aditivo em polímeros. Brazilian Journal of Development, v. 7, n. 3, p. 32743-32752, 2021.
- [10] BELLUCCI, Felipe; VASQUEZ, Henrique; CONTI, Júlia. Panorama Tecnológico Grafeno. 2021.
- [11] MORALES-ZAMUDIO et al. Structure and Mechanical Properties of Graphene Oxide-Reinforced Polycarbonate. Materials Chemistry and Physics. 2020.
- [12] GAO, X.; et al. Facile Fabrication of PA66/GO/MWNTs-COOH Nanocomposites and Their Fibers. Fibers. 2019.
- [13] DAMACENA, Luiz Henrique Cavalcante et al. High-performance hierarchical composites based on polyamide 6, carbon fiber and graphene oxide. Polymer Composites, v. 44, n. 6, p. 3387-3400, 2023.

- [14] JOHN, M. J. et al. Review on flammability of biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 111, p. 149-182, 2014.
- [15] ATLAS DO PLÁSTICO. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Boll, 2020, Primeira Edição p. 16. Disponível em: < <https://br.boell.org/sites/default/files/2020-11/Atlas%20do%20PI%C3%A1stico%20-%20vers%C3%A3o%20digital%20-%2030%20de%20novembro%20de%202020.pdf> >. Acesso em: 22 abr. 2024.
- [16] PAYANDEHPEYMAN, J.; MAZAHERI, M.; KHAMEHCHI, M. Prediction of electrical conductivity of polymer-graphene nanocomposites. *Composites Communications*, v. 21, p. 100364. 2020.
- [17] ARRAKHIZ, F. Z. et al. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Materials and Design*, v. 35, p. 318-322. 2012.
- [18] RETO, M. A. S. Compósitos: Mercado local precisa desenvolver aplicações – Compósitos. 2022. Disponível em: < <https://almaco.org.br/2022/04/27/consumo-de-compositos-cresceu-178-em-2021/#:~:text=Para%202022%2C%20a%20expectativa%20da,de%20aplica%C3%A7%C3%B5es%20tradicionais%20ou%20novas.>> >. Acesso em: 22 abr. 2024.
- [19] SEPET, Harun; AYDEMIR, Bulent; TARAKCIOGLU, Necmettin. Evaluation of mechanical and thermal properties and creep behavior of micro-and nano-CaCO<sub>3</sub> particle-filled HDPE nano-and microcomposites produced in large scale. *Polymer Bulletin*, v. 77, n. 7, p. 3677-3695, 2020.
- [20] BENADUCCI, D.; BRANCIFORTI, M. C. Estudo da estabilidade térmica e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanofibras de celulose. *Revista Matéria*, v. 21, p. 898-905, 2016.
- [21] DA RÓZ A. L., N. et al. Nanoestruturas – Princípios e aplicações. São Paulo: GEN LTC, 2014.
- [22] LOBO N. R; LIMEIRA E. T. N P.; MARQUES R. N. Fundamentos da tecnologia têxtil: Da concepção da fibra ao processo de estamparia. São Paulo: Ed. Érica, 2014.
- [23] U. FAHEEM. Introductory Chapter: Textile Manufacturing Processes. London: IntechOpen, 2019.
- [24] Ahmed, N. S. E; El-Shishtawy, R. M. The use of new technologies in coloration of textile fibers. *Journal of Materials Science*, 2010.
- [25] COOK, J. G. Polyamide fibres. in: \_\_\_\_\_. *Handbook of Textile Fibres*, v. 2: Man-Made Fibres, 5. ed., England: Woodhead Publishing Limited, 2001.
- [26] SALEM, V. Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias. São Paulo: Blucher. p. 297. 2010.

- [27] CAPUTO, F. et al. Thermo-Mechanical Investigation on an Automotive Engine Encapsulation System Made of Fiberglass Reinforced Polyamide PA6 GF30 Material. *Macromolecular Symposia*, v. 389, p. 1900100, 2020.
- [28] KAUSAR, A. Advances in carbon fiber reinforced polyamide-based composite materials. *Advances in Materials Science*, v. 19, n. 4, p. 67-82, 2019.
- [29] CHEN, T. et al. Melt-spinning of carboxylated MWNTs reinforced polyamide 6 fibers with solid mixing nanocomposites. *Polym. Compos.* v. 39, p. 4298–4309, 2018.
- [30] RUSSO, P. et al. Thermal and quasi-static mechanical characterization of polyamide 6-graphene nanoplatelets composites. *Nanomaterials*, v. 11, n. 6, p. 1454, 2021.
- [31] FREIRE, F. S.; MELO, M. C. P.; ALCOUFFE, A. O confronto fibras químicas x algodão na indústria têxtil brasileira. *RECITEC*, v. 1, n. 1, p. 102-132, 1997.
- [32] BUNSELL, A. R. Introduction to the science of fibers. In: *Handbook of properties of textile and technical fibres*. Woodhead Publishing, p. 1-20, 2018.
- [33] BEGUM, M. et al. Study of Hydrophilic Modification for Polyamide 6, 6 and its Characterization. In: *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd, p. 331-337, 2016
- [34] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE NÃO TECIDOS E TECIDOS TÉCNICOS - Classificação dos têxteis técnicos. 2021. Disponível em: <<https://www.abint.org.br/texteis-tecnicos/classificacao>> . Acesso em: 22 de abr. 2024.
- [35] VASCONCELOS, F. B. Influência dos parâmetros de regulagem de máquinas nas características físicas de malhas de poliamida/elastano. 2012. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, Brasil. 2012.
- [36] MUKHOPADHYAY, S. Microfibres – an overview. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v. 27, p. 307-314, 2002.
- [37] BURKINSHAW, S. M.; SON, Y. The dyeing of supermicrofibre nylon with acid and vat dyes. *Dyes and Pigments*, v. 87, p. 132-138, 2010.
- [38] OZMEN, S. C.; OZKOC, G.; SERHATLI, E.. Thermal, mechanical and physical properties of chain extended recycled polyamide 6 via reactive extrusion: Effect of chain extender types. *Polymer Degradation and Stability*, v. 162, p. 76-84, 2019.
- [39] VIDAKIS, N. et al. Sustainable additive manufacturing: Mechanical response of polyamide 12 over multiple recycling processes. *Materials*, v. 14, n. 2, p. 466, 2021.
- [40] FERNANDES, Roger; SANTO, Ana Maria E. Comportamento das propriedades físicas da poliamida 6.6 (nylon 6.6) após a reciclagem. XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 2008.

- [41] CURRA, R. P. Influência da utilização de poliamida 6 reciclada em misturas com poliamida virgem nas propriedades de peças de engenharia 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. 2018.
- [42] INSTITUTO BRASILEIRO DE DEFESA DA NATUREZA. Apresenta sobre economia circular. - Disponível em: <<https://ibdn.org.br/poliverde-poliamida-sustentavel-e-economia-circular-na-confeccao-de-roupas/>>. Acesso em: 23 de abr. 2024.
- [43] ROMERO, L. L. et al. Fibras artificiais e sintéticas. BNDES, Relato Setorial, Rio de Janeiro, 1995.
- [44] VILAR, Walter Dias. Química e tecnologia dos poliuretanos. Vilar consultoria, 1998.
- [45] WU, Q. et al. Mechanical properties of nanomaterials: A review. *Nanotechnology Reviews*, v. 9, n. 1, p. 259-273, 2020.
- [46] ARUNA, P.; JOSEPH, C. M. Optical and photosensing properties of gold nanoparticles doped poly (3-hexylthiophene-2, 5-diy1) thin films. *Materials Letters*, v. 295, p. 129726, 2021.
- [47] DE ALMEIDA, Edvaldo Nilo. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial como entidade do Sistema “S” e imunidade tributária constitucional. *Revista Tributária e de Finanças Públicas*, v. 143, p. 95-112, 2020.
- [48] ESMAEILI, Abdollah. Applications of Nanotechnology in Oil and Gas Industry. In: 2022-Sustainable Industrial Processing Summit. Flogen Star Outreach, 2022. p. 215-226
- [49] LAU, H. C.; YU, M.; NGUYEN, Q. P. Nanotechnology for Oilfield Applications: Challenges and Impact. v. 157. p. 1160-1169. 2017.
- [50] SCHODEK, D. L.; FERREIRA, P.; ASHBY, M. F. Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects. Butterworth-Heinemann, 2009.
- [51] RAJI, M. et al. Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives. Amsterdam: Elsevier, 2019.
- [52] NOVOSELOV, K. S. GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, p. 666–669, 2004.
- [53] YOUSEFI, N. et al. Highly aligned, ultralarge-size reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposites: Mechanical properties and moisture permeability. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 49, p. 42–50, 2013.
- [54] FAN, X. et al. Microcellular epoxy/graphene nanocomposites with outstanding electromagnetic interference shielding and mechanical performance by overcoming nanofiller loading/dispersion dichotomy. *Composites Science and Technology*, v. 215, p. 109000, 2021.
- [55] HASS, J.; DE HEER, W. A.; CONRAD, E. H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 32, p. 323202, 2008.

- [56] DE FAZIO, Domenico et al. Grafeno de alta mobilidade transferido por via úmida cultivado por deposição química de vapor. *ACS nano*, v. 13, n. 8, p. 8926-8935, 2019.
- [57] SANTAMARÍA-JUÁREZ, G. et al. Safer modified Hummers' method for the synthesis of graphene oxide with high quality and high yield. *Materials Research Express*, v. 6, n. 12, p. 125631, 2020.
- [58] OBODO, R. M. et al. Performance evaluation of graphene oxide based Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ GO, MnO<sub>2</sub>@ GO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>@ GO electrodes for supercapacitors. *Electroanalysis*, v. 32, n. 12, p. 2786-2794, 2020.
- [59] MORALES-NARVÁEZ, E.; MERKOÇI, A.. Graphene oxide as an optical biosensing platform: a progress report. *Advanced materials*, v. 31, n. 6, p. 1805043, 2019.
- [60] WU, W. et al. Recent development of graphene oxide based forward osmosis membrane for water treatment: A critical review. *Desalination*, v. 491, p. 114452, 2020.
- [61] SUN, B. et al. Synthesis of Wafer-Scale Graphene with Chemical Vapor Deposition for Electronic Device Applications. *Adv. Mater. Technol.* v. 6, p. 2000744, 2021.
- [62] SUN, X. et al. Recent progress in graphene/polymer nanocomposites. *Advanced Materials*, v. 33, n. 6, p. 2001105, 2021.
- [63] CUI, Y.; KUNDALWAL, S. I.; KUMAR, S. Gas Barrier Performance of Graphene/Polymer Nanocomposites. 2015.
- [64] BELLENGER, V.; TCHARKHTCHI, A.; CASTAING, P. Thermal and mechanical fatigue of a PA66/glass fibers composite material. *Int. J. Fatigue*, v. 28, p. 1348–1352, 2006.
- [65] VIJAYARAGHAVAN, V.; ZHANG, L. Tensile and interfacial loading characteristics of boron Nitride-Carbon nanosheet reinforced polymer nanocomposites. *Polymers*. v. 11, p. 1075, 2019.
- [66] WANG, T. et al. Top-down synthesis of graphene nanoribbons using different sources of carbon nanotubes. *Carbon*, v. 158, p. 615-623, 2020.
- [67] YU, W. et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC advances*, v. 10, n. 26, p. 15328-15345, 2020.
- [68] LAWAL, A. T. Recent progress in graphene based polymer nanocomposites. *Cogent Chemistry*, v. 6, n. 1, p. 1833476, 2020.
- [69] WU, C.K.; WANG, G.J.; DAI, J.F. Controlled functionalization of graphene oxide through surface modification with acetone. *J. Mater. Sci.* v. 48, p. 3436–3442. 2013.
- [70] KINLOCH, I.A. et al. Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. *Science* v. 362, p. 547–553, 2018.

- [71] ZHANG, J. et al. Poliamida 66 e compósitos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com funcionalidade amino e suas fibras de fusão. *Journal of Materials Science*, v. 54, n. 16, p 11056-11068, 2019.
- [72] WANG, Z.M. et al. Preparation and properties of melt-blended carboxyl multi-walled carbon nanotubes/PA66 composite fibers. *Acta Mater. Compos.* v. 8, p. 16–21, 2011.
- [73] MAHMOOD, N. et al. Polyamide-6-based composites reinforced with pristine or functionalized multi-walled carbon nanotubes produced using melt extrusion technique. *J. Compos.* v. 48, p. 1197–1207, 2014.
- [74] TIAN, C. et al. Melt-spinning of carboxylated MWNTs-reinforced polyamide 6 fibers with solid mixing nanocomposites. *Polymer Composites*, v. 39, n. 12, p. 4298-4309, 2018.
- [75] ZHANG, J. et al. Polyamide 66 and amino-functionalized multi-walled carbon nanotube composites and their melt-spun fibers. *Journal of Materials Science*, v. 54, n. 16, p. 11056-11068, 2019.
- [76] ZHANG, X.X. et al. Poly (adipic acid-hexamethylene diamine)-functionalized multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *J. Mater. Sci.* v. 46, p. 923–930, 2011.
- [77] SOUZA, M. R. Blenda de Poli(tereftalato de etileno) com polietileno de baixa densidade. 2007. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica da universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, Brasil. 2007.
- [78] KOHAN, M. I. – Nylon Plastic Handbook. New York: Hanser/Gardner Publication, 1995.
- [79] CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. ed. 10. Rio de Janeiro: LTC, 2020.
- [80] CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2002.
- [81] KIZILTAS, A. et al. Dynamic mechanical behavior and thermal properties of microcrystalline cellulose (MCC)-filled nylon 6 composites. *Thermochimica Acta*, v.519, p. 38-43, 2011.
- [82] NAKHAEI, M. et al. Experimental study of microstructure, thermal and mechanical properties of PA6/NBR nanocomposites reinforced with graphene nanoparticle. *Journal of Science and Technology of Composites*, v. 6, n. 3, p. 419-426, 2019.
- [83] CHEN, TIAN ET AL. “Properties and Fabrication of PA66/Surface-Modified Multi-Walled Nanotubes Composite Fibers by Ball Milling and Melt-Spinning.” *Polymers* v. 10, p. 547. 2018.
- [84] GAO, X. et al. Facile Fabrication of PA66/GO/MWNTs-COOH Nanocomposites and Their Fibers. *Fibers*. 2019.

- [85] SABET, Mazyar; HOSSEINI, Seyednooroldin. The effect of graphene oxide inclusion on the mechanical, thermal properties of polyamide 6. *Fibers and Polymers*, v. 22, n. 11, p. 3082-3094, 2021.
- [86] HUMMERS WS JR, OFFEMAN RE. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc.* v. 80, p.1339-1339. 1958.
- [87] HERNÁNDEZ, Carla Navarro et al. Aqueous UV–VIS spectroelectrochemical study of the voltammetric reduction of graphene oxide on screen-printed carbon electrodes. *Electrochemistry Communications*, v. 64, p. 65-68, 2016.
- [88] BENADUCCI, Daiane. Nanocompósitos de poliamida 6, 6 reciclada reforçados com nanofibras de celulose para aplicação em peças automotivas. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [89] DE OLIVEIRA, Marcelo FL; OLIVEIRA, Márcia G. de; LEITE, Márcia CAM. Nanocomposites of polyamide 6 and organoclay: crystallinity and study of mechanical properties. *Polímeros*, v. 21, p. 78-82, 2011.
- [90] SABET, Mazyar; SOLEIMANI, Hassan. The influence of reduced graphene oxide on the polyamide 6 nanocomposite characteristics. *Polymers and Polymer Composites*, v. 30, p. 09673911221104488, 2022.
- [91] DUAN, Xiaochao et al. In-situ polymerization of high-molecular weight nylon 66 modified clay nanocomposites with low apparent viscosity. *Polymers*, v. 11, n. 3, p. 510, 2019.
- [92] ENLOW, Elizabeth M. et al. Discrimination of nylon polymers using attenuated total reflection mid-infrared spectra and multivariate statistical techniques. *Applied Spectroscopy*, v. 59, n. 8, p. 986-992, 2005.
- [93] PAVIA, Donald L. et al. *Introduction to spectroscopy*. 2015.
- [94] GUILLÉN, J. A. Identification methods of different polyamide fibers. *Intexter Bulletin of the Textile Research and Industrial Cooperation Institute*, v. 20, p. 11-21, 1964.
- [95] LUNA, Carlos Bruno Barreto; DA SILVA, Divânia Ferreira; ARAÚJO, Edcleide Maria. Study of the behavior of polyamide 6 blends/drunk residue from the footwear industry. *Univap Magazine*, v. 36, p. 98-110, 2015.
- [96] KRYLOVA, V.; DUKŠTIENĖ, N. The structure of PA-Se-S-Cd composite materials probed with FTIR spectroscopy. *Applied Surface Science*, v. 470, p. 462-471, 2019.
- [97] LUNA, Carlos Bruno Barreto et al. Reactive processing of PA6/EPDM-MA blends as modifier for application and development of high-performance polypropylene. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, v. 27, n. 4, p. 736-756, 2021.
- [98] MELO, Caio Cesar Nogueira et al. Nanocompósito polimérico de POLIAMIDA 6 reforçado com óxido de GRAFENO: PROCESSAMENTO via mistura em solução. *Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade*, v. 3, n. 1, p. 33-39, 2017.

- [99] DUAN, Xiaochao et al. In-situ polymerization of high-molecular weight nylon 66 modified clay nanocomposites with low apparent viscosity. *Polymers*, v. 11, n. 3, p. 510, 2019.
- [100] SOARES, Caio Paiva Pousa; BAPTISTA, Rodrigo de Lacerda; CESAR, Deborah Vargas. Solvothermal reduction of graphite oxide using alcohols. *Materials Research*, v. 21, n. 1, p. e20170726, 2017.
- [100] EIGLER, Siegfried; HIRSCH, Andreas. Chemistry with graphene and graphene oxide—challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 30, p. 7720-7738, 2014.
- [101] POPOVA, A. N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke and Chemistry*, v. 60, p. 361-365, 2017.
- [102] FARIA, Gessica Seara et al. Production and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide with different oxidation times. *MATERIA-RIO DE JANEIRO*, v. 22, 2018.
- [103] XU, Lanshu et al. Síntese e caracterização de eletrodos de filme de carbono ativado/óxido de grafeno reduzido autônomos para supercapacitores flexíveis. *RSC advances*, v. 7, n. 71, p. 45066-45074, 2017.
- [104] ALMEIDA, Erica Cristina; SANTOS, Renan Neres; EDWARDS, Elilton Rodrigues. Síntese e caracterização de óxido de grafeno para uso em capacitor eletroquímico. *Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação*, v. 7, n. 7, p. 30-42, 2021.
- [105] SANTANA, Julyana Galvão. Processamento e caracterização de filmes flexíveis de nanocompósitos de EVOH/GO tratados por radiação ionizante. 2019. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [106] RODRIGUES, Aron Seixas Terra. Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores à base de níquel e platina suportados em óxido de grafeno reduzido na oxidação do tolueno. 2019.
- [107] FARIA, Géssica Seara et al. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, 2018.
- [108] ALVARENGA, Augusto D. et al. Effect of static electricity and thickness of solution blow spun polyamide 6/AgNP nanofibrous membrane on nanoparticle filtration and microbiological activity. *Applied Surface Science*, v. 652, p. 159215, 2024.
- [109] SILVESTRI, Daniele et al. Production of electrospun nanofibers based on graphene oxide/gum Arabic. *International journal of biological macromolecules*, v. 124, p. 396-402, 2019.
- [110] WANG, Yu-Zhou et al. Green fabrication of functionalized graphene via one-step method and its reinforcement for polyamide 66 fibers. *Materials Chemistry and Physics*, v. 240, p. 122288, 2020.
- [111] ZHAO, Xiaoran et al. Enhancement of interlaminar fracture toughness in textile-reinforced epoxy composites with polyamide 6/graphene oxide interlaminar toughening tackifier. *Composites Science and Technology*, v. 191, p. 108094, 2020.

- [112] ZHU, Yanwu et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.
- [113] REN, Yanjuan et al. Enhanced thermal conductivity in polyamide 6 composites based on the compatibilization effect of polyether-grafted graphene. *Composites Science and Technology*, v. 199, p. 108340, 2020.
- [114] SABET, Maziyar; SOLEIMAN, Hassan. Graphene impact on thermal characteristics of LDPE. *Polymer Science, Series A*, v. 61, p. 922-930, 2019.
- [115] WANG, Yu-Sheng et al. Integration of tailored reduced graphene oxide nanosheets and electrospun polyamide-66 nanofabrics for a flexible supercapacitor with high-volume-and high-area-specific capacitance. *Carbon*, v. 73, p. 87-98, 2014.
- [116] CAI, Ziqing et al. Reinforcing polyamide 1212 with graphene oxide via a two-step melt compounding process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 69, p. 115-123, 2015.
- [117] LI, Xuheng et al. Propriedades termocondutoras e antigotejamento aprimoradas de compósitos de poliamida por estruturas de grafeno 3D com baixo teor de enchimento. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 88, p. 305-314, 2016.
- [118] SABET, Maziyar; SOLEIMANI, Hassan; HOSSEINI, Seyednooroldin. Graphene impact of the LDPE characteristics. *Polymer Bulletin*, v. 77, n. 1, p. 459-474, 2020.
- [119] HWANG, Sang-Ha et al. Effects of process parameters and surface treatments of graphene nanoplatelets on the crystallinity and thermomechanical properties of polyamide 6 composite fibers. *Composites Part B: Engineering*, v. 100, p. 220-227, 2016.
- [120] MA, Meng et al, 2017. Preparation of highly conductive composites with segregated structure based on polyamide-6 and reduced graphene oxide. *Materials Letters*. 190, 71-74.
- [121] WEI, Pingfu; CUI, Shaoying; BAI, Shibing. In situ exfoliation of graphite in solid phase for fabrication of graphene/polyamide-6 composites. *Composites Science and Technology*, v. 153, p. 151-159, 2017.
- [122] SABET, Maziyar; SOLEIMANI, Hassan. Influence of graphene oxide on the mechanical, thermal and roughness of polyethersulphone. *Bulletin of Materials Science*, v. 45, n. 1, p. 42, 2022.
- [123] ASHORI, Alireza; MENBARI, Saman; BAHRAMI, Reza. Mechanical and thermo-mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites using exfoliated graphene nanoplatelets coating. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 38, p. 37-42, 2016.
- [124] DAMACENA, Luiz Henrique Cavalcante et al. High-performance hierarchical composites based on polyamide 6, carbon fiber and graphene oxide. *Polymer Composites*, v. 44, n. 6, p. 3387-3400, 2023.

[125] GHOSH, Modhupa; SHETTY, Shilpa. Effect of addition of graphene and carbon nanotubes on flexural strength of polymethylmethacrylate-a comparative in-vitro study. *J Evol Med Dent Sci*, v. 9, p. 1494-9, 2020.

[126] SOUZA, Alana Pinto Carôso. Síntese e caracterização de scaffolds porosos e membranas de Quitosana-Xantana associados a nanocompósitos de Hidroxiapatita-Óxido de Grafeno para regeneração tecidual. 2022. Tese de Doutorado. [sn].

[127] QUEIROZ, Diogo Pontes de et al. Compósito de matriz polimérica com resíduos industriais reforçado com fibras de aço. 2019.

[128] BORGES, D. R. Influência do uso de fibras de bambu (*bambusa vulgaris*) tratadas quimicamente em compósitos de polímero termofixo carregadas com resíduo da indústria do beneficiamento de minério de cobre. 2018. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ), Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém.