

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

PHILIFE AUGUSTO POCIDONIO SILVA

NANOCOMPÓSITO DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM GRAFENO

BELO HORIZONTE

2016

PHILIFE AUGUSTO POCIDONIO SILVA

NANOCOMPÓSITO DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM GRAFENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr Marcello Rosa Dumont

BELO HORIZONTE

2016

PHILIFE AUGUSTO POCIDONIO SILVA

NANOCOMPÓSITO DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM GRAFENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Aprovado em

BANCA EXAMINADORA

Prof Dr. Marcello Dumont

Prof.^a Dr.^a Aline Bruna da Silva

Dra. Milvia Oliveira dos Reis

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, avó e a minha namorada pelo amor, carinho e suporte incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Marcello Dumont pelo seu exemplo, dedicação no desenvolvimento de uma ciência melhor e mais aplicada.

Agradeço ao Filipe Lauro Dias, Fiat Chrysler Automobiles, Betim MG, por todo suporte e prestatividade e ao Vinicius Gomide do CTNANOTUBOS pelo apoio na obtenção de grafeno.

Agradeço a Borealis pelas amostras cedidas.

Agradeço a Laryssa por toda compreensão e companherismo em todas as horas.

Agradeço meus pais Amauri Silva, Rosângela e avó Maria, os criadores e geradores de qualquer oportunidade e caminho em minha vida.

Agradeço ao meu amigo Pedro e demais amigos pelas horas de estudo e alegria.

Aos funcionários do DEMAT, pelo profissionalismo e dedicação a suas funções.

A todos quantos contribuíram para que este trabalho fosse possível, o meu muito obrigado!

RESUMO

Foi desenvolvido nesse trabalho um nanocompósito cuja matriz é de polipropileno e a nanocarga de óxido de grafeno, funcionalizado a fim de se destinar tal material à indústria automobilística. Foi realizado um estudo comparativo do nanocompósito obtido com polipropileno puro e com dois materiais poliméricos, sendo esses o polipropileno puro e o polipropileno com talco. O estudo consistiu na fabricação de corpos de prova dos materiais comparativos em relação a uma mistura obtida de nanocompósito observando as mudanças nas propriedades térmicas, mecânicas, químicas, diferenças de cristalinidade. Para isso foram realizados ensaios de tração entre os corpos de prova comparando as propriedades mecânicas dos mesmos, além de ensaios de microscopia eletrônica de varredura para verificar a morfologia dos materiais. Realizou-se ensaios térmicos que permitiram diferenciar aspectos de degradação, processabilidade, e estabilidade térmica de cada um. O ensaio de infravermelho ajudou a identificar grupos químicos característicos de cada material. Foi possível sintetizar o nanocompósito bem como a nanocarga de grafeno utilizada no nanocompósito e compará-los mostrando algumas potencialidades desse material.

PALAVRAS – CHAVE:

Nanotecnologia, nanocompósitos, óxido de Grafeno esfoliado, Polipropileno

ABSTRACT

A nanocomposite for the polypropylene matrix and a nanofilm of exfoliated and functionalized graphene oxide were developed in order to assign material to the automobile industry. A comparative study of the nanocomposite obtained with two polymeric materials was carried out, these being pure polypropylene and a polypropylene loaded with 10% talc by weight in the matrix. The study consisted in the manufacture of test specimens of comparative materials in a mixture of nanocomposites obtained by observing how changes in the thermal, mechanical, chemical, crystal emissions. For this, the tensile tests between the test bodies comparing as mechanical properties of the same, in addition to scanning electron microscopy assays to verify a morphology of the materials. Thermal tests were carried out to differentiate degradation, processability and thermal stability of each one. The infrared assay helped to identify the chemical groups characteristic of each material. It was possible to synthesize the nanocomposite as a nanocarga of graphene used in the nanocomposite and to compare them showing some potential of the material.

KEYWORDS:

Nanotechnology, Nanocomposites, Exfoliated Graphene Oxide, Polypropylene

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Exemplos de nanopartículas utilizadas em nanocompósitos	19
Figura 02 - Estrutura do grafeno 2D.	21
Figura 03 - Nanoestruturas de carbono.....	22
Figura 04- Esquema de estruturas de nanofolhas do grafite e funcionalização em OG .	25
Figura 05 - Solução de óxido de Grafite e H₂SO₄ e KMnO₄ em agitação.....	35
Figura 06 - Esfoliação do Óxido de Grafite em microondas.	36
Figura 07 - Solução de Oxido de Grafite esfoliado em peróxido de hidrogênio	36
Figura 08 - Temperaturas de Cristalização	39
Figura 09 - Temperaturas de Fusão.....	39
Figura 10 - Termogravimetria PP, PP10 e PP + OG.....	42
Figura 11 - Derivada Termogravimétrica PP, PP10 e PP + OG	43
Figura 12 - Ensaio de Tração PP.....	44
Figura 13 - Ensaio de Tração PP10	45
Figura 14 - MEV da superfície de fratura do PP e PP10 em diferentes ampliações	46
Figura 15 - Diferentes ampliações da mistura de PP + OG.....	48
Figura 16 - Espectro de FTIR PP.....	49
Figura 17 - Espectro de FTIR PP10.....	49
Figura 18 - Espectro de FTIR PPOG	50
Figura 19-Óxido de grafite obtido em diferentes ampliações.....	51
Figura 20 - Análise térmica do Grafeno (TG/DTA)	52
Figura 21 - Espectro FTIR óxido de Grafeno	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Identificação das amostras de matrizes poliméricas	34
Tabela 02 - Resultados do ensaio de tração PP e PP10	45
Tabela 03 - Temperaturas de início, fim e de degradação máxima do PP, PP10 e PP+OG	44

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

ASTM	American Society for Testing Materials
EVA	Copolímero (etileno acetato de vinila)
GO	Óxido de grafeno
PA	Poliamidas
PA6	Poliamida 6 ou Nylon 6
PA12,12	Poliamida 12,12
PAA	Poli(ácido acrílico)
PAN	Poli(acrilonitrila)
PCA	Poli(caprolactona)
PET	Poli (etileno tereftalato)
PEBD	Poli(etileno de baixa densidade)
PEAD	Poli(etileno de alta densidade)
PEUAPM	Poli(etileno de ultra alto peso molecular)
PEBDL	Poli(etileno de baixa densidade linear)
PEUBD	Poli(etileno de ultra baixa densidade)
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PPi	Polipropileno isotático
PP10	Polipropileno com 10% de talco
PP	Polipropileno puro
PPOG	Polipropileno aditivado com óxido de grafeno
PTU	Poliuretano termoplástico
PVA	Poli(vinil álcool)

PVC

Poli(cloreto de vinila)

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ângstrons
cm	Centímetros
m	Metros
Pa	Pascal
s	Segundos
V	Volts
W	Watts
°C	Graus Celsius
K	Kelvin
π	Ligações atômicas pi

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	14
2.JUSTIFICATIVA	16
3.OBJETIVOS	17
3.1 OBJETIVO GERAL:	17
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	17
4.REVISÃO DA LITERATURA	18
4.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	18
4.2 GRAFENO.....	21
4.2.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO GRAFENO	23
4.2.2 FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DO GRAFENO	24
4.3 MÉTODOS DE DISPERSÃO DA NANOCARGA.....	25
4.3 MATRIZES POLIMÉRICAS	27
4.3.1 POLIOLEFINAS COMO MATRIZES.....	27
4.3.2 POLI (METIL META ACRILATO) COMO MATRIZ	31
4.3.3 POLIAMIDAS COMO MATRIZ.....	32
5.METODOLOGIA.....	34
5.1 MATERIAIS	34
5.2 MÉTODOS	35
5.2.1. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	35
5.2.2 MISTURA DO NANOCOMPÓSITO	37
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	37
6.RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
7.CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1.INTRODUÇÃO

O estudo e o processamento de materiais em escala atômica e molecular, em ordens de grandeza entre 1 nanômetro e 100 nanômetros em ao menos uma dimensão é chamada de nanociência e nanotecnologia. Pesquisas nestas áreas abrangem múltiplas disciplinas bem como apresentam diversos resultados que rapidamente podem ser aplicados à produtos. Nesse sentido, nanomateriais apresentam grande interesse científico e tecnológico devido ao seu maior potencial para exibir propriedades que não podem ser conferidas com a utilização de micro materiais (ABREU, LOSADA, *et al.*, 2007)

Nesse setor de pesquisa, as investigações não se restringem a poucos campos de trabalho. Nanotecnologia é percebida nas áreas de eletrônica, como componentes integradores, biomateriais citando-se nanopartículas para sistemas de entregas de drogas, e em diversas estruturas que podem atender a uma série de usos como, por exemplo, nanofibras, nanocatalisadores e nanocompósitos. No campo de nanocompósitos ainda incluem-se materiais com propriedades de barreira, reforço, resistência à chamas, propriedades óticas e elétricas, em aplicação como cosméticos e propriedades bactericidas (PAUL e ROBESON, 2008)

Mesmo sendo uma área promissora que desenvolve novos conhecimentos, a nanotecnologia não é inédita para a ciência de polímeros. Para tais materiais já se utilizava nanotecnologia na presença de cargas para elastômeros como negro de fumo, entretanto não se fazia uso do termo que foi definido recentemente (PAUL e ROBESON, 2008)

Nanocompósitos poliméricos exibem marcantes aumentos de propriedades quando comparados a compósitos ou a polímeros puros, e nesse cenário, polímeros são reforçados por nanoestruturas como o grafeno que é capaz de oferecer resultados muito satisfatórios (BOUAKAZ, PILLIN, *et al.*, 2015) O grafeno se trata de uma folha de grafite da espessura de um único átomo, sendo quimicamente semelhante a nanotubos de carbono e estruturalmente semelhante a silicatos. É considerado como uma nanopartícula ideal para se fabricar nano compósitos poliméricos multifuncionais reforçados porque fornece ao material propriedades eletrônicas, térmicas e apresenta grande área superficial (ZHANG, LI, *et al.*, 2015) Em adições a todas essas propriedades pode-se incluir aos grafenos alta estabilidade térmica, resistência

química, e impermeabilidade a gases, propriedades que fazem desse um excelente material para reforços poliméricos. Mesmo com pequenas adições de grafeno, em torno de 5% em matrizes poliméricas, é possível aumentar as propriedades do polímero como resistência térmica e a chamas, condutibilidade elétrica e resistência à passagem de gases (propriedades de barreira).

Atualmente tem-se conseguido dispersar folhas de grafeno ou folhas de óxido de grafeno em algumas matrizes termoplásticas e termofixas como o poli(metilmetacrilato) (PMMA), a poli(acrilonitrila) (PAN), o poli(ácido acrílico) (PAA), poliuretano termoplástico (PTU), poli(vinil álcool) (PVA), em poliésteres, e resina epóxi, fornecendo a esses nanocompósitos aumento nas propriedades elétricas, térmicas, mecânicas e de barreiras de gases. O polipropileno isotático (PPi) é um dos principais polímeros utilizados hoje em aplicações automotivas, dispositivos eletrônicos e eletrodomésticos devido as suas boas propriedades e baixo custo. Suas propriedades também podem ter otimizadas para aplicações mais avançadas, sendo que essa otimização é conseguida de maneira mais fácil pela adição de cargas como talco, carbonato de cálcio, mica, dióxido de titânio argila e grafeno. (QIU, HAO, *et al.*, 2014)

Tendo em vista os inúmeros estudos utilizando folhas de grafeno como cargas em vários termoplásticos bem como os resultados positivos obtidos para esses nanocompósitos, o presente trabalho busca demonstrar a viabilidade do uso de nanocompósitos de matrizes poliméricas carregados com folhas de grafeno em produtos da indústria automotiva em comparação com materiais já existentes.

2.JUSTIFICATIVA

No presente trabalho avaliou-se a possibilidade de utilização de nanocompósitos de matrizes poliméricas reforçadas com folha de grafeno com o objetivo principal de se obter um material com melhores propriedades como, resistência mecânica, estabilidade térmica, aumento na cristalinidade. Buscou-se um material que seja passível de ser aplicado em painéis de automóveis. Atualmente são utilizados compósitos poliméricos e outros materiais. Nanotecnologia já é utilizada na produção de componentes automotivos como revestimentos de vidros em nanocamadas com a função antireflexiva por carros da Audi e pela DaimlerChrysler caminhões e com a função de proteção de raios infravermelho para ônibus presentes no Evobus. Nanomateriais são utilizados pensando em sustentabilidade, rendimento, e nesse caso qualquer redução de consumo e eventuais perdas contam (PRESTING, 2003) As possíveis aplicações automotivas de nanocompósitos de matrizes poliméricas são muitas podendo citar também, capacitores de películas finas para computadores de bordo, rotores e pás, peças de motor e tanques de combustível, com uma projeção de aumento da demanda desses nanocompósitos nesse setor por possuir uma relação custo/desempenho aceitável (WALLNER, MYERS, *et al.*, 2010)

Nesse contexto o incremento das propriedades mecânicas com o uso de nanomateriais como o (grafeno) em matrizes poliméricas, para uma possível aplicação em painéis automotivos pode ser viável, visando uma melhoria no custo de nas propriedades de nanomateriais e materiais que já vem sendo empregados pelas montadoras.

3.OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL:

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um nanocompósito de polipropileno carregado com folhas de grafeno.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Esse trabalho tem como objetivos específicos:

- Síntese do óxido de grafeno estendido;
- Caracterização do óxido de grafeno estendido;
- A produção de uma mistura do nanocompósito polimérico carregado com 1% em massa de grafeno;
- A caracterização do nanocompósito;
- A comparação as propriedades obtidas no nanocompósito com polipropileno sem o reforço;
- Avaliação da dispersão do nanocompósito na matriz de polipropileno bem como os aspectos morfológicos do mesmo;

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

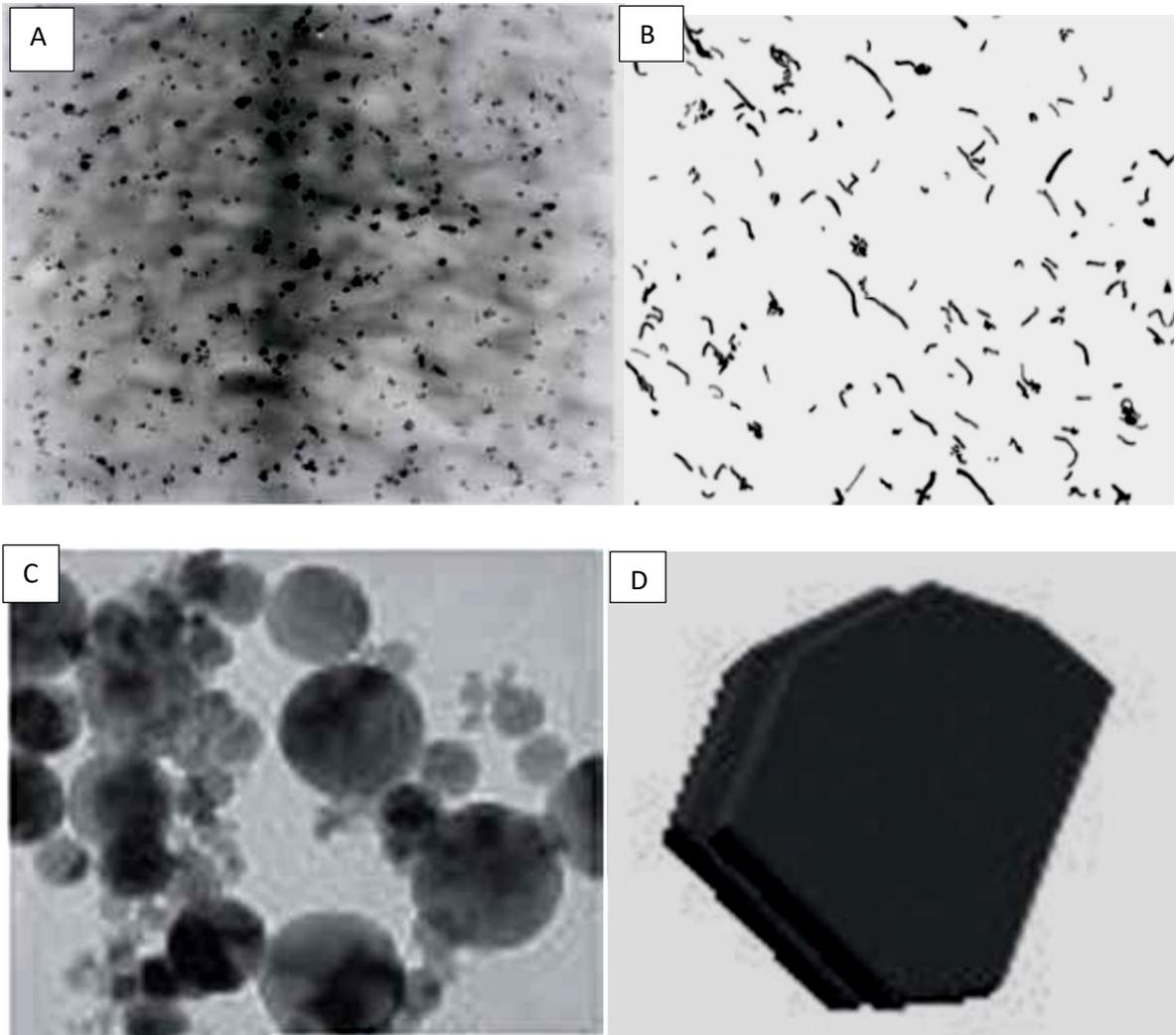
A nanotecnologia apresenta atualmente um vasto potencial para criação de novos materiais com propriedades únicas além de possibilitar o incremento de propriedades em materiais já existentes abrindo um leque cada vez maior de aplicações industriais para essa área de estudo. Somente em 2014, estimou-se um aumento de aproximadamente 15% da manufatura global envolvendo nanomateriais gerando cifras em torno de 2,6 trilhões de dólares (KANG, 2010)

A *American Society for Testing Materials* (ASTM) define nanotecnologia como uma vasta gama de tecnologias que medem, manipulam ou incorporam materiais e ou recursos com pelo menos uma dimensão com valores entre 1 nanômetro e 100 nanômetros (KANG, 2010) No contexto da nanotecnologia encontram-se nanocompósitos que são materiais que possuem, inseridos numa matriz, uma quantidade muito pequena de nanopartículas, tipicamente menor que 5% em peso. As nanopartículas, de maneira geral são materiais inorgânicos que possuem pelo menos uma de suas três dimensões, em escala nanométrica, sendo por exemplo argilas, nanotubos, grafeno, aditivos químicos como alumina, sílica, carbonato de cálcio. (LIBERMAN, 2008)

Para a síntese de nanocompósitos utilizam-se diferentes tipos de carga e diferentes tipos de matrizes poliméricas, de acordo com as propriedades que se deseja fornecer ao material. As cargas mais utilizadas são as cargas denominadas nanoargilas, dentre elas a montmorilonita. Além desse tipo de argila, outras cargas vem sendo utilizadas, como nanotubos de carbono, plaquetas de grafite, nanofibras de carbono, argilas sintéticas, grafenos, fulerenos, nanopartículas metálicas de prata, ouro e nanopartículas de óxidos metálicos como SiO₂, TiO₂. Geralmente, essas argilas em seu estado natural são hidrofílicas, isto é possuem boa afinidade com a água, ao passo que as matrizes poliméricas geralmente são hidrofóbicas e possuem uma má afinidade com água. Este fato faz com que as argilas, polares, necessitem ser funcionalizadas de maneira que possam interagir com a matriz polimérica apolar, sendo portanto chamadas de organonanoargilas. Uma maneira de fazer essa funcionalização é pela alteração de cátions superfície da argila (MAZROUAA, 2012). Uma maneira por exemplo de facilitar as ligações de folhas de grafeno, compostos de carbono, é também funcionalizando

suas estruturas por ataques químicos gerando, por exemplo, o óxido de grafeno (QIU, HAO, *et al.*, 2014).

Figura 01-Exemplos de nanopartículas utilizadas em nanocompósitos



A – Nanotubos de carbono aglomerados; B – Nanosílica dispersa; C – Nanopartículas esféricas; D – Nanopartículas em forma de Plaquetas.

Fonte: MAZROUAA,2012.

FONTE DE IMAGEM MELHOR PRO NANOTUBO E TAL

No âmbito dos nanocompósitos algumas matrizes poliméricas já foram testadas conferindo alguns resultados satisfatórios como por exemplo nanocargas de CaCO_3 em matrizes de poli(cloreto de vinila) PVC. A nanopartícula conferiu à matriz de PVC propriedades como tempos de fusão e gelificação mais curtos, aumento da resistência ao impacto em baixas temperaturas, melhora da resistência às intempéries, possibilidade de absorção de gás cloreto de hidrogênio. O Poli(etileno tereftalato) (PET) e poli(propileno) isotático (PPi) com adição de

CaCO_3 tiveram aumentados sua condutividade térmica, reduzido o seu ciclo de moldagem além de aumento na dureza e estabilidade dimensional. Algumas matrizes carregadas com nanocompósitos na forma de camadas (hidróxidos duplos lamelares) mostraram aumento de propriedades como retardância à chamas para o Poli(metil meta acrilato) (PMMA) e o Poli(etileno) (PE). Estruturas de celulose em escala nanométrica, tanto na forma de partículas quanto de fibras tem sido utilizadas em matrizes de Poli(caprolactona) (PCA), Poli(ácido láctico) (PLA) e poli(etileno) de baixa densidade (PEBD) para aumentar as propriedades mecânicas como a tenacidade e módulo de elasticidade da matriz. Já para carga metálicas nanométricas há relatos para o poli(álcool vinílico) (PVA) carregado com nanopartículas de prata capaz de aumentar em 20 °C a temperatura de transição vítrea bem como o módulo de elasticidade . Poliolefinas como o poli(etileno), poli(propileno), o copolímero (vinil acetato) (EVA) receberam nanocargas de montmorilonita, grafeno, nanotubo de carbono e tiveram melhoradas suas propriedades de barreira à gás, módulos de elasticidade, dureza, condutibilidade elétrica, aumento das temperaturas de transição vítrea, aumento de resistência à chamas retratados. Para a poliamida partículas de montmorilonita forneceram um aumento de propriedades tribológicas para a matriz como, por exemplo, aumento da resistência ao desgaste. Poli(uretanos) também são retratados pela sua utilização em matrizes carregadas com nanotubos de carbono, e argilas em camadas fornecendo um aumento da retardância de chamas, resistência mecânica, propriedades tribológicas (GAO, KARBHARI, *et al.*, 2012)

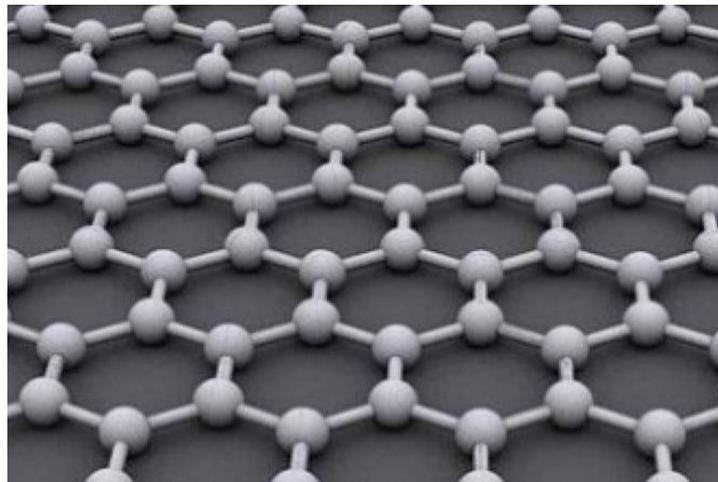
Ainda segundo GAO, KARBHARI, *et al.*, 2012, o tipo de nanopartícula, a forma da nanopartícula, a dispersão da nanopartícula na matriz polimérica bem como o tipo de matriz polimérica irão definir o sucesso do nanocompósito em relação as propriedades que se deseja obter, isto é, quais propriedades podem ser aumentadas, quais serão reduzidas, quais vantagens podem ser obtidas em relação a diferentes cargas incorporadas.

4.2 GRAFENO

Teoricamente, o grafeno foi previsto em 1962, quando um grupo de físicos conseguiu obter finas lâminas de carbono a partir da redução de óxido de carbono por aquecimento. Entretanto acreditava-se que as lâminas obtidas eram termodinamicamente instáveis em condições ambientes, e dessa forma o grafeno só foi retratado experimentalmente em 2004 por físicos liderados por Andre Geim e Kostya Novoselov da universidade de Manchester que mais tarde, em 2010, foram agraciados com o prêmio Nobel de Física por seus trabalhos. (MARTINS, 2014; RIBEIRO, 2015)

O Grafeno se trata de uma estrutura formada de carbonos em uma monocamada, com hibridização sp^2 possuindo um arranjo bidimensional como pode ser observado na figura 02. Tal material vem atraindo grande atenção em diversas pesquisas nos últimos anos devido a excepcionais propriedades mecânicas, térmicas, elétricas além de propriedades de barreiras. Para o Grafeno, uma das aplicações mais promissoras é em nanocompósitos poliméricos utilizando o polímero na forma de matriz e o Grafeno sendo incorporado nessas matrizes como cargas. (POTTS, DREYER, *et al.*, 2011)

Figura 02–Estrutura do grafeno 2D.

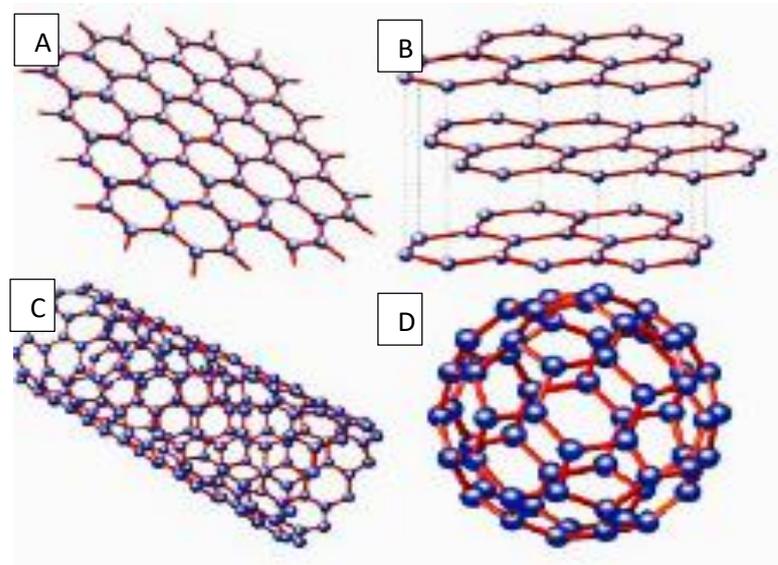


Fonte: MARTINS, 2014.

Além das aplicações promissoras como carga para nanocompósitos, o Grafeno é também visto como precursor, ou matéria prima, de outras estruturas alotrópicas de carbono como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono. Para isso, o Grafeno é identificado e entendido como material de partida o qual se define essas estruturas, de forma que o fulereno é uma molécula

onde os átomos de carbono estão arranjados de maneira esférica e para o caso dos nanotubos de carbono, tem-se as folhas de grafeno enroladas como pode ser observado na figura 03.

Figura 03-Nanoestruturas de carbono



A – Grafeno; B – Grafeno em camadas; C – Nanotubo de carbono;

D – Fulerenos.

Fonte: (MARTINS, 2014) .

Algumas peculiaridades do grafeno fazem com que essa estrutura alotrópica do carbono tenha algumas propriedades diferenciadas em relação a uma série de materiais. Sua hibridização sp^2 entre um orbital s e p leva o material a uma estrutura trigonal plana bem peculiar com uma série de ligações σ entre carbonos gerando uma distância interatômica de $1,44 \text{ \AA}$. . Essas ligações σ são fortes ligações e conseqüentemente conferem grande rigidez à estrutura cristalina do grafeno. Além disso, os orbitais p perpendiculares as estruturas planares, permitem ligações cruzadas π com orbitais vizinhos conferindo propriedades elétricas diferenciadas ao material. (MARTINS, 2014)

Foram observados altos fluxos de cargas para o grafeno ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sendo duas ordens de grandeza maior do que os fluxos de carga observado para o silício, sendo que seu transporte de cargas se dá de forma balística em temperaturas ambientes. O grafeno possui uma condutibilidade térmica em torno de $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e apresenta uma grande área superficial, cerca de ($2.630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Com todas essas propriedades diferenciadas, o grafeno ainda possui o módulo de elasticidade de $1,1 \text{ GPa}$ e uma resistência a tração impressionante de 125 GPa , cerca de 200 vezes maior que a do aço. (RIBEIRO, 2015)

4.2.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO GRAFENO

A Funcionalização do grafeno se refere a transformação do grafeno em óxido de grafeno (OG) fazendo algumas modificações químicas na estrutura desse material. Eventualmente, a transformação em óxido de grafeno, pode ser feita por auxílio de agentes oxidantes ou ácidos minerais fortes reagindo com o grafite ou até mesmo com o grafeno, em geral por algumas rotas como a de Hummer ou por alguns métodos derivados como os métodos de Staudenmaier ou Brodie. (POTTS, DREYER, *et al.*, 2011)

Existem algumas rotas nas quais se é possível preparar o grafeno a fim de se obter folhas desse material a partir do grafite, onde se destacam basicamente três rotas de obtenção sendo essas retratadas de maneira; A microclivagem mecânica ou esfoliação por camadas (Scott Tape); crescimento epitaxial em substrato de SiC e esfoliação química a partir da oxidação do grafite. (RIBEIRO, 2015)

Esfoliação por camadas (Scott Tape): O processo de esfoliação por camadas consiste basicamente em utilizar uma fita adesiva sobre um substrato de grafite de maneira a se conseguir uma esfoliação do grafeno a partir do grafite natural. Entretanto esse processo, devido a limitação em relação à quantidade de folhas produzidas, tem sido utilizado somente em aplicações laboratoriais onde a quantidade de grafeno necessária não é elevada. (RIBEIRO, 2015).

Crescimento epitaxial em substrato de SiC: Uma outra forma de se conseguir o grafeno é através do processo de crescimento epitaxial em substrato de SiC. Pode-se conseguir gerar esse material a partir do momento que se aqueça um carbeto metálico de maneira que apenas o metal constituinte do carbeto seja sublimado restando apenas o carbono. Uma vez restando apenas carbono em excesso, existe a possibilidade desses átomos se ligarem com outros na forma de grafeno, ou também na forma de grafita. Mesmo que haja degraus atômicos na superfície do carbeto, essa técnica permite o crescimento de filmes completos de grafeno na superfície do carbeto não havendo necessidade de se transferir o grafeno de substratos já que o mesmo cresce sobre o substrato. A problemática da técnica é seu alto custo e baixos níveis de produção, o que faz com que ela seja praticamente impraticável em escala industrial. (RIBEIRO, 2015)

Esfoliação Química a partir da oxidação do grafite: Segundo Ribeiro, 2015, vários autores retratam a importância desse método de obtenção do grafeno uma vez que consegue com baixo custo e numa quantidade maior tal material em relação aos métodos de produção citados acima.

Pela primeira vez, em 1859, Brodie conseguiu sintetizar óxido de grafite a partir de uma lama de carbono fumegante contendo HNO_3 posta em contato com clorato de potássio. Pouco depois em 1898 Staudenmaier aperfeiçoou o método empregado por Brodie após utilizar H_2SO_4 concentrado adicionado com clorato de potássio em pequenas quantidades enquanto se processava a reação. Também foi possível se obter óxido de grafite a partir de uma mistura proposta por Hummers em 1958, onde ele misturou H_2SO_4 , KMnO_4 e NaNO_3 . A importância da obtenção desse óxido de grafite está no fato de que o mesmo será a matéria prima para obtenção das folhas de grafeno. Essa obtenção ocorre a partir da esfoliação desse óxido em suspensão com o auxílio de ultrassom que vai ser capaz de produzir nanofolhas de óxido de grafeno (GO) que em etapas subsequentes poderá ser reduzido à grafeno através da sua reação com espécies químicas como a hidroquinona, NaBH_4 a hidrazina e a dimetilhidrazina. (RIBEIRO, 2015)

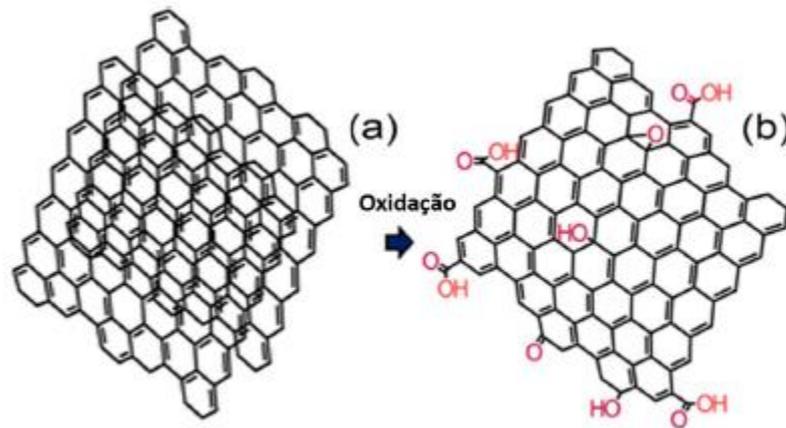
4.2.2 FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DO GRAFENO

Várias rotas de funcionalização do grafeno além de várias formas de dispersão do grafeno em matrizes poliméricas vem sendo retratadas atualmente. O interesse da funcionalização do grafeno está no fato de que o grafeno cristalino apresenta uma superfície altamente inerte podendo interagir com outras superfícies somente através de interações (π - π) por meio da chamada fisissorção. O local mais favorável para outros tipos de interação com outros grupos químicos no grafeno é justamente nas extremidades do mesmo onde a reatividade química é maior devidos aos defeitos e tensões. Em outras palavras, para se produzir um grafeno mais reativo quimicamente deve se colocar defeitos na superfície desse material bem como introduzir uma grande quantidade de curvaturas nas folhas. (RIBEIRO, 2015)

A funcionalização desse material facilita a sua separação em folhas de grafeno que naturalmente tem a tendência de se aglutinar, devido a elevada área superficial e interações de van der Waals. Dessa forma a estratégia de introdução de outros grupos químicos no material facilita sua dispersão em qualquer meio porque reduz essas interações naturais grafeno-grafeno, em especial, a funcionalização covalente do grafeno significa a re-hibridização de um ou mais átomos de carbono sp^2 para sp^3 . Dessa forma, funcionalizar este material em óxido de grafeno significa criar defeitos na superfície e bordas do material introduzindo grupos oxigenados como hidroxilas, carboxílicos, grupos epóxi, cetona. (RIBEIRO, 2015)

A figura 04 mostra uma superfície de grafite, precursor do grafeno, e sua funcionalização em óxido de grafeno.

Figura 04-Esquema de estruturas de nanofolhas do grafite e funcionalização em OG



A – Nanofolhas de grafite; B – Óxido de grafeno

Fonte: (RIBEIRO, 2015) .

Na funcionalização e transformação em óxido de grafeno deve levar em conta a matriz polimérica principalmente bem como as interações matriz polimérica/grafeno uma vez que cada grupo lateral inserido, terá sua inserção baseada nas possíveis interações a se desenvolver com a matriz polimérica o que conseqüentemente poderá definir o êxito do nanocompósito.

4.3 MÉTODOS DE DISPERSÃO DA NANOCARGA

Mistura em solução: Esse método tem sido amplamente utilizado para dispersão de grafeno em matrizes. Trata - se de uma técnica fácil de dispersão consistindo na mistura de grafeno e seus derivados em solventes orgânicos ou em água. Nessa técnica geralmente se tem uma suspensão do grafeno com o polímero que será a matriz e ambos são misturados por agitação. Esse processo apresenta como vantagem o fato de que o grafeno não precisa estar muito polarizado, funcionalizado, em alguns casos se consegue boas misturas com o grafeno sem polarização nenhuma. Para melhor agitação da suspensão utiliza-se ultrassom. A funcionalização do grafeno então possibilita uma melhor mistura em vários solventes tais como acetona, tolueno, água, clorofórmio, tetra-hidrofurano, dimetilformamida. Após a homogeneização completa da mistura, é necessário fazer a evaporação do solvente de forma que reste o polímero e o grafeno que serão em sequência moldados na forma em que se deseja obter o compósito. Como solventes orgânicos em geral são fortemente absorvidos pelas galerias

óxido grafíticas um problema pode ser a retirada de todo o solvente da solução de maneira que se minimize os resíduos. Outro fator crucial a se levar em conta é a boa dispersão da carga de enchimento na solução polimérica viscosa. Embora a dispersão em solução tenha apresentado na literatura mais eficiência do que o processo de dispersão no estado fundido, a demora na evaporação do solvente da solução pode fazer com que o grafeno se reaglomere prejudicando o processo de esfoliação. (CUI, KUNDALWAL e KUMAR, 2015)

Mistura por fusão: esse é um método típico de preparação de nanocompósitos de matrizes termoplásticas. Essa técnica dispensa solventes sendo que o grafeno é misturado no polímero em seu estado fundido. Um polímero termoplástico selecionado como a matriz é misturado mecanicamente com grafeno ou seus derivados em temperaturas elevadas, utilizando métodos convencionais, tais como extrusão e moldagem por injeção. Os misturadores em geral são extrusoras rosca dupla e simples e misturadores internos (bambury). O movimento das cadeias poliméricas são responsáveis por esfoliar, intercalar as camadas do grafeno, entretanto, a alta viscosidade do material faz com que as vezes não se disperse uniformemente as cadeias de grafite. Economicamente, esse processo é mais viável uma vez que não utiliza solvente, entretanto durante o cisalhamento da mistura no processamento a temperatura do fundido pode degradar a o polímero. (CUI, KUNDALWAL e KUMAR, 2015)

Polimerização in situ: Nesse processo as placas de grafeno que estão dispersas em um solvente são distribuídas numa solução contendo monômeros ou oligômeros e também com iniciadores que podem ser foto iniciadores ou termo iniciadores. O iniciador é ativado por algum estímulo e as placas de grafeno esfoliadas se fixam à matriz por meio de ligações cruzadas com as cadeias poliméricas. O aumento da viscosidade no processo dificulta a esfoliação e dispersão no decorrer do processo. Comparado com métodos de mistura por fusão e de mistura em solução, polimerização in situ pode fornecer propriedades melhoradas de dispersão e também uma melhor compatibilidade entre grafeno e o polímero através da introdução de grupos funcionais adicionais no grafeno (ou seus derivados) nas superfícies. Polimerização in situ também deve ser realizada no estado de solução; portanto, a eliminação de solventes residuais deverá também ser abordada. (CUI, KUNDALWAL e KUMAR, 2015)

4.3 MATRIZES POLIMÉRICAS

Os nanocompósitos poliméricos tem suas propriedades dependentes de vários fatores podendo citar, a natureza do polímero matriz, isto é, se o mesmo é um polímero mais polar ou menos polar, a nanopartícula que está sendo inserida na matriz polimérica, o tipo de interação que terá o polímero com a sua carga de enchimento, do tipo de funcionalização superficial dada, além da dispersão da carga na matriz. (GAO, KARBHARI, *et al.*, 2012)

Dessa forma faz-se necessário também um estudo sobre as matrizes poliméricas carregadas com grafeno mais utilizadas, bem como entender quais propriedades podem ser otimizadas com a adição desse material à matriz e quais resultados viáveis tem sido obtidos.

A dispersão de nanocargas, como o grafeno, é o fator mais importante na fabricação de um nanocompósito bem como para o seu êxito quanto para as propriedades que se deseja alcançar. Em geral o grafeno possui pouca interação com matrizes poliméricas preferindo uma interação grafeno/grafeno e tão logo se aglomera na matriz. É necessário portanto uma boa dispersão e esfoliação do grafeno nas matrizes poliméricas. Com uma dispersão homogênea, esfoliação, do grafeno consegue-se aumentar em muito, por exemplo, as propriedades de barreira à gás da matriz. Atualmente alguns processos são utilizados para melhorar a dispersão e esfoliação do grafeno em matrizes poliméricas, sendo que esses processos se convergem em basicamente três processos principais: mistura em solução, mistura no estado fundido ou por fusão e polimerização *in situ*. (CUI, KUNDALWAL e KUMAR, 2015)

4.3.1 POLIOLEFINAS COMO MATRIZES

As poliolefinas são os maiores representantes dos polímeros em escala mundial, sendo bastante utilizados em vários seguimentos dentre os quais destaca-se o automobilístico. Elas representam em valores percentuais, quantidades aproximadas à 60% de toda demanda de materiais termoplásticos produzidos, sendo que desse total, aproximadamente 40% das poliolefinas produzidas se tratam de polietileno. No Brasil, país onde as poliolefinas representam 65% da produção de termoplásticos, os polietilenos totalizam 45% dessa produção. (COUTINHO, MELLO e MARIA, 2003).

4.3.1.1 POLIETILENO

O polietileno é um dos principais polímeros produzidos e utilizados no mundo devido algumas características peculiares como o seu baixo custo de produção, seu fácil processamento, sua versatilidade além da sua reciclabilidade. (FIM, 2012)

Os polietilenos são polímeros parcialmente cristalinos, dotados de certa flexibilidade que vão ter suas propriedades intrinsecamente ligadas à quantidade de fase cristalina e fase amorfa constituinte. Existem basicamente cinco tipos de polietilenos de forma que esses tipos ainda podem estar constituídos em grades diferentes. Esses cinco tipos de polietileno são o polietileno de alta densidade (PEAD), o de baixa densidade (PEBD), o de ultra alto peso molecular (PEUAPM), o de baixa densidade linear (PEBDL) e o de ultra baixa densidade (PEUBD). (COUTINHO, MELLO e MARIA, 2003)

Segundo Coutinho, 2003, esses cinco tipos de polietilenos, vão se diferenciar pelo tamanho e quantidade de ramificações em suas cadeias que podem ser modificados a partir do tipo de polimerização (tipo de iniciador) bem como pelas condições de polimerização. Isso faz com que alguns polietilenos sejam mais cristalinos que outros, e tenham algumas propriedades pouco distintas em relação aos outros tipos como densidade, temperatura de fusão cristalina e módulo de elasticidade.

Uma matriz de polietileno de baixa densidade linear carregada com grafeno esfoliado apresenta melhorias em algumas propriedades tais como a sua condutividade elétrica uma vez que houve redução na resistividade elétrica de valores $1,6 \times 10^{11}$ para $1,2 \times 10^{11}$ com o aumento da incorporação de grafeno na matriz. (KIM, SEO e DRZAL, 2010).

Segundo Kim e colaboradores, 2010, retrataram ainda que a mesma matriz de polietileno de baixa densidade linear teve um aumento de 16% na resistência à tração quando carregada com grafeno e parafina numa razão de 10% da massa em seu peso e de 22% quando carregada na razão de 30% de grafeno e parafina no peso da matriz. Apesar desse aumento na resistência a tração houve uma redução nos módulos de elasticidade com o aumento da proporção grafeno - parafina na matriz.

Ainda segundo KIM e colaboradores, a introdução de mais grafeno na matriz poliolefínica reduz o alongamento do material de forma que se pôde concluir que o aumento dessa carga nessa matriz polimérica reduziu a ductilidade do polímero.

Devido as semelhanças entre as cargas de grafeno e grafite, os resultados de estudos com grafite em matrizes de polietileno podem ser extrapolados para matrizes de polietileno carregadas com grafeno. FIM, 2012, em seu trabalho, retratou que há estudos com compostos de polietileno de alta densidade (PEAD) e grafite sintetizados a partir de intercalação por fusão, usando dois tipos de grafite e que em um desses grafites houve aumento da condutividade elétrica e rigidez em comparação com o PEAD puro.

Compósitos poliméricos compostos de PEAD e grafite, misturados em altas velocidades obtiveram grandes resultados em relação ao alongamento na ruptura com o aumento de 290% com as porções de 10% (m/m) de grafite. Outro trabalho recente usando silanos como agentes de ligação entre grafeno e uma matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD) aumentou em até 27% a resistência à tração da matriz e em até 92,8% o módulo de Young da mesma. (FIM, 2012).

Para matrizes de PEAD carregadas com grafite verificou – se num estudo de (FIM, 2012) que houve um incremento de aproximadamente 30°C na temperatura de degradação do nanocompósito de PEAD em comparação a matriz pura, para concentrações de 2,8 e 5,6% (p/p) de grafite na matriz, além disso, um aumento de dez mil vezes na condutividade elétrica do material foi verificado com a introdução de 5,6% (m/m) de grafeno na matriz.

Em seus estudos Cui e colaboradores, 2015, apresentam o comportamento de matrizes poliméricas carregadas com grafeno de diversas formas funcionais, por diversos processos de incorporação, com relação a sua permeabilidade a gases, isto é, analisaram as propriedades de barreira fornecidas à matriz polimérica com a incorporação da nanocarga. Eles mostraram que matrizes de PEAD tiveram uma redução de 67% na passagem de O₂ em comparação ao polímero puro quando essas foram carregadas com 1% em massa de óxido de grafeno funcionalizado com dodecilamina ou com óxido de grafeno funcionalizado reduzido com dodecilamina. Para o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) o resultado foi menos expressivo. Uma redução de 47% na permeabilidade de O₂ e de 52% na passagem de N₂ foram retratadas para um nanocompósito produzido com grafeno modificado com dodecilamina produzido via solução em comparação a matriz de PEBDL pura.

4.3.1.2 POLIPROPILENO

O polipropileno apresenta uma série de propriedades que dá a ele vantagens em relação a outros polímeros podendo citar o equilíbrio de rigidez, resistência mecânica e tenacidade. É um material reciclável e que pode ser processado por extrusão, injeção, termoformagem, injeção sopro, rotomoldagem gerando assim peças de inúmeros formatos. (CAVALCANTE e CANTO, 2012)

O polipropileno é um termoplástico originado do monômero propileno (C_3H_8) que passado pelo processo de polimerização pode alcançar valores de massa molar de 80.000 g/mol até 500.00 g/mol. Possui valores de densidade de 0,90 g/cm³ a 0,91 g/cm³. O valor de temperatura para cristalização e de fusão encontra-se na faixa de 18°C até aproximadamente 165°C variando de acordo com os grades de material produzidos. Possui valores de cristalinidades altos ficando entre 50% e 60% de cristalinidade o que confere ao material boa rigidez e propriedades mecânicas. Seu módulo de elasticidade gira em torno de 1,14 GPa a 1,55 GPa e limite de resistência a tração entre 31 MPa e 42 MPa. (OTA, 2004)

Qiu e colaboradores, 2014, analisaram nanocompósitos de PPI com folhas de grafeno, sintetizados a partir de mistura por fusão, quanto a morfologia e outras propriedades de destaque para no estudo. Foi constatado que a temperatura de cristalização para a matriz foi elevada para uma quantidade de grafeno de 0,2% em peso o que reduz o superesfriamento necessário para a cristalização do polímero.

Um carregamento de 0,1% em peso de grafeno no PPI demonstrou um grande aumento da estabilidade térmica em relação a do polímero puro, aumento de 3% na resistência à tração e 18% de aumento no módulo de Young (QIU, HAO, *et al.*, 2014).

Em certos casos, a má interação da matriz com a nanocarga faz com que o nanocompósito perca propriedades em relação ao material puro, sendo portanto essencial uma boa interação em matriz e nanocarga. Segundo Qiu, *et al.*, 2014, houve uma queda para 23% de deformação até a ruptura para o PPI com folhas de grafeno com 0,1% em peso em relação aos 666% de deformação até a ruptura para o PPI puro uma vez que a interação PPI/grafeno foi boa e o material não ficou bem aderido à matriz.

A utilização de folhas de grafeno em matriz de polipropileno, produzidas a partir de mistura no estado fundido obtiveram também resultados positivos quando as propriedades que se

buscavam elevar eram propriedades de barreira. Para esse nanocompósito a redução da passagem de O₂ foi de aproximadamente 20% (CUI, KUNDALWAL e KUMAR, 2015).

O grafeno, mostrou-se também importante para o aumento na temperatura de degradação da matriz de polipropileno, onde variando-se a proporção dessa nanocarga à matriz, obteve-se um aumento de até 97°C na temperatura para que se houvesse perda de 5% em massa numa análise de TGA. Esse aumento correspondeu à uma matriz carregada com 2% em massa de grafeno. Para essa mesma matriz, para que se houvesse uma perda de 50% em massa, o aumento de temperatura em comparação ao polipropileno isotático puro foi de 94°C. (ZHAO, CHEN, *et al.*, 2014).

4.3.2 POLI (METIL META ACRILATO) COMO MATRIZ

O poli (metil meta acrilato) é um polímero amorfo que é comumente utilizado em aplicações as quais se exige excelente estabilidade dimensional, flexibilidade e resistência a tração tendo como ponto fraco a alta inflamabilidade. (HUANG, CHEN, *et al.*, 2014)

O PMMA ainda possui outras propriedades características que podem direcionar o seu uso, por ser transparente ele permite grande passagem de luz, sendo ainda muito resistente à ação de produtos químicos e a intempéries. Suas propriedades permitem sua aplicação como fibras óticas, aferidores, pastas, aplicações em campos de alta tensão. Muitas vezes, esse polímero precisa de melhores propriedades térmicas e mecânicas sendo necessário a introdução de cargas em sua matriz, como por exemplo folhas de grafeno (KUILA, BOSE, *et al.*, 2011).

Segundo KUILA, 2011, retratou em seu estudo a obtenção de um nanocompósito PMMA/Grafeno através da polimerização de monômeros de metil metacrilato com óxido de grafite. Como resultados desse estudo, observou-se um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz com a nanocarga em relação a matriz pura à medida que se aumentou a quantidade de grafeno no nanocompósito. Os valores das duas T_g's variaram de um mínimo na matriz PMMA pura de 81,4 °C, à 91,8 °C na matriz carregada com 300 mg de grafeno (T_{g1}), e de 103,6 °C na matriz PMMA pura, à 114,9 °C na matriz carregada com 300 mg de grafeno para a T_{g2}. Ainda nesse estudo, a análise da condutibilidade elétrica mostrou um grande aumento em relação a matriz de PMMA que mostrava valores de grandeza na ordem de 10⁻¹⁴ passando para valores na grandeza de 10⁻¹.

A incorporação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas na matriz de PMMA com objetivo de reduzir a permeabilidade à gases também sugere que possa haver êxito no aumento das propriedades de barreira se a essa matriz for acrescido grafeno devido à proximidade na estruturas dessas nanocargas. Para um nanocompósito PMMA/nanotubo de carbono em 1,75% em massa e sintetizado por polimerização *in situ* a redução na passagem de oxigênio pela matriz foi em torno de oito vezes em relação a matriz pura. (PRADHAN e SWAIN, 2014)

Além disso, Cui e colaboradores, 2015, também retrataram um aumento das propriedades de barreira para matrizes de PMMA carregadas com 1% em massa de óxido de grafeno sintetizados por polimerização em solução. O aumento das propriedades de barreira foram quantificados em uma redução de 50% na passagem de O₂ pelo material.

Nanocompósitos de folhas de grafeno reduzidas em matriz de PMMA tiveram suas propriedades mecânicas retratadas e verificou-se um aumento de 1,07GPa no módulo de elasticidade da matriz pura de PMMA para 1,20 GPa no nanocompósito com 0,1% em massa de grafeno reduzido. A resistência à tração aumentou de 18,65 MPa para 21,31 MPa e a deformação até a ruptura caiu de 5,96 para 4,75. (HUANG, CHEN, *et al.*, 2014)

4.3.3 POLIAMIDAS COMO MATRIZ

As poliamidas são polímeros de engenharia que apresentam excelentes propriedades químicas e físicas de forma que cada família de poliamida exhibe propriedades melhores ou piores em relação a outras. Algumas dessas poliamidas, como a poliamida 6 (PA6) são mais comumente utilizadas. A PA6 é um termoplástico semicristalino mais comumente utilizado, é semicristalino assim como as outras poliamidas apresentando um aspecto mais opaco e como todas as outras classes de poliamidas, são polímeros conhecidos pela sua elevada absorção de água. (O'NEILL, BAKIRTZIS e DIXON, 2014; CAI, MENG, *et al.*, 2014).

A PA6 tem excelente processabilidade o que permite que ela seja bastante utilizada em diversos produtos incluindo engrenagens, fibras, rolamentos e várias matérias primas para outros insumos. Essa poliamida já possui inúmeras aplicações automotivas e a sua aplicação como matriz para nanocompositos abre ainda um leque maior de aplicações uma vez que se consegue materiais com menor peso, com estruturas mais resistentes capazes de suportar mais aplicações. (O'NEILL, BAKIRTZIS e DIXON, 2014).

Estudos com nanotubos sugerem, pela grande semelhança na estrutura química com o grafeno, que a matriz de poliamida pode ter excelentes relações interfaciais e de ligação com o grafeno. Grandes melhoras para a matriz de poliamida tem sido retratadas quando as mesmas receberam o grafeno como nanocarga, podendo citar melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas como na temperatura inicial de degradação, resistência à tração e módulo de Young. Foram retratados também mudanças na cristalinidade da PA, fenômeno que ainda está em estudo, bem como mudanças na condutibilidade elétrica da matriz que com a adição do grafeno em 0,41% em massa foi elevada. (O'NEILL, BAKIRTZIS e DIXON, 2014)

Para a poliamida 12,12 (PA12,12) sintetizada com grafeno 0,43% em massa, um aumento na resistência à tração foi verificado em relação à matriz pura, que antes era de 43,4 MPa passando para 47,4 MPa. Para esse mesmo nanocompósito verificou-se um aumento no módulo de Young de 245 MPa para 301 MPa, reduzindo no entanto a elongação do material até a sua ruptura. (CAI, MENG, *et al.*, 2014)

Estudos com grafeno funcionalizado em matrizes de poliamida para obtenção de um nanocompósito fabricado a partir de mistura no estado fundido mostrou que um acréscimo de apenas 0,3% de grafeno em massa nessa matriz foi capaz de promover uma redução na permeabilidade de O₂ em relação ao termoplástico puro de aproximadamente 47%.

5.METODOLOGIA

5.1 MATERIAIS

Foi utilizado neste trabalho o poli(propileno), sem cargas ou corantes, adquirido da Borealis para a mistura com o grafeno e consequente produção do nanocompósito. Para efeito comparativo foi utilizado o poli(propileno) com 10% de talco, também adquirido da Borealis. As amostras de PP foram utilizadas tal qual recebidas sem preparações ou alterações prévias.

As identificações de cada amostra encontram-se na tabela 01.

Tabela 01. Identificação das amostras de matrizes poliméricas

Produto	CARACTERÍSTICA
PP10	BASE EG136AIB COM 10 % CARGA
PP	BASE EG136AIB SEM CARGA

Fonte: Autor

O óxido de grafeno utilizado foi fornecido sintetizado pelo CTNanotubos numa quantidade de 15 gramas, e foi gerado a partir de grafite expandido. Nesta rota foi utilizado H_2SO_4 , $KMnO_4$ e H_2O_2 para o processo de síntese e funcionalização do grafeno descrita no item 5.2.1.

Não foram fornecidos os graus de pureza e o fabricante do óxido de grafite expandido, já o ácido sulfúrico utilizado foi fornecido pela Synth com pureza de 98%. O permanganato de potássio P.A. A.C.S. 100% foi utilizado na reação e fornecido também pela Synth e o peróxido de hidrogênio 10 Volumes foi adquirido dos laboratórios Dinâmica.

5.2 MÉTODOS

5.2.1. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno foi sintetizado e funcionalizado a partir de via ácida pelo método Hummers como retrata, Wenji, 2012, com algumas modificações onde em suma ele é tratado com ácido de forma a se criar em sua superfície vazios e adicionar a esses vazios grupamentos com hidrogênios e hidroxilas. Essa funcionalização é utilizada para melhor aderência e dispersão do grafeno em matrizes poliolefinicas como o polietileno e polipropileno. Para tal o óxido de grafite expandido foi pesado com uma massa próxima a massa desejada ao final da reação e reagido com H_2SO_4 e $KMnO_4$. As massas e volumes utilizadas para a reação são de 12,523g de óxido de grafite, 25,010 g de $KMnO_4$ e 240 ml de H_2SO_4 numa reação que seguiu as seguintes proporções estequiométricas dos respectivos reagentes 1:2:2.

Adicionou-se sob agitação de 500 rpm em placa agitadora IKA C-MAG HS 7 ácido sulfúrico PA ao óxido de grafite, durante 15 minutos, mantendo a solução envolvida em banho com gelo de maneira a resfriá-la. (figura 5). Em sequência adicionou-se permanganato de potássio cautelosamente e agita-se a solução por 30 minutos numa temperatura de 90°C.

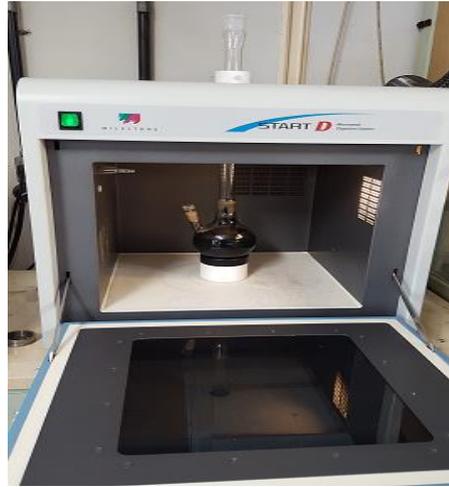
Figura 5 - Solução de óxido de Grafite e H_2SO_4 e $KMnO_4$ em agitação.



Fonte: Autor.

A solução obtida é levada a um sistema de microondas da marca Milestone (figura 6) onde sofreu agitação com o objetivo de ser esfoliada. Essa etapa aconteceu sob aquecimento a temperatura de 70°C por de 10 minutos e 10 minutos de aquecimento até 120°C onde foi mantido sob agitação por 30 minutos em uma potência de 250 watts.

Figura 6 - Esfoliação do Óxido de Grafite em microondas.



Fonte: Autor.

A figura 7 mostra a solução de Óxido de Grafite esfoliado em peróxido de hidrogênio obtida após o processo de síntese do material funcionalizado e agitado no microondas.

Figura 7 - Solução de Oxido de Grafite esfoliado em peróxido de hidrogênio



Fonte: Autor

O material obtido foi tratado ainda por um processo de filtração e separado por processo de centrifugação de qualquer resíduo que pudesse ainda ter ficado no processo de filtração. Após a centrifugação o material final estava já na forma de pós de aparência escura pronto para ser utilizado como nanocarga na matriz de PP.

5.2.2 MISTURA DO NANOCOMPÓSITO

Os nanocompósitos de polipropileno e grafeno foram obtidos respeitando uma proporção de 1% m/m de grafeno em relação a matriz polimérica. Partindo-se de uma mistura de 50g, calculou-se a quantidade de grafeno necessária fechando-se um valor aproximado de 0,5g de grafeno e uma massa de 49,5g de polipropileno puro. Esses dois materiais foram submetidos a processo de mistura por fusão em misturador cilíndrico com acionamento por pistão pneumático durante 60 minutos à 200°C. Este dispositivo está em processo de patenteamento e seus detalhes operacionais foram propositalmente omitidos.

Para as características mecânicas, obtidas por ensaio de tração, 5 corpos de prova foram preparados para o PP e o PP10 utilizando o processo de prensagem através da prensa hidráulica com aquecimento modelo SOLAB SL 01. Mediu-se uma massa aproximada de 50 gramas de pellets e condicionou os mesmos em moldes retangulares. Esses moldes foram levados à prensa pré aquecida à temperatura de 220°C e submetidos por 20 minutos a uma pressão de 5 toneladas. Após 20 minutos sob tal pressão foi feito o processo de degasagem onde sucessivos alívios de pressão foram feitos para eliminar possíveis defeitos de porosidade no material. Após degasagem as placas poliméricas eram induzidas novamente a uma pressão de 5 toneladas a mesma temperatura durante 10 minutos onde em sequência eram retirada da prensa e resfriadas ao ar até temperatura ambiente.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As matrizes poliméricas foram caracterizadas de maneira a se determinar as diferenças de propriedades entre elas e o nanocompósito. O ensaio de DSC foi realizado no equipamento DSC 60 – Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio num fluxo de 50 ml.min⁻¹ objetivando a simulação do material polimérico durante o seu processamento no misturador e na prensa. Foram feitos para o PP aditivado com 10% de talco (10 mg), para o PP puro (10 mg) e para o PP com grafeno (10 mg) um aquecimento da temperatura de 30°C até 250°C, seguido de resfriamento até 30°C e novo aquecimento até 250°C numa taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Os ensaios de tração foram realizados em Máquina Universal de Ensaio SHIMADZU - Autograph AG-X com célula de carga capaz de gerar 10 KN de força. A velocidade de movimentação do cabeçote durante o ensaio foi de 5 mm.min⁻¹.

Ensaio de termogravimetria (TG/DTA) foram realizados para todos os materiais de forma a investigar a temperatura de degradação dos mesmos. Para tal investigação utilizou-se o equipamento DTG-60 SHIMADZU. Os polímeros e o nanocompósito foram pesados com um massa de 15 mg e submetidos a aquecimento sob atmosfera ambiente (ar) até uma temperatura de 800 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. As amostras foram mantidas durante 10 min a 800°C. Foram utilizados cadinhos de platina e alumina alta pureza para realização do procedimento. Para a técnica termogravimétrica, foram pesados aproximadamente 15 mg de grafeno, que foi submetido a aquecimento em atmosfera natural até 300 °C no equipamento DTG-60 SHIMADZU como maneira apenas de verificação das condições de processabilidade da nanocarga. Foi aquecido a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera natural e mantido durante 10 min à temperatura final.

O ensaio de Infravermelho (FTIR), foi realizado no equipamento IRAffinity-1 SHIMADZU, para todos os materiais em uma faixa de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ através da absorbância de cada amostras, a fim de verificar a incorporação do óxido de grafeno na matriz polimérica pelo surgimento de bandas características ao material. O ensaio de FTIR foi feito no IRAffinity-1 SHIMADZU utilizando pastilha de KBr respeitando uma proporção de 1:600 de grafeno e KBr respectivamente.

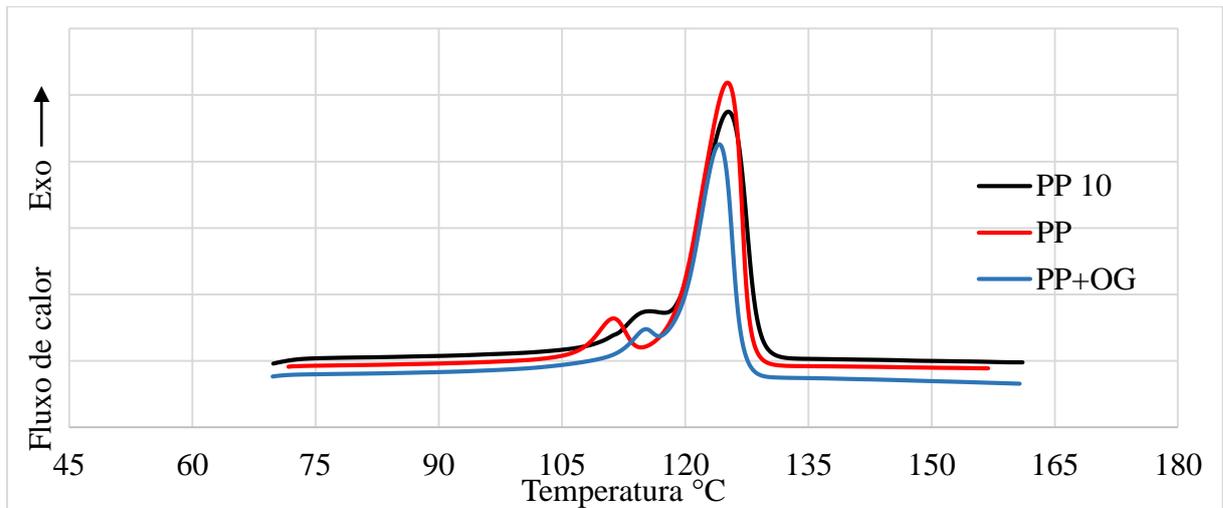
Em cada corpo de prova obtido foi realizado ensaio de microscopia eletrônica de varredura no equipamento TESCAN VEGA3 em uma tensão de aceleração de 30 KV, para observar a superfície de fratura do material e visualizar a distribuição da carga na matriz, respeitando os limites da técnica. Para isso os corpos de prova foram fraturados de maneira frágil sob resfriamento em nitrogênio líquido e verificou-se as diferenças entre cada material.

Imagens de microscópio eletrônico de varredura foram feitas com o grafeno simplesmente disposto em fitas de carbono e então metalizado.

6.RESULTADOS E DISCUSSÃO

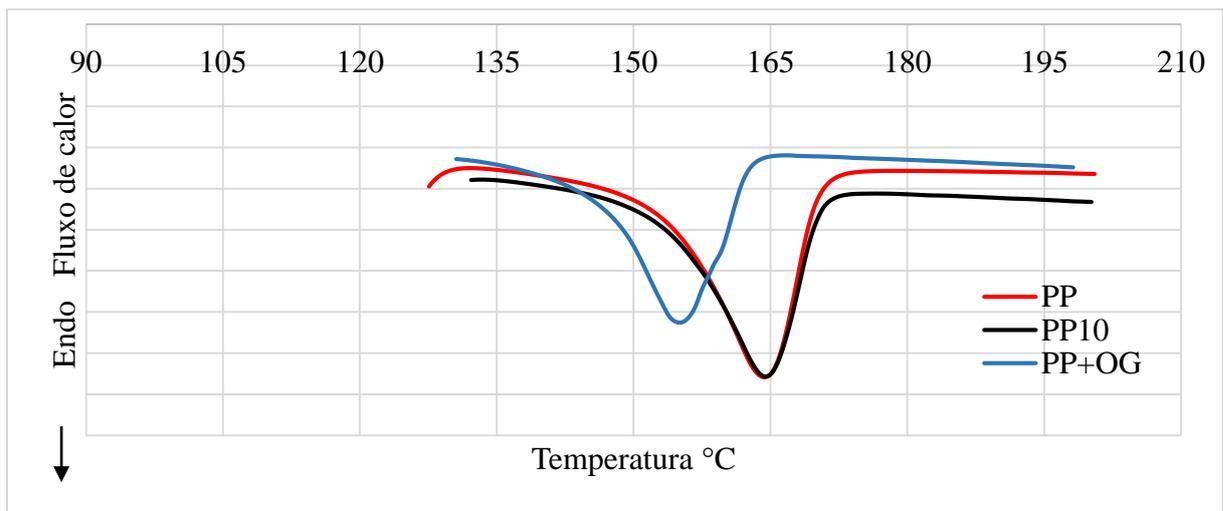
Os resultados das análises térmicas foram apresentados retirando-se dos gráficos de DSC tradicionais as temperaturas de fusão e cristalização no segundo aquecimento dos materiais. A Figura 8 mostra o comparativo das temperaturas de cristalização e a Figura 9 o comparativo das temperaturas de Fusão do PP do PP10 e do nanocompósito.

Figura 8 - Temperaturas de Cristalização



Fonte: Autor

Figura 9 - Temperaturas de Fusão



Fonte: Autor

Verifica-se que a temperatura de cristalização do PP10 sob mesmas condições possui valor pouco mais elevado em relação a temperatura de cristalização do PP. Para o PP10 tal temperatura tem valor de 126,23°C ao passo que para o PP essa temperatura fica em torno de 125,56°C. Um pico cristalino menos eminente em temperaturas menores também sofre deslocamento sendo de 116,02°C para o PP10 e de 111,03°C para o PP. A possível explicação para o deslocamento na temperatura está no fato de que o talco, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, para o PP10, oferece sítios de nucleação para as moléculas de polipropileno, sendo um agente de nucleação heterogênea, o que ocasiona uma maior facilidade de cristalização desse material em detrimento ao PP que não possui esses sítios de nucleação precisando de maiores faixas de resfriamento para cristalizar. Segundo Cavalcante, 2012, o efeito de nucleação para compósitos e nanocompósitos é bastante comum de ocorrer. Comparando o material puro e com talco, verifica-se que o nanocompósito tem a sua faixa de cristalização estreitada em que pode-se dizer que possui sua faixa de cristalização começando à 115°C e a temperatura de cristalização efetivamente ocorrendo em 124,60°C. As temperaturas de fusão para o PP e o PP10 não demonstraram mudanças significativas sendo idênticas a 164,67 °C. O valor da temperatura de fusão desse nanocompósito caiu cerca de 10°C comparado a temperatura de fusão do PP e do PP10 que é de 165°C caindo para 155°C.

As análises das temperaturas de fusão demonstraram uma queda significativa da temperatura de fusão do material PPOG, em relação ao PP e PP10.

Segundo (ZHAO, CHEN, *et al.*, 2014), o valor da temperatura de fusão pelo menos em relação ao material puro deveria aumentar devido a capacidade do grafeno em liberar calor absorvido no processo de aquecimento se o mesmo estivesse bem disperso na matriz polimérica. Dessa forma como se reduziu a temperatura de fusão infere-se que a nanocarga não foi bem dispersa no material podendo estar aglomerada em regiões do material criando zonas de dificuldade de liberação do calor recebido, intensificando ainda mais o processo de fusão. Poderia ainda se atribuir a facilidade de pírolise do grafeno, que começa a ocorrer a partir de 100°C, uma redução na temperatura de fusão uma vez que o grafeno poderia estar reagindo na forma de CO, CO₂ e vapor com o material polimérico reduzindo a sua temperatura de fusão.

O grau de cristalinidade de cada material foi obtido a partir da equação 01 onde H_m é a entalpia de fusão do material calculado por DSC e $H_{100\%}$ é a entalpia de fusão do material hipoteticamente 100% cristalino e ϕ é a fração em massa de polipropileno no compósito.

Equação 1 -Cálculo do grau de cristalinidade

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{100\%} \times \phi) \times 100$$

O valor de cristalinidade X_c , para o PP10, calculado a partir de um valor de $H_{100\%}$ de 209 J.g^{-1} é de 30,28% uma vez que a entalpia de fusão para o PP10 obtida por DSC foi de $56,97 \text{ J/g}$ e o valor de cristalinidade para o PP é de 27,68% calculado através da sua entalpia de fusão que também por DSC foi de $57,86 \text{ J.g}^{-1}$. Isso demonstra que os sítios de nucleação heterogênea podem ter induzido a um material com maior cristalinidade. (CAVALCANTE e CANTO, 2012). O valor da entalpia de fusão desses dois materiais ficou em torno de 50 J.g^{-1} , segundo Canevarolo, 2002 este é o valor de entalpia de fusão de polipropilenos sindiotáticos o que leva a crer que o material ensaiado trata-se de um polipropileno sindiotático. De fato pode-se sugerir que o grafeno reduz a energia necessária para a formações de cristais no material devido a possibilidade de cristalização heterogênea com a criação de sítios de nucleação. (ZHAO, CHEN, *et al.*, 2014).

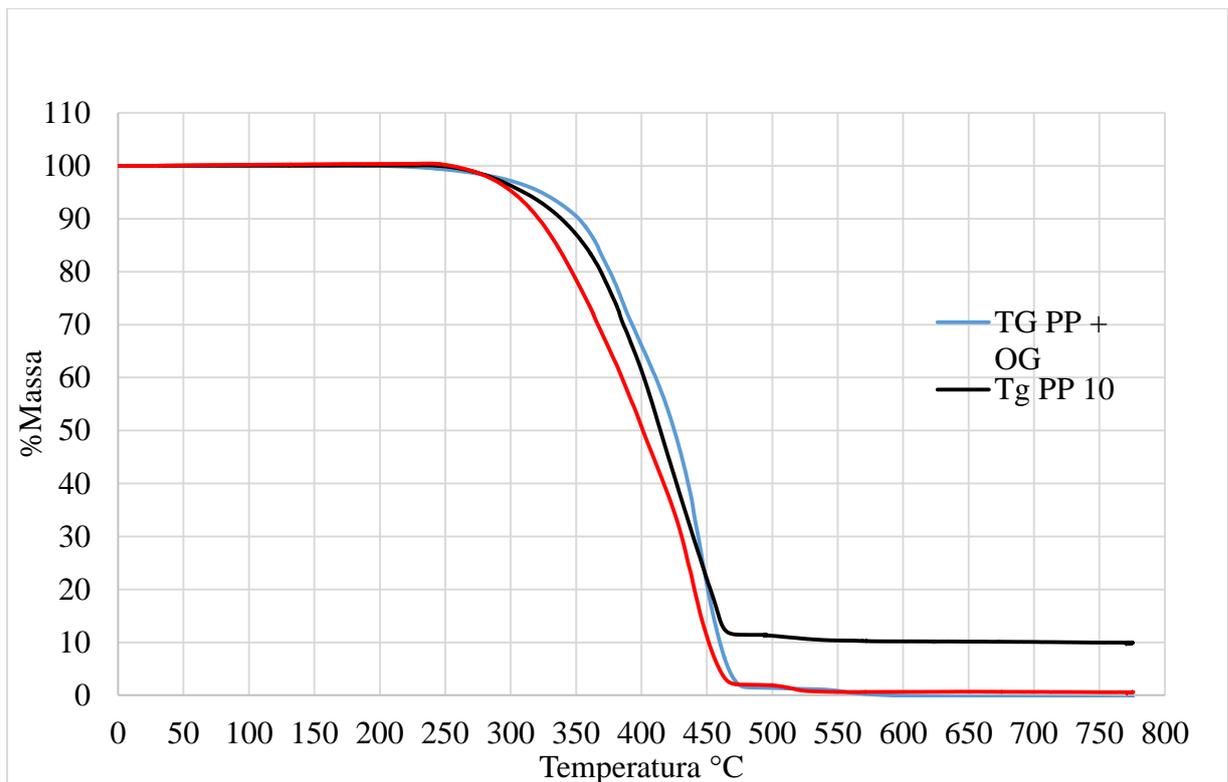
O cálculo do grau de cristalinidade do nanocompósito foi feito a partir do valor de entalpia de fusão determinado via software TA-60WS, de $68,24 \text{ J/g}$. Esse valor forneceu um grau de cristalinidade de 32,98%, maior que os valores determinados para o PP10 e o PP. Observa-se um efeito maior na cristalinidade do material carregado com grafeno em relação ao material carregado com talco uma vez que um carregamento de 1% em massa do compósito com grafeno fez com que gerasse um material mais cristalino do que o PP10 carregado com 10% de talco em massa na matriz. Verifica-se então que a introdução da nanocarga de óxido de grafeno cria situações favoráveis para o aumento da cristalinidade do material, isso pelo fato de que a nanocarga oferece muitos sítios de nucleação heterogênea para a cristalização do polímero. A nanocarga pode influenciar também a forma dos cristais, o tipo de crescimento dos mesmos e a rapidez com que esse material cresce o tamanho dos seus cristalitos e a temperatura de cristalização do material uma vez que a nanocarga se insere entre as macromoléculas fornecendo distintas situações para a cristalização. (ZHAO, CHEN, *et al.*, 2014) Zhao, 2014 sugere que a presença de uma carga bem dispersa aumentaria a temperatura de cristalização, bem como alteraria a morfologia dos cristais e a taxa de cristalização, indo ao oposto dos resultados obtidos, sugerindo que a carga não foi bem dispersa.

As análises das temperaturas de fusão demonstraram uma queda significativa da temperatura de fusão do material PPOG, em relação ao PP e PP10.

Os resultados da perdas de massa calculados por ensaio de termogravimetria são mostrados a na figura 10 e as primeiras derivadas da perda de massa na figura 11. Definiu-se as temperaturas

de início (T_i) e fim (T_f) de degradação dos materiais sendo que para PP E PP10 foram $T_i = 250^\circ\text{C}$ e $T_f = 465^\circ\text{C}$ não havendo diferenças entre ambos materiais, entretanto a massa residual para o PP10 foi distinta em relação ao PP. Para o PP10, 10% de massa restou após o ensaio caracterizando os 10% de massa de talco incorporados ao material, ao passo que para o PP puro toda massa foi perdida até o final do ensaio demonstrando que o mesmo não possuía qualquer cargas inorgânicas incorporadas.

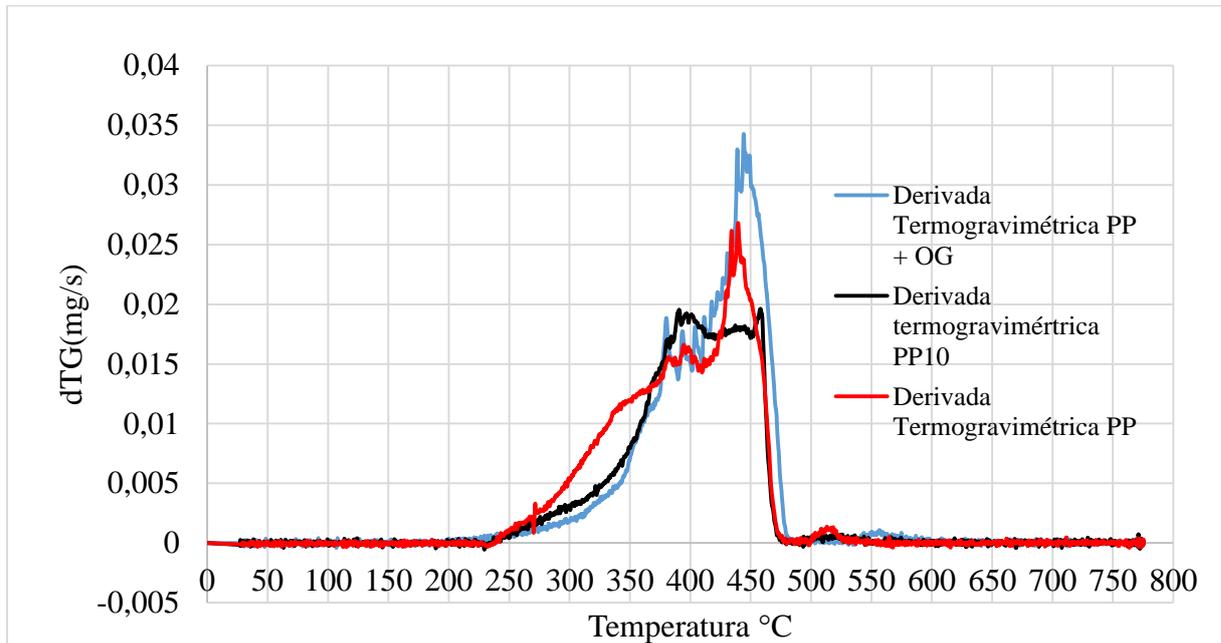
Figura 10 - Termogravimetria PP, PP10 e PP + OG



Fonte: Autor

O ensaio de termogravimetria da mistura de Polipropileno com óxido de Grafeno, mostrado na Figura 10, permitiu a determinação da perda de massa do material, bem como a sua temperatura de início, fim e temperatura de degradação máxima. Dessa forma foi possível comparar o nanocompósito obtido com os materiais poliméricos base. é possível observar que toda a massa do nanocompósito é perdida ao final do ensaio, sugerindo que tanto a matriz quanto a carga se decompõe próximo de 500°C ocorrendo de maneira distinta ao PP10 que ao final do mesmo ensaio em mesmas condições teve 10% de massa residual. Não foi possível quantificar por essa técnica a quantidade em massa de grafeno que foi incorporada a matriz de polipropileno uma vez que não foi possível separar os eventos de degradação do grafeno e do polipropileno.

Figura 11 - Derivada Termogravimétrica PP, PP10 e PP + OG



Fonte: Autor

A 1ª derivada da termogravimetria, dTG, mostra a temperatura em que a taxa de perda de massa por segundo foi maior definindo a temperatura de maior perda, ($T_{máxima}$), sendo que para o P a maior perda de massa foi verificada em 439°C e para o PP10 em 450°C. A incorporação da carga de talco no material, aparentemente contribui para uma perda de massa com taxas mais uniformes e numa maior $T_{máxima}$, sugerindo que o resíduo inorgânico pudesse contribuir de alguma forma com a temperatura de degradação do material em faixas maiores. (CAVALCANTE e CANTO, 2012). Antes da perda máxima da matriz polimérica, verifica-se, para o nanocompósito perdas sucessivas referentes a outro ponto de inflexão na curva termogravimétrica ocorrente em 381°C. A esses outros pontos infere-se como retratado, a pirólise de grupos funcionais oxigenados presentes no óxido de grafite produzindo CO, CO₂ e vapor que escapam da amostra e registram uma perda de massa. (YANG, MEI, *et al.*, 2014). Comparando os valores de temperaturas de início das transformações das matrizes com o nanocompósito, infere-se que o nanocompósito é menos estável termicamente que os outros dois materiais apresentando uma degradação em temperaturas menores. Entretanto ele degrada totalmente acima de 480°C, valor pouco maior do que o apresentado pelo PP e PP10. Um valor maior de temperatura de degradação poderia indicar de forma geral uma boa dispersão do grafeno na matriz polimérica uma vez que o grafeno bem disperso poderia distribuir melhor e uniformemente o calor nessa matriz polimérica. Outro fator indicativo para um aumento da temperatura de degradação, e consequentemente boa dispersão, do grafeno seria a possibilidade

de sua elevada área superficial e razão de aspecto auxiliarem na absorção radicais livres flexíveis produzidos na decomposição do polímero de modo a restringir a mobilidade da cadeia polimérica reduzindo o processo sucessivo de degradação. (ZHAO, CHEN, *et al.*, 2014)

A análise da primeira derivada do nanocompósito, mostrada na Figura 211, demonstra comparativamente a análise do polipropileno puro o provável perda máxima da matriz polimérica ocorrendo em $T_{m\acute{a}x} = 444^{\circ}\text{C}$. As temperaturas de início e fim de degradação são sucessivamente as temperaturas de $T_i = 204^{\circ}\text{C}$ e $T_f = 479^{\circ}\text{C}$. As temperaturas de início, fim e temperatura de degradação máxima são resumidas na Tabela 3 permitindo a visualização comparativa dessas temperaturas para os três materiais. Deve-se então fazer ensaios que demonstrem de maneira mais eficiente as condições de trabalho de cada material em temperaturas mais elevadas retratando assim suas perdas de propriedades mecânicas relacionadas ao aumento da temperatura. Sugere-se a realização de ensaios HDT e Vicat.

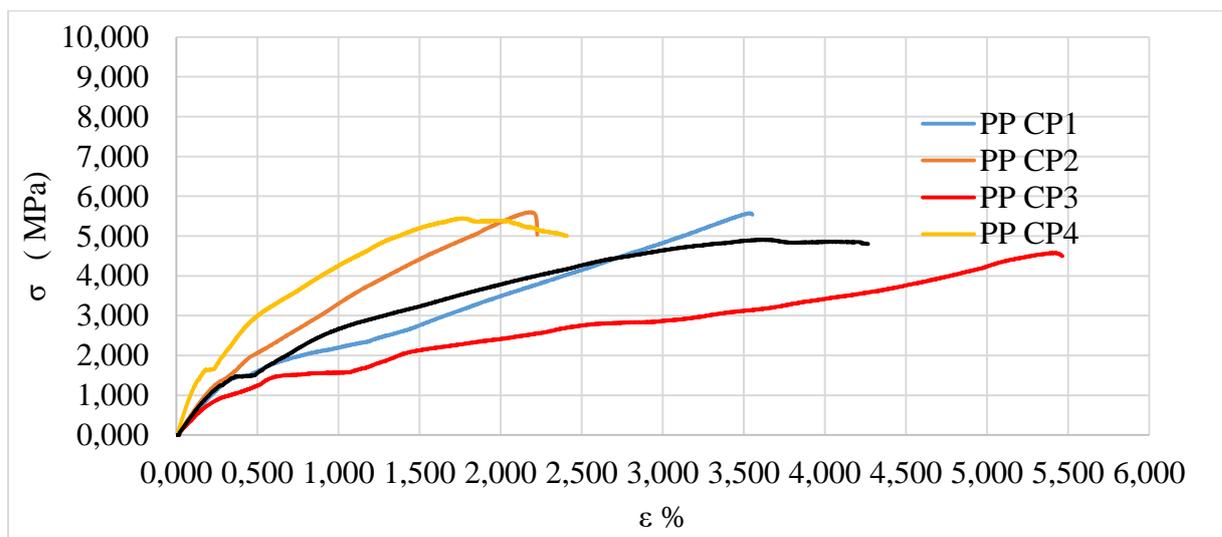
Tabela 2 - Temperaturas de início, fim e de degradação máxima do PP, PP10 e PP+OG

PP			PP 10			PP + OG		
Ti	Tmáx	Tf	Ti	Tmáx	Tf	Ti	Tmáx	Tf
250	439	465	250	450	465	204	444	479

Fonte: Autor

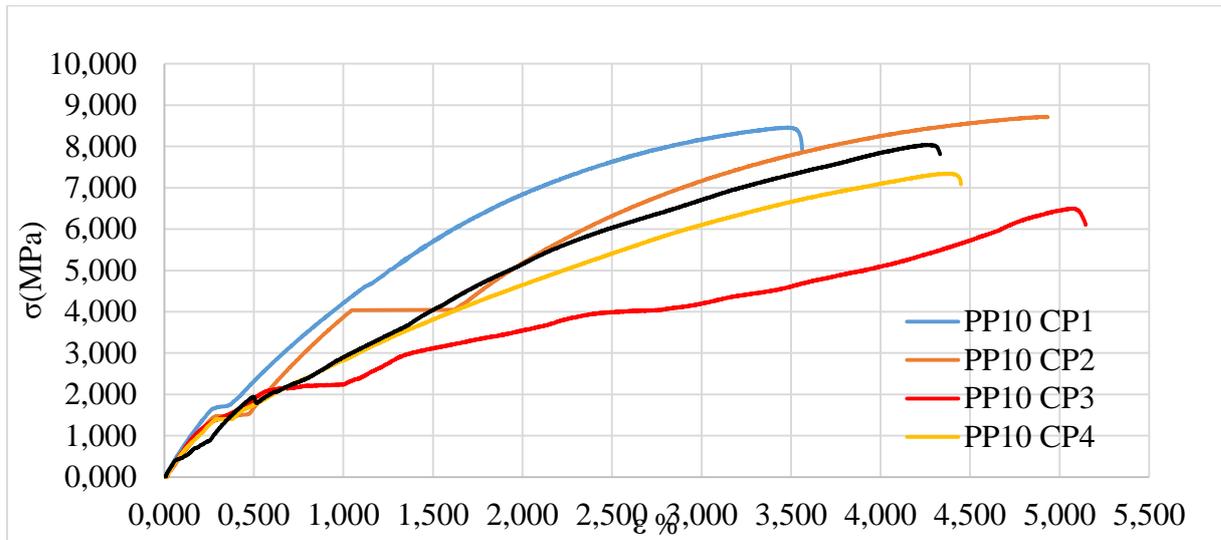
Os resultados obtidos nos ensaios de tração são mostrados na Figura 12 para o PP e na Figura 13 para o PP10.

Figura 12 - Ensaio de Tração PP



Fonte: Autor

Figura 13 - Ensaio de Tração PP10



Fonte: Autor

Os resultados dos ensaios mecânicos plotados em conjunto, para 5 corpos de prova, para cada material estão apresentados na Tabela 2 onde LE é o limite de escoamento do material e LR é o limite de resistência. Os resultados demonstraram que a média dos limites de escoamento calculada para o polipropileno puro foi de $1,46 \pm 0,047$ MPa e para o polipropileno carregado com talco foi de $1,62 \pm 0,072$ MPa.

Tabela 3 - Resultados do ensaio de tração PP e PP10

Corpos de Prova	Polipropileno Puro		Polipropileno com Talco	
	LE (MPa)	LR (MPa)	LE (MPa)	LR (MPa)
CP1	$1,45 \pm 0,01$	$5,56 \pm 0,19$	$1,70 \pm 0,04$	$8,34 \pm 0,33$
CP2	$1,45 \pm 0,01$	$5,54 \pm 0,18$	$1,55 \pm 0,04$	$8,71 \pm 0,51$
CP3	$1,49 \pm 0,02$	$4,51 \pm 0,34$	$1,62 \pm 0,00$	$6,43 \pm 0,63$
CP4	$1,25 \pm 0,11$	$5,36 \pm 0,09$	$1,32 \pm 0,15$	$7,08 \pm 0,31$
CP5	$1,67 \pm 0,11$	$4,89 \pm 0,15$	$1,89 \pm 0,13$	$7,88 \pm 0,10$
Valor Médio	$1,46 \pm 0,05$	$5,18 \pm 0,19$	$1,62 \pm 0,07$	$7,69 \pm 0,37$

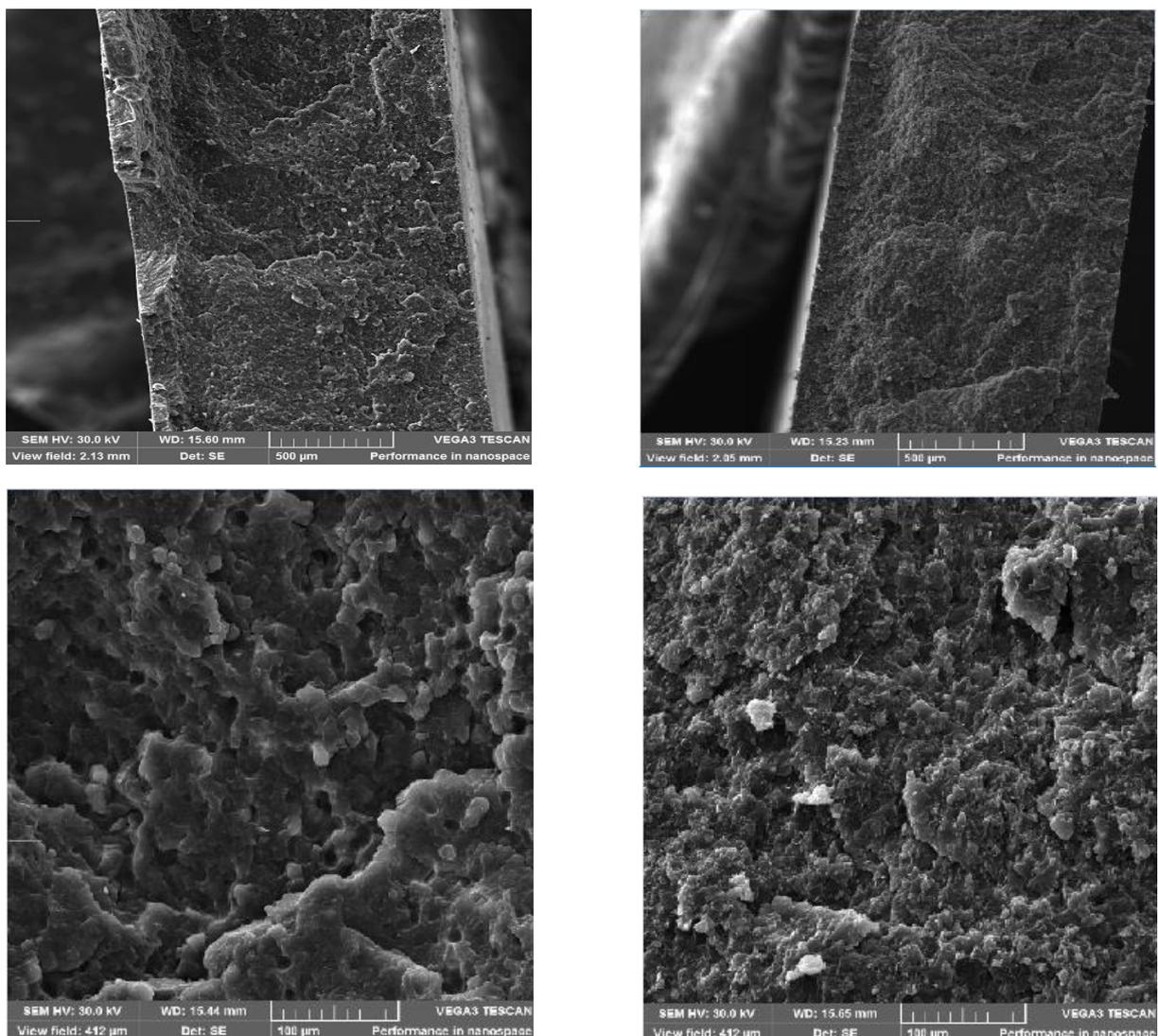
Fonte: Autor

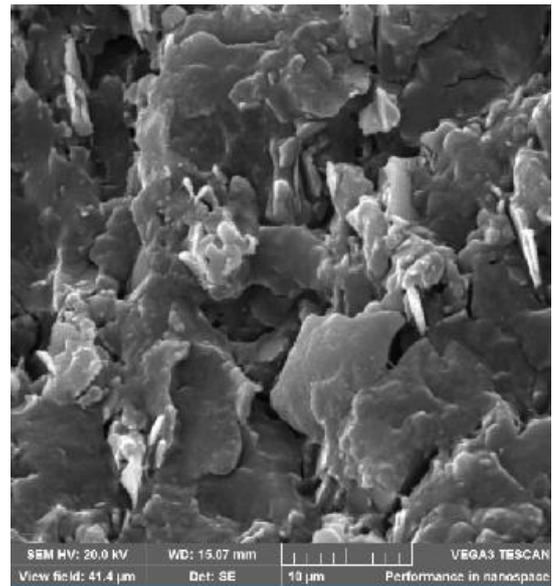
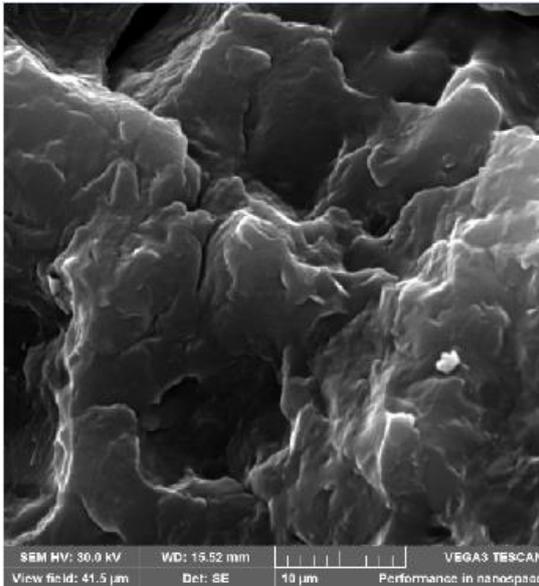
Segundo (CANEVAROLO, 2002), o valor do grau de cristalinidade, mais alto levam ao aumento na tensão de escoamento e na dureza do material polimérico que crescem linearmente com o aumento dessa característica. O aumento na rigidez de um polímero para o outro é verificado pela presença de uma carga inorgânica de maior rigidez que a do PP bem como pelo

aumento da cristalinidade do PP10 em relação ao PP. Essas duas peculiaridades somadas dão ao PP10 maior limite de escoamento. Ainda assim verifica-se que os valores encontrados estão abaixo dos valores referenciados o que pode ser explicado pela espessura pequena dos corpos de prova bem como a presença de irregularidades no material. De forma semelhante também se comporta a tensão limite de resistência à tração que para o PP é de $5,18 \pm 0,188$ MPa e para o PP10 de $7,69 \pm 0,373$ MP. Essa diferença entre os materiais é justificada mais uma vez pela presença de uma carga inorgânica de maior módulo no PP10 que não se faz presente no PP assim como uma maior cristalinidade para aquele material, que faz com que o mesmo tenha maior tensão na ruptura e conseqüentemente maior resistência mecânica. (CAVALCANTE e CANTO, 2012).

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para o PP e o PP10 são mostrados na Figura 14.

Figura 14 - MEV da superfície de fratura do PP e PP10 em diferentes ampliações



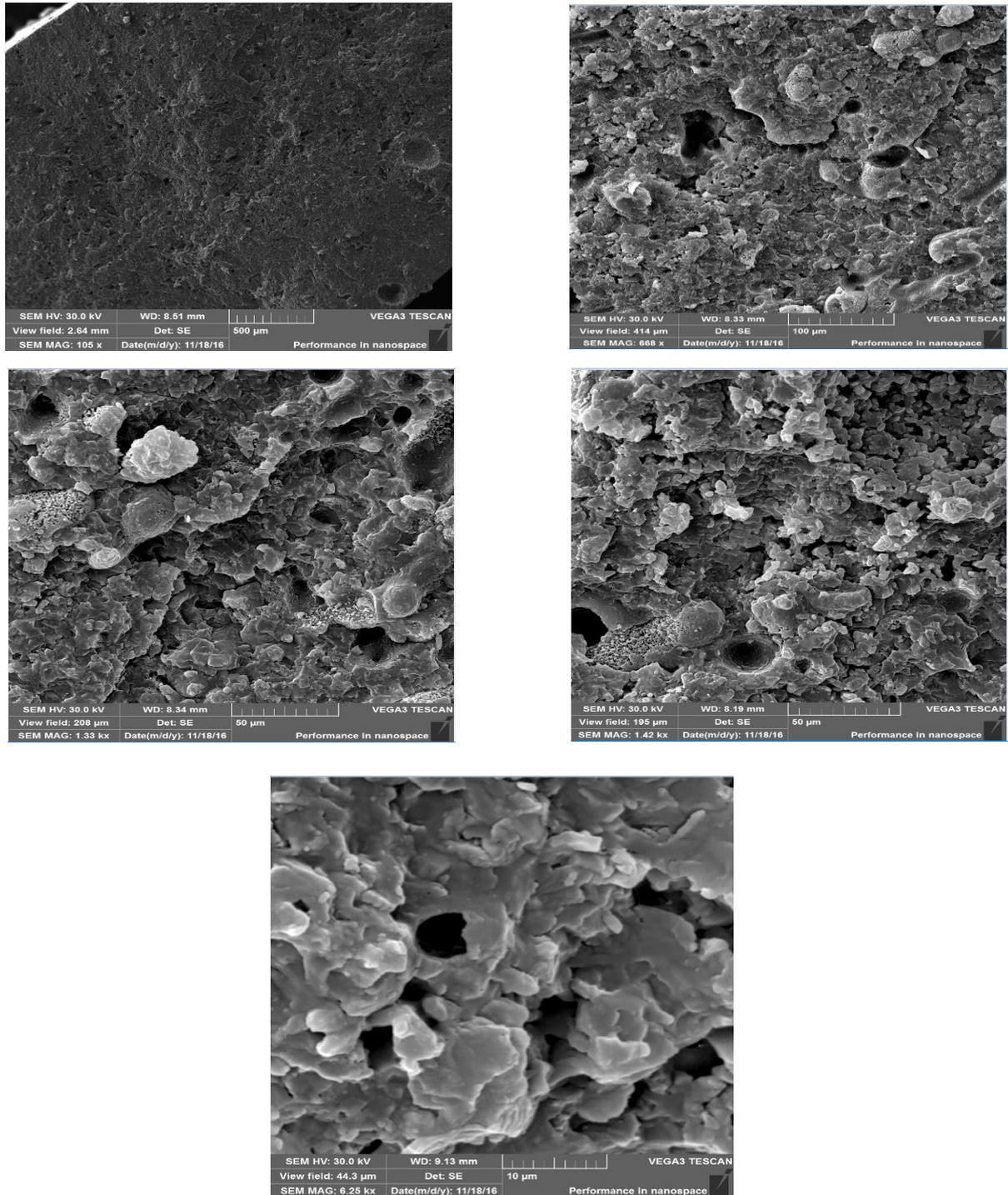


Fonte: Autor

As análises de microscopia eletrônica trazem um comparativo em várias ampliações do PP e PP10. É possível observar a superfície de fratura frágil gerada pela condição de fratura criogênica. Observa-se também a presença de partículas de talco encrustadas na matriz de polipropileno no caso do PP10 e a ausência dessas partículas como o esperado para o PP. Para ambos materiais verifica-se pelas análises de microscopia a presença de defeitos como porosidades. Esses defeitos podem sugerir a ineficiência do processo de moldagem por prensagem que naturalmente gera liberação de gases pelo material que muitas vezes, mesmo realizando etapas de degasagem fica aprisionado no material gerando bolhas e poros além de outros defeitos. Esses defeitos gerados podem explicar o valor baixo de limite de resistência a tração referenciados pela Borealis entre 18,00 MPa - 25 MPa para alguns tipos de polipropilenos semelhantes aos utilizados.

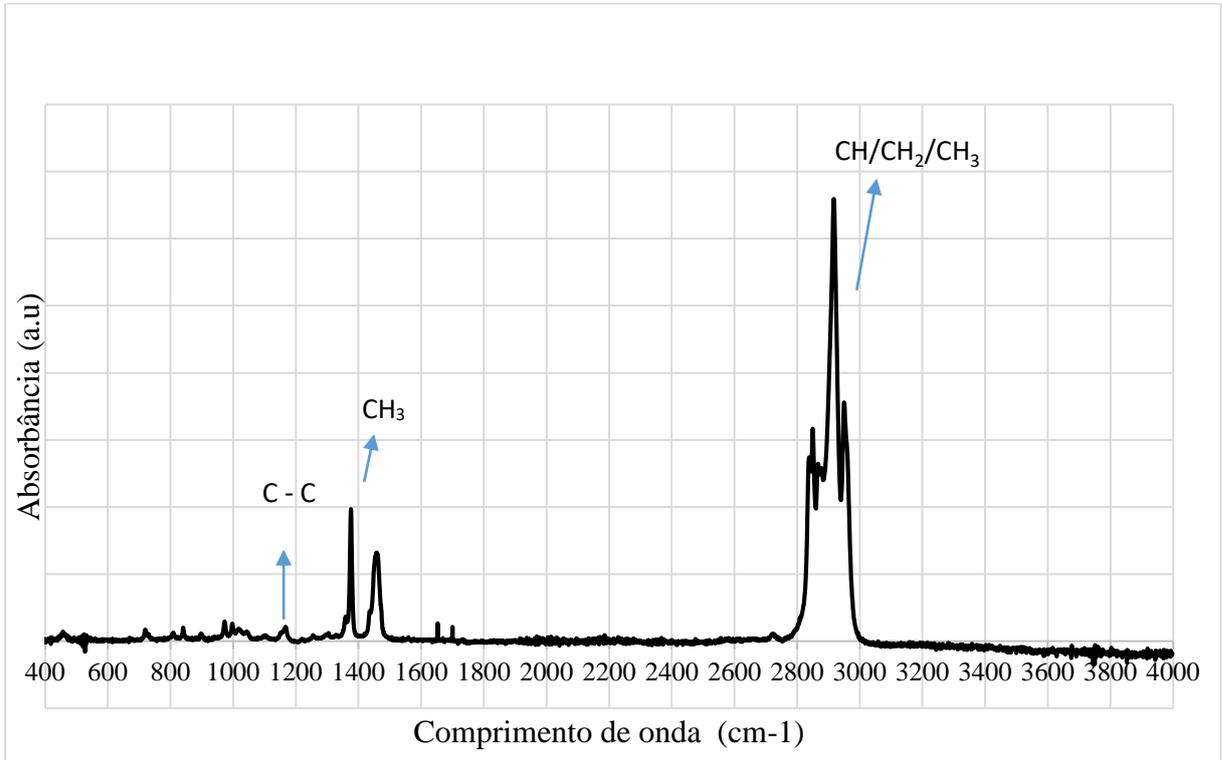
As imagens da mistura com microscopia eletrônica de varredura, mostradas na Figura 15 são apresentadas com várias ampliações. Não foi possível visualizar o grafeno na estrutura devido as limitações da técnica, mas foi possível fazer inferências quanto ao aspecto da mistura obtida pelo misturador. A fratura criogênica da amostra de nanocompósito possibilitou a visualização de defeitos no interior da mistura como porosidades e pontos de irregularidade da matriz. Aparentemente pequenas estruturas pretas de formato característico sugerem que a nanocarga se manteve em aglomerados não dispersando totalmente na matriz polimérica. É possível verificar também a presença de descontinuidades estruturais na matriz do nanocompósito e em comparação com o PP e o PP10 o processo de síntese da mistura gerou mais defeitos no material do que o processo de moldagem dos corpos de prova para o PP e o PP10.

Figura 15 - Diferentes ampliações da mistura de PP + OG

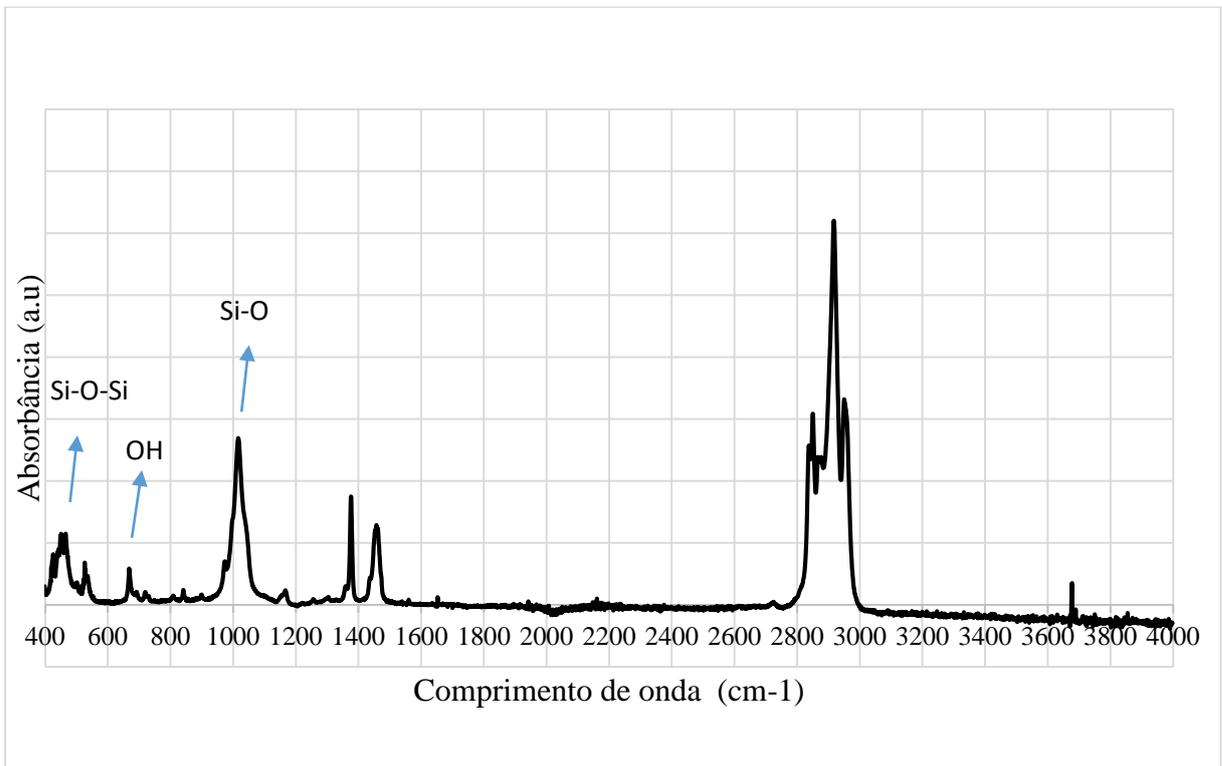


Fonte: Autor

O espectro de FTIR obtido por absorvância, por ATR, para o PP é mostrado na Figura 16 e para o PP10 na Figura 17 e PP + OG na figura 18.

Figura 16 - Espectro de FTIR PP

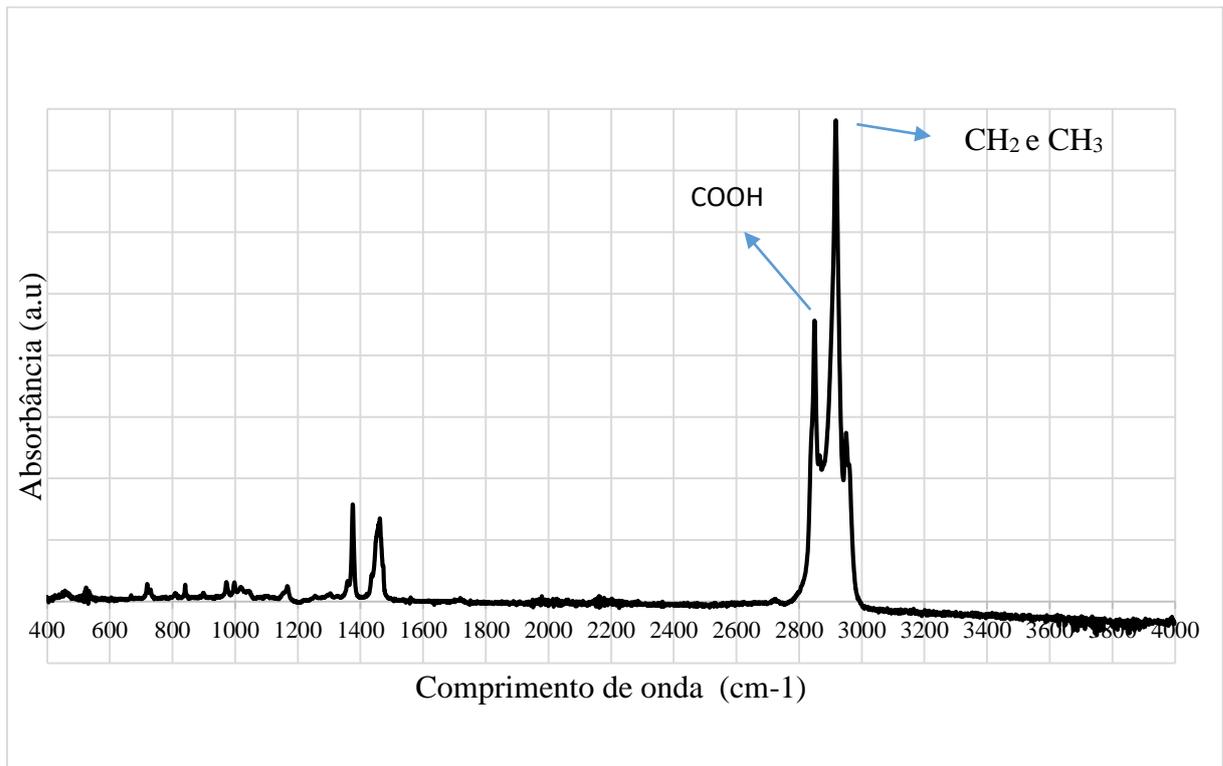
Fonte: Autor

Figura 17 - Espectro de FTIR PP10

Fonte: Autor

No PP pode-se identificar a presença de estiramentos de carbono característicos do material polimérico como as bandas de absorção típicas de ligações CH presentes no polipropileno, ou seja, estiramento de grupos CH/CH₂/CH₃ entre 2850 e 2980 cm⁻¹, deformação angular de grupos CH₃ em 1354 e 1460 cm⁻¹, estiramento de ligações C-C em 1167 cm⁻¹. (ORÉFICE, CARVALHO, *et al.*, 2007). No PP10 onde observa-se todos os estiramentos característicos do PP com exceção dos estiramentos entre 400 e 600 cm⁻¹ e estiramento próximo a 1014 cm⁻¹ que representam respectivamente as ligações de Si-O-Si e Si-O presente na molécula de talco que possui estrutura molecular Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ e o estiramento próximo a 699 cm⁻¹ pertence ao OH livre na estrutura da carga. (PRADO, 2014)

Figura 18 - Espectro de FTIR PPOG



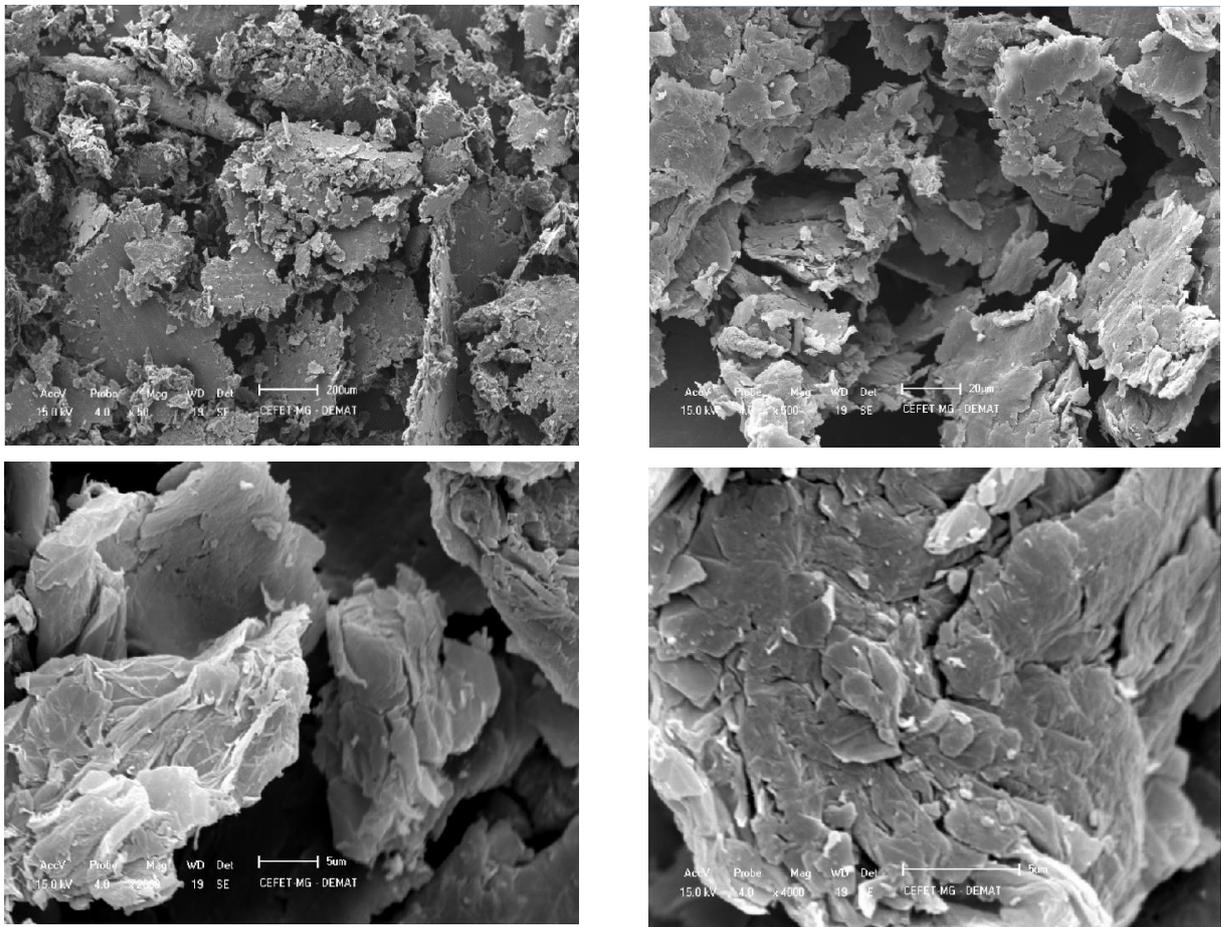
Fonte: Autor

O espectro de FTIR para o PPOG demonstrou mudanças em relação ao espectro de PP entre os comprimentos de onda de 2800 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹ demonstrando um aumento característico da banda associada a grupos carboxila (COOH) que estão presentes na superfície do óxido de grafeno podendo ser gerados pelas imperfeições criadas na funcionalização. O aumento da

banda entre 2800 cm^{-1} e 3050 cm^{-1} associado a presença de grupos CH_2 e CH_3 pode também ser associado a estrutura natural do grafeno. Esses sinais podem indicar a presença de grafeno inserido na matriz de polipropileno. (SAIBOM, SIYAO, *et al.*, 2016) e (TATIANA, MARIA-CRISTINA e CORNELIA, 2014).

As análises de MEV do óxido de grafite, figura 19, demonstram o estado aglomerado do material bem como sua morfologia. Aparentemente a nanocarga encontra-se esfoliada onde em alguns aumentos é possível observar partículas espaçadas do material. Em algumas ampliações verifica-se a estrutura aglomerada do material onde infere-se essa característica morfológica ao padrão natural do material de se aglomerar devido a sua alta afinidade.

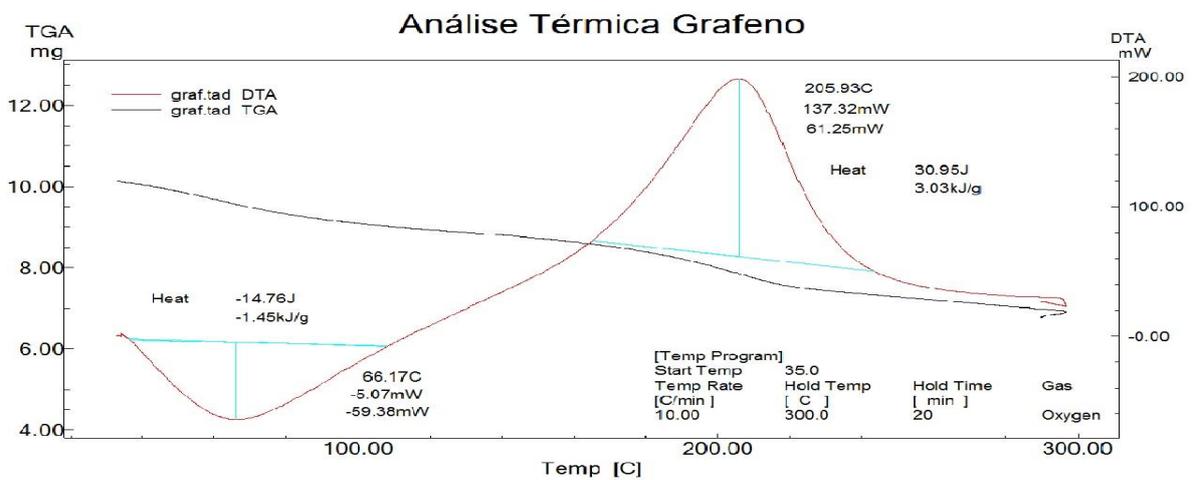
Figura 19-Óxido de grafite obtido em diferentes ampliações



Fonte: Autor

Os resultados obtidos por termogravimetria para o óxido de grafeno são mostrados na Figura 20. Observa-se uma perda de massa de aproximadamente 20% durante o aquecimento do material que pode ser inferida pela perda de água provavelmente adsorvidas no óxido de grafeno ou formação de estruturas como CO₂ ou CO através da pirólise dos grupos funcionais oxigenados produzindo CO, CO₂ e vapor. Dessa forma é possível que haja um pouco de perda de massa por parte da nanocarga durante o processo de mistura do material. (SAIBOM, SIYAO, *et al.*, 2016)

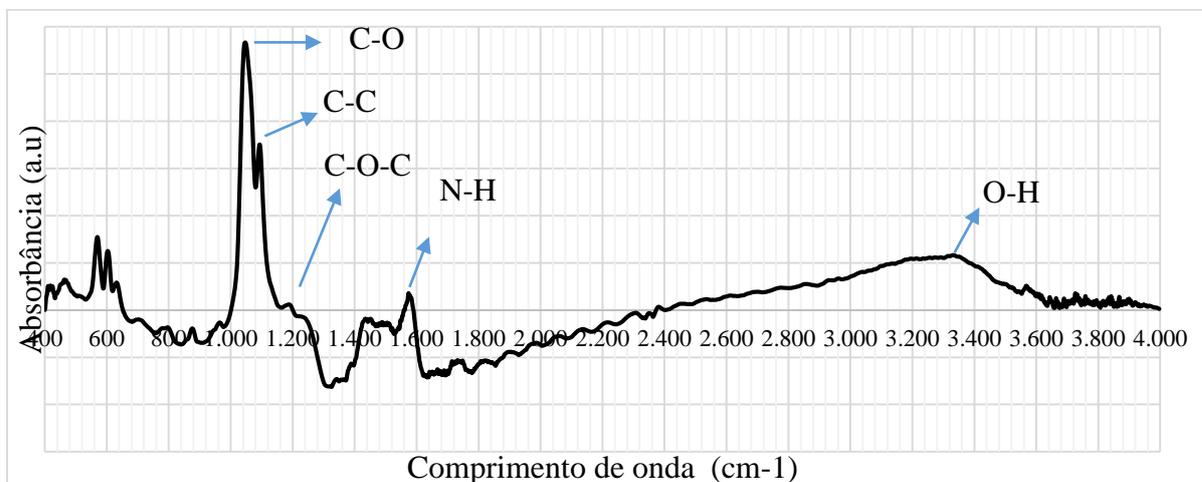
Figura 20 - Análise térmica do Grafeno (TG/DTA)



Fonte: Autor

O espectro de FTIR obtido por absorvância, em pastilha de KBr, para o grafeno é mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Espectro FTIR óxido de Grafeno



Fonte: Autor

O espectro de FTIR obtido para o grafeno demonstra algumas peculiaridades do material, a banda encontrada entre 3000 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} está relacionada ao estiramento (O-H). Ele sugere a presença de água absorvida no óxido de grafite, ou ainda pode ser referente a algum processo de funcionalização que gera defeitos na superfície do material dentre os quais pode-se citar a criação de grupos hydrogenados, grupos carboxílicos e grupos hidroxilados. (RIBEIRO, 2015) (SAIBOM, SIYAO, *et al.*, 2016). As bandas em 1070 cm^{-1} e em 1105 cm^{-1} referentes a estiramentos (C-O) e (C-C) respectivamente sugerem a mistura de modos estruturais que podem ocorrer na superfície do nanomaterial. O pico relacionado a grupamentos epóxi (C-O-C) pode indicar que nem todo o oxigênio disponível foi utilizado na funcionalização do material gerando grupamentos hydrogenados. O material funcionalizado apresentou uma banda de absorbância característico ao estiramento (N-H) podendo sugerir a introdução desses grupos aminas, alquilaminas, na superfícies da estrutura do óxido de grafite, em outras palavras, pode realmente sugerir a funcionalização do material. (SAIBOM, SIYAO, *et al.*, 2016).

7.CONCLUSÃO

Conseguiu-se sintetizar óxido de grafeno esfoliado e caracterizá-lo demonstrando a sua viabilidade de aplicação em nanocompósitos bem como sua morfologia mesmo estando aglomerado. A síntese de tal material possui suas peculiaridades sendo difícil o processo de separação do material em folhas de grafeno pelo micro-ondas bem como a reação de produção do material onde deve se atentar aos detalhes da síntese como reações exotérmicas no processo. A análise de infravermelho desse material sugeriu que foi possível funcionalizá-lo uma vez que foi possível identificar alguns bandas característicos desse tipo de reação e dessa forma sugere-se também que o material estava apto para ser utilizado como nanocarga em nanocompósitos. O ensaio de termogravimetria possibilitou uma simulação da perda de massa do grafeno no processo de mistura de forma que se identificou um possível processo de perda de massa por pirólise no processo.

Foi possível a elaboração de nanocompósitos de polipropileno carregados com 1% de grafeno em massa e compará-los com materiais tradicionalmente utilizados na indústria automobilística como o polipropileno puro e o polipropileno carregado com talco. A realização dos ensaios térmicos como o DSC para todos os polímeros permitiu a quantificação da cristalinidade de cada um de forma em que se observou que nanocompósito fabricado apresentou melhor grau de cristalinidade em relação ao PP e o PP10 sugerindo que pudesse ter um certo aumento de dureza e propriedades mecânicas uma vez que a cristalinidade está relacionada diretamente com tais propriedades. Entretanto, não foi possível fazer inferências quanto as propriedades mecânicas do material obtido sugerindo-se a realização de ensaios de tração para o nanomaterial a fim de quantificar as propriedades mecânicas alteradas. A caracterização das propriedades mecânicas do PP e do PP10 mostraram a dificuldade e ineficácia na produção do material pelo processo de prensagem que gerou inúmeros defeitos superficiais no material como rebarbas e internos como vazios, e este fato gerou propriedades mecânicas inferiores as encontradas na literatura para os materiais. Esse fato foi ratificado pelas imagens de microscopia da superfície de fratura no material. Não foi possível gerar corpos de prova para a mistura PPOG e ensaiá-la por ensaio de tração pela dificuldade de se obter corpos de provas bons por tal processo. Os resultados da degradação térmica para os polímeros sem a nanocarga possibilitaram a quantificação da quantidade em carga inorgânica no material com talco provando que o mesmo possuía 10% de carga de talco.

Os resultados de degradação térmica para a mistura foram inferiores aos valores inferidos na literatura o que sugere que a carga foi pouco dispersa pelo misturador, de forma se tornam necessários mais estudos de dispersão para realmente averiguar a capacidade de melhoria de propriedades da nanocarga de grafeno.

A caracterização dos polímeros utilizando a técnica de FTIR possibilitou a identificação de grupos típicos das cargas, tanto a nanocarga de grafeno quanto a carga de talco comprovando a presença de cada um dos materiais com suas respectivas cargas.

Em relação aos resultados obtidos nesse trabalho o PP10 mostra-se ainda a melhor escolha dentre os 2 materiais por apresentar melhores características térmicas, propriedades mecânicas, além de um custo menor e já estabelecido no mercado. A dispersão da nanocarga não foi efetiva no material que obteve piores resultados em relação a estabilidade térmica bem como propriedades mecânicas, e nesse caso sugere-se um estudo em relação a melhoria das técnicas de dispersão da mesma e outras alternativas de misturas. A fabricação dos corpos de prova de polipropileno por prensagem à quente demonstrou ser ineficaz uma vez que gerou muitas bolhas no material e irregularidades superficiais fazendo com que os valores esperados para o ensaio de tração ficasse subestimados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, D. A. P. D. et al. Development of new polyolefin films with nanoclays. **Macromolecular Nanotechnology**, Santiago de Compostela, n. 43, p. 2229–2243, 8 Janeiro 2007.
- BOUAKAZ, B. S. et al. Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene–PLA nanocomposites. **Applied Clay Science**, p. 69-77, 2015.
- Borealis polypropylene** < www.matweb.com/datasheet/borealis > acesso em 28/11/2016.
- CAI, Z. et al. Reinforcing polyamide 1212 with graphene oxide via a two-step melt compounding process. **ELSEVIER**, 2014.
- CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2^a. ed. São Carlos - SP: Artiliber LTDA, 2002.
- CAVALCANTE, A. P.; CANTO, L. B. Uso de Resíduo Industrial a Base de Resina Fenólica como Carga para o Polipropileno. **Polímeros** , v. vol. 22, n. n. 3, p. 245-252, 2012.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, 13, 2003. 1-13. Instituto de Química, UERJ.
- CUI, Y.; KUNDALWAL, S. I.; KUMAR, S. Gas Barrier Performance of Graphene/Polymer Nanocomposites, 2015.
- FIM, F. D. C. **Síntese e propriedade de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul , 2012.
- GAO, F. et al. **Advances in Polymer Nanocomposites: Types and applications**. [S.l.]: whoodhead publishing, 2012.
- HUANG, G. et al. Combination effects of graphene and layered double hydroxides on intumescent flame-retardant poly(methyl methacrylate) nanocomposites. **ELSEVIER**, p. 78-85, 2014.
- KANG, H.-Y. A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications, 2010. Apostila de Ph.D.

KIM, S.; SEO, J.; DRZAL, L. T. Improvement of electric conductivity of LLDPE based nanocomposite by paraffin coating on exfoliated graphite nanoplatelets. **Elsevier**, p. 581-587, 2010.

KUILA, T. et al. Characterization and properties of in situ emulsion polymerized poly(methylmethacrylate)/graphene nanocomposites. **ELSEVIER**, p. 1856-1861, 2011.

LIBERMAN, S. **Nanocompósitos Poliméricos: Novos mercados para a indústria do plástico**. [S.l.]: Brasken, 2008.

MARTINS, E. D. O. **Estudo de Propriedades Mecânicas do Grafeno por Primeiros princípios**. Belo Horizonte: [s.n.], 2014.

MAZROUAA, A. M. **Polypropylene Nanocomposites**. Cairo: InTech, 2012. 265-283 p. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/polypropylene/polypropylenenanocomposites>>. Acesso em: 10 2015 2015.

O'NEILL, A.; BAKIRTZIS, D.; DIXON, D. Polyamide 6/Graphene composites: The effect of in situ polymerisation on the structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. **ELSEVIER**, p. 353-362, 2014.

ORÉFICE, R. L. et al. Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 98-103, 2007.

OTA, W. N. **Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro usado pela indústria automotiva nacional**. [S.l.]. 2004.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187–3204, 2008.

POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Elsevier**, n. 52, p. 5-25, 2011.

PRADHAN, A. K.; SWAIN, S. K. Oxygen Barrier of Multiwalled Carbon Nanotube/Polymethyl Methacrylate Nanocomposites Prepared by in situ Method. **ELSEVIER**, p. 391-395, 2014.

PRADO, M. A. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO/ Ni-TALCO**. [S.l.]. 2014.

PRESTING, H. Future nanotechnology developments for automotive applications. **Materials Science and Engineering**, p. 737–741, 2003.

QIU, F. et al. Functionalized graphene sheets filled isotactic polypropylene nanocomposites. **Composites: Part B**, 2014.

RIBEIRO, H. **Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas. Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas**. Belo Horizonte: [s.n.], 2015.

SAIBOM, P. et al. Graphene-polyethylene nanocomposites: Effect of graphene functionalization. **Polymer**, September 2016.

TATIANA, N. M.; MARIA-CRISTINA, P.; CORNELIA, V. TG/FTeIR/MS study on thermal decomposition of polypropylene/biomass composites. **Polymer degradation and stability**, p. 13-20, 2014.

WALLNER, E. et al. Nanotechnology Applications in Future Automobiles. **SAE International**, 2010.

WENJI GUO, J. C. S. S. Q. Z. In situ Monitorig the Molecular Diffusion Process in Graphene Oxide Membranes by ATR-FTIR Spectroscopy, 2012. 51-63.

YANG, X. et al. Synthesis and characterization of alkylamine–functionalized graphene for polyolefin–based nanocomposites. **Applied Surface Science**, 2014.

ZHANG, L. et al. Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 538-546, 2015.

ZHAO, S. et al. Crystallization behaviors in the isotactic polypropylene/graphene composites. **Elsevier**, v. 55, p. 4125-4135, 2014.