

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ESFOLIAÇÃO DO GRAFITE E PRODUÇÃO DE *MASTERBATCH*  
DE GRAFENO/FLG PARA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS**

**Douglas Alexandre Simon**

**Orientação: Profa. Dra. Raquel Santos Mauler**

**Tese de Doutorado**

**Porto Alegre, Dezembro de 2016**

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ESFOLIAÇÃO DO GRAFITE E PRODUÇÃO DE *MASTERBATCH*  
DE GRAFENO/FLG PARA ADIÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS**

**Douglas Alexandre Simon**

Tese realizada sob a orientação da Profa Dra. Raquel Santos Mauler, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Dezembro de 2016

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Rui e Norma, berço do meu caráter  
e a minha esposa Eveline, fonte da minha força!*

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho é o resultado de um longo e tortuoso caminho, trilhado com andar não-retilíneo, como passos de bêbado. Neste caminho cruzamos por muitos rostos, muitas histórias. Mudamos e fomos mudados, conhecemos e fomos conhecidos, no qual a única estabilidade foi a transformação.

Iniciamos como árvore jovem, que se dobra ao primeiro vento e se inunda com a chuva leve. Lentamente crescemos raízes, nos agarrando a pedras robustas, imóveis, estáveis. Havendo criado boa base, começamos a espalhar os galhos, tocar o céu e a tudo que nos rodeava. Cruzamos o Verão e o Inverno, sentimos o acalento do Sol e a secura na terra.

Tendo permanecido de pé, dos galhos principais brotaram folhas e de seu meio vieram frutos. No início tímidos e amargos, mas aqueles que resistiram à chuva se tornaram belos e doces. Aos poucos os frutos estão amadurando, portando sementes germinadoras. Novas árvores estão a caminho.

Agradecemos ao Sol e a Chuva pela nutrição, às Rochas pela base forte e ao Solo Fértil por permitiram o nosso cultivo ao longo de outras jovens árvores, formando um bosque dedicado a contribuir com a compreensão da Natureza.

Agradeço aos bons e maus momentos e àqueles que os compartilharam, por fazer dessa experiência um longo aprendizado. Em especial à Profa. Raquel Santos Mauler, Edson Francisquetti e Eveline Bischoff, por produzir muitos desses bons momentos, que agora escrevo no Livro da Saudade.

Que Ele possa permitir a outros, a Felicidade que aqui vivi!

## LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS A PARTIR DESTA TESE

### PATENTE

Simon, Douglas Alexandre; Bischoff, E.; Mauler, R. S.; Schrekker, H. S.; Lavorgna, M.; Ambrosio, L.; Xia, H. Registro Número: BR1020160223032. **Processo De Produção De Grafeno E Uso Do Mesmo**, 2016. Categoria: Processo. INPI, Data de depósito: 27/09/2016.

### ARTIGOS EM PUBLICAÇÃO

D.A. Simon, E. Bischoff, G.G. Buonocore, P. Cerruti, M.G. Raucci, H.S. Schrekker, M. Lavorgna, L. Ambrosio, and R.S. Mauler; **Graphene-based masterbatch obtained via modified-PVOH liquidshear exfoliation and its application in enhanced polymer Composites**; submetida à Nanoscale em novembro de 2016.

### TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

Simon, Douglas Alexandre; Bischoff, E.; Francisquetti, E.; Oliveira, R. V. B. **Poly(propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Effect of Viscosity at Dielectrical Permittivity**. In: Simpósio Latino Americano de Polímeros, 2014, Porto de Galinhas-PE. Anais do XIV SLAP, 2014.

Simon, Douglas Alexandre; Bischoff, E.; Francisquetti, Edson L.; Mauler, R. S. **Uso de Masterbatch de Grafeno em filmes de PLA** In: 1º MultiMAT, 2016, Porto Alegre. Anais do 1º MultiMAT, 2016.

Simon, Douglas Alexandre; Bischoff, Eveline; Francisquetti, E.; Pannico, M.; Musto, P.; Lavorgna, M.; Ambrosio, L.; Mauler, R. S. **The use of High Amorphous Vinyl Alcohol as Surfactant in Liquid Shear Exfoliation of Graphene** In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2015.

Simon, Douglas Alexandre; Bischoff, E.; Daitx, T; Mauler, R. S. **Effect of graphite oxidation in the thermal properties and flame retardant of polypropilene/graphite oxide nanocomposites**. In: Frontiers in Polymer Science, 2015, Riva del Garda, Italia. Anais do Frontiers in Polymer Science. London: Elsevier, 2015.

Simon, Douglas Alexandre; Bischoff, E.; Daitx, T.; Benetti, L; Mauler, R. S. **Understanding the effect on the morphology of Halloysite as a second filler in PP/Graphene nanocomposites**. In: 31st Conference of the Polymer Processing Society, 2015, Jeju. Anais do 31st Conference of the Polymer Processing Society, 2015.

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. GRAFENO E SUAS PROPRIEDADES.....	4
2.2. FORMAS DE OBTENÇÃO DE GRAFENO .....	6
2.2.1. Técnicas Bottom-Up.....	6
2.2.2. Técnicas Top-Down.....	7
2.3. ESFOLIAÇÃO DE GRAFENO EM LÍQUIDO .....	8
2.4. ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DO GRAFENO .....	12
2.5. MASTERBATCH DE GRAFENO/FLG .....	13
2.6. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	16
2.6.1. Obtenção dos Nanocompósitos.....	17
2.6.1.1. Polimerização in situ .....	17
2.6.1.2. Intercalação em solução .....	18
2.6.1.3. Intercalação no estado fundido .....	18
2.6.2. Nanocompósitos poliméricos com grafeno/FLG.....	19
2.6.3. Permeabilidade aos gases .....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
3.1. MATERIAIS .....	23
3.2. MÉTODOS.....	24
3.2.1. Produção de Grafeno .....	24
3.2.2. Produção do Masterbatch de Grafeno (GrM) .....	25
3.2.3. Produção dos Nanocompósitos de Grafeno .....	26
3.2.4. Caracterização do Grafeno .....	27
3.2.4.1. Pendant Drop.....	27
3.2.4.2. Espectroscopia de luz Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	28

3.2.4.3.	Análise Termogravimétrica.....	28
3.2.4.4.	Espectroscopia Raman .....	28
3.2.4.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	29
3.2.4.6.	Potencial Zeta.....	29
3.2.4.7.	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	29
3.2.4.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	30
3.2.5.	Caracterização de Masterbatch de Grafeno/FLG .....	30
3.2.6.	Caracterização dos Nanocompósitos de grafeno/FLG .....	30
3.2.6.1.	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	31
3.2.6.2.	Análise Térmica .....	31
3.2.6.3.	Permeabilidade à Água .....	31
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
4.1.	MEDIDA DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DOS LÍQUIDOS .....	33
4.2.	MEDIDA DA ENERGIA DE CISALHAMENTO.....	36
4.3.	MEDIDA DA DISSIPACÃO DE ENERGIA ATRAVÉS DE CALOR .....	40
4.4.	RENDIMENTO DO PROCESSAMENTO .....	41
4.5.	TEMPO DE PROCESSAMENTO.....	46
4.6.	ANÁLISE DA QUALIDADE DO GRAFENO/FLG .....	48
4.6.1.	Espectroscopia Raman.....	48
4.6.2.	Morfologia das Partículas .....	55
4.6.3.	Estabilidade da Suspensão.....	56
4.7.	ANÁLISE DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS .....	58
4.7.1.	Espalhamento de Luz Dinâmico .....	59
4.7.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	65
4.8.	CARACTERIZAÇÃO DO MASTERBATCH DE GRAFENO/FLG .....	66
4.9.	NANOCOMPÓSITOS OBTIDO COM MASTERBATCH DE GRAFENO/FLG .....	68
5.	CONCLUSÕES .....	75



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 78

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{\gamma}_{RE}$  = Cisalhamento gerado no Rotor-Estator

$\dot{\gamma}_{eff}$  = Taxa de Cisalhamento Efetiva

$\dot{\gamma}_{min}$  = Taxa Mínima de Cisalhamento

$\dot{\gamma}_t$  = Taxa Média de Cisalhamento Turbulento

$\gamma_{SL}$  = Energias Interfaciais Sólido – Líquido

$\delta_h^2$  = Energia das Ligações de Hidrogênio

$\gamma_{LG}$  = Energias Interfaciais Líquido – Gás

$\gamma_{SG}$  = Energias Interfaciais Sólido – Gás

$\delta_d^2$  = Energia de dispersão

$\delta_p^2$  = Energia Polar

$\tau_L$  = Energia Superficial

$\Delta r$  = Distância entre o Rotor e o Estator (gap)

$A$  = Absorbância

$C$  = Concentração de Grafeno

$\cos\theta$  = Ângulo de Contato no Equilíbrio

$D$  = Diâmetro

$D_{diff}$  = Coeficiente de Difusão

$E_{EL}$  = Energia de Entropia do Líquido

$F_C$  = Força Coesiva

$F_G$  = Força de Atração da Gravidade

$g$  = Força da Gravidade

$K$  = Constante de Lâmina

$k$  = Constante de Boltzman

$l$  = Caminho Óptico

$L$  = Comprimento de Deslizamento

$m$  = Massa

$N$  = Rotação do rotor

$N_p$  = Número de Potência

$P$  = Potência do motor

$P'$  = Coeficiente de Permeabilidade

$R^2$  = Coeficiente de Determinação

$r_a$  = Raio da Agulha

$Re$  = Número de Reynolds

$r_e$  = Raio da Esfera

$S_{eq}$  = Parâmetro de Sorção no Equilíbrio

$S_L$  = Entropia da Superfície do Líquido

$T$  = Temperatura

$\alpha$  = Coeficiente de Extinção

$\Gamma$  = Tensão Superficial

$\delta^2$  = Energia Coesiva

$\varepsilon$  = Dissipação de Energia

$\zeta$  = Potencial Zeta

$\eta$  = Viscosidade

$\rho$  = Densidade

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fonte de todas as estruturas gráficas. Grafeno 2D é o elemento construtivo de Fullerenos, Nanotubos e do grafite. Geim, A.K. e K.S. Novoselov, 2007 <sup>2</sup> .....	5
Figura 2: A estrutura esquemática do óxido de grafeno, proposta derivada do modelo de Klinowski e Lerf. H. He, J. Klinowski e A. Lerf, 1998 <sup>45</sup> .....	7
Figura 3: Técnicas de Esfoliação do grafite em grafeno. Em (a) oxidação-redução do grafite e em (b) sonificação. ....	9
Figura 4: Fragmentação do grafite em partes menores até a obtenção do grafeno induzida por ultrassom. A. Alaferdov e colaboradores, 2014 <sup>57</sup> .....	10
Figura 5: Delaminação do Grafeno a partir do grafite. ....	10
Figura 6: Deslizamento das folhas de grafeno a partir do grafite no sentido do fluxo (representado pela força F). Paton e colaboradores, 2014 <sup>11</sup> .....	11
Figura 7: Adsorção de surfactante à superfície das partículas. Hsieh e colaboradores, 2013 <sup>16</sup> . .....	11
Figura 8: Esquema do processo de intercalação in situ.....	17
Figura 9: Ilustração do processo de intercalação em solução.....	18
Figura 10: Esquema do processo de intercalação no estado fundido. ....	18
Figura 11: Representação esquemática da difusão de um gás na matriz polimérica .....	21
Figura 12: Estrutura dos surfactantes utilizados. (a) T80, (b) T100 e (c) SBDS. ....	24
Figura 13: Sublimação da água por liofilização e masterbatch de grafeno (GrM) obtido (à direita). ....	26
Figura 14: Medição de ângulo de contato por pendant drop de H <sub>2</sub> O DI (em azul) e de soluções de H <sub>2</sub> O DI e Tween 80 (vermelho), H <sub>2</sub> O DI e Triton X-100 (verde) e H <sub>2</sub> O DI e SBDS (laranja). As concentrações H <sub>2</sub> O DI:surfactante foram mantida em 200:1 para esta comparação. ....	33
Figura 15: Relação entre a rotação e o cisalhamento produzido em rotor-estator. ....	37
Figura 16: Relação entre a rotação e o cisalhamento produzido em liquidificador. ....	39
Figura 17: Comparação de Cisalhamento entre sistemas de esfoliação.....	40
Figura 18: Gráfico de Temperatura x Tempo dos processos de esfoliação para SBDS (valores similares para os demais surfactantes) .....	41
Figura 19: Amostras preparadas no liquidificador com diferentes surfactantes após 12 horas de centrifugação. ....	42

Figura 20: Espectro de UV-Vis das dispersões de grafeno (em diluição 1:8) preparadas com diferentes surfactantes. Amostras produzidos no liquidificador por 100 minutos e centrifugado por 60 min à 4000 RPM. ....	43
Figura 21: TGA das dispersões de grafeno/FLG preparadas em liquidificador com o auxílio de Tween 80 e Triton X-100. ....	45
Figura 22: Relação entre o tempo de processamento e a concentração para amostras preparadas pelo sistema de cisalhamento de rotor-estator (linha pontilhada e estrela) e liquidificador (linha e quadrado). ....	47
Figura 23: Espectro Raman relativo a grafeno e FLG de 2, 3 e 4 camadas produzidos por CVD. Wang e colaboradores, 2008 <sup>138</sup> .....	49
Figura 24: Espectros Raman do grafite e do grafeno produzidos por CVD. Adaptado de Ni et al, 2008 <sup>137</sup> .....	50
Figura 25: Espectro Raman dos picos D e G para o grafite e partículas produzidas no liquidificador com os surfactantes mPVOH (vermelho), Triton X-100 (azul) e Tween 80 (verde). ....	51
Figura 26: Espectro Raman para o pico 2D do grafite e partículas produzidas no liquidificador com os surfactantes mPVOH (vermelho), Triton X-100 (azul) e Tween 80 (verde). A barra pontilhada destaca o comprimento de onda de 2700 cm <sup>-1</sup> .....	52
Figura 27: Espectro Raman para partículas de grafeno/FLG e filmes filtrados. Yi e Shen, 2014 <sup>58</sup> .....	53
Figura 28: Relação entre velocidade de centrifugação e I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> na esfoliação cisalhante em líquido. Paton et al, 2014 <sup>11</sup> .....	54
Figura 29: Micrografia de MET das partículas de grafeno produzidos pelo método do liquidificador e com diferentes surfactantes. (a) grafeno produzido com mPVOH – barra de escala 200nm. (b1) e (b2) grafeno produzido com Tween 80 – barras de escala de 1 µm e 200nm, respectivamente. (c1) e (c2) grafeno produzido com SDBS – barras de escala de 1 µm e 200nm, respectivamente. ....	55
Figura 30: Potencial zeta de amostras preparadas com três surfactantes diferentes utilizando-se o liquidificador. ....	57
Figura 31: Estabilidade das dispersões após 8 meses de preparação para os surfactantes (a) Tween 80 e (b) mPVOH.....	58
Figura 32: Distribuição de tamanho de partícula a diferentes tempos de processamento no liquidificador e com o uso de Triton X-100. ....	61

Figura 33: Distribuição de tamanho de partículas produzidas por Rotor-Estator (preto) e por Liquidificador (vermelho), ambas com o uso de Triton X-100. ....	62
Figura 34: Distribuição de tamanho de partículas produzidas por diferentes surfactantes. Ambos os métodos de preparação estão representados. ....	63
Figura 35: Ação das forças na esfoliação do grafite. Em azul estão as forças de cisalhamento. Em vermelho está representada a pressão hidrodinâmica sobre a partícula. O surfactante é apresentado na forma de círculos roxos. ....	63
Figura 36: Mecanismo de esfoliação por rotor-estator. Nota-se que as forças de cisalhamento são superiores às de pressão hidrodinâmica (a), levando à fragmentação em partículas menores (b). ....	64
Figura 37: Mecanismo de esfoliação por liquidificador. As forças hidrodinâmicas são mais altas do que o cisalhamento sobre as partículas (a), levando ao deslizamento das folhas nas superfícies, bem como a delaminação das arestas (b). ....	65
Figura 38: Micrografias de MEV de filmes de grafeno/FLG. À esquerda a imagem do filme produzido neste trabalho e à direita imagem de filme produzido pelo grupo de Coleman. Ambas as imagens estão na mesma escala. ....	66
Figura 39: Termograma do mPVOH puro (preto) e do GrM (vermelho). ....	68
Figura 40: Análise Dinâmico-Mecânica do EGmPVOH e seus nanocompósitos.....	69
Figura 41: Permeabilidade à água de filmes de EGmPVOH (preto) e seus nanocompósitos (em vermelho).....	70
Figura 42: Efeito do grafeno/FLG na permeabilidade à água de filmes de PEBD. ....	70
Figura 43: Módulo de Armazenamento - $E'$ (linha contínua) e Módulo de Perda - $E''$ (linha tracejada) do PEBD e seus nanocompósitos. ....	71
Figura 44: DSC do segundo aquecimento do PEBD e seus nanocompósitos.....	72
Figura 45: Efeito do grafeno/FLG na permeabilidade à água de filmes de PLA.....	73
Figura 46: Módulo de Armazenamento - $E'$ (linha contínua) e Módulo de Perda - $E''$ (linha tracejada) do PLA e seus nanocompósitos. ....	74
Figura 47: DSC do resfriamento do PLA e seus nanocompósitos. ....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista de trabalhos descrevendo o uso de masterbatch de grafeno .....	15
Tabela 2: Composição dos nanocompósitos de grafeno/FLG (em massa) .....	27
Tabela 3: Determinação da Tensão Superficial das amostras de líquido. ....	34
Tabela 4: Energia de Superfície calculada a partir das tensões superficiais. ....	35
Tabela 5: Concentração de grafeno nas soluções preparadas com liquidificador .....	44
Tabela 6: Dados das tendências lineares dos gráficos de concentração x tempo.....	47
Tabela 7: Relação $I_D/I_G$ para os grafenos produzidos por liquidificador. ....	53

## RESUMO

Um método simples e de baixo custo para a produção de um *masterbatch* de grafeno e grafeno de poucas camadas (FLG) por meio da esfoliação por cisalhamento assistido por polímero do grafite em meio aquoso foi extensivamente investigado. De forma detalhada, um polivinil álcool modificado (mPVOH) caracterizado por uma energia de superfície da solução similar à do grafeno e outros 3 surfactantes foram usados para a produção de partículas de grafeno/FLG. O rendimento com mPVOH é maior do que de outros surfactantes, além de exibir uma estreita distribuição de tamanhos de partícula. O *masterbatch* preparado com mPVOH contém 4,38% em peso de partículas de grafeno/FLG e foi diretamente incorporado em polímero para a produção de nanocompósitos por intercalação em estado fundido. Filmes preparados pela mistura do *masterbatch* com um grade para extrusão de um polivinil álcool mostrou uma redução de 78% na permeabilidade à água ao mesmo tempo que o módulo de armazenamento aumentou 48% quando apenas 0,3% de grafeno/FLG foi adicionado. Também foram percebidas melhorias nas propriedades de barreira do PLA e do PEBD, com um aumento de 520% no módulo de armazenamento dos filmes de PLA. Estes resultados abrem um novo caminho para o uso de *masterbatch* de grafeno/FLG na indústria de embalagens.



## **ABSTRACT**

A simple and unexpensive method for the production of graphene-based masterbatch via polymer-assisted shear exfoliation of graphite in water was comprehensively investigated. In detail, a modified polyvinyl alcohol (mPVOH) characterized by solution surface energy comparable with that of graphene and another three compounds were used as surfactant for the production of graphene-few layers graphene (FLG) particles. These particles exhibit a higher output than that obtained by graphite liquid-exfoliation using common surfactants, along with a narrower size distribution. A mPVOH-masterbatch containing 4.38 wt% of graphene-like particles was produced, and directly used for the production of polymer nanocomposites by melt processing. Films prepared by blending the graphene-based masterbatch with an extrusion grade polyvinyl alcohol showed a 78% reduction in water permeability and a 48% increase in storage modulus when only 0.3wt% of graphene-like particles is added. Improved barrier properties were also observed for PLA and LDPE-based films, as well as an increment of about 520% in the storage modulus of PLA-based films. These results will open up a new pathway for using graphene-based masterbatch in the packaging industry.

# 1. INTRODUÇÃO

Em 2004 Geim e Novoselov<sup>1</sup> estabeleceram uma nova era na ciência dos materiais pela isolamento do primeiro material bidimensional (2D), o grafeno, por meio da técnica de microclivagem mecânica. Grafeno é um material bidimensional com um átomo de espessura, arranjado em uma estrutura hexagonal e formado por ligações sp<sup>2</sup> entre carbonos<sup>2</sup>. Em seguida, revelou-se que o grafeno possuía propriedades mecânicas e elétricas únicas<sup>3</sup>. Estas características distintas lhe conferem potencial para ser aplicado em diferentes ramos da indústria, sendo no segmento de eletrônica uma opção para a nova geração de dispositivos<sup>4</sup>.

Grafenos de alta qualidade obtidos por microclivagem possuem limitado rendimento do processo produtivo. Desta forma, métodos alternativos vêm sendo propostos para a produção de grafeno de alta qualidade, que permitam a aplicação viável em escala industrial.

Os métodos de produção de grafeno tem atraído muita atenção e obtido rápido progresso na última década<sup>5,6</sup>, principalmente por meio da deposição química de vapor<sup>7</sup> (CVD, *chemical vapor deposition*) e pela redução do óxido de grafeno<sup>8,9</sup>, mas tendo seu real potencial ainda oculto pela dificuldade de obtenção. Recentemente, a introdução da técnica *top-down* de esfoliação do grafite em líquido<sup>10</sup> apresentou-se como alternativa de baixo custo e com possibilidade de ser aplicada em larga escala<sup>11</sup>. Nesta técnica, o grafite é disperso em solvente ou solução aquosa com surfactante. A esfoliação pode ser obtida por meio de sonificação<sup>12</sup> (longos tempos com baixa energia) ou de cisalhamento<sup>11</sup> (curtos tempos com alta energia), levando à delaminação do grafite em grafeno.

Esfoliação por cisalhamento em líquidos (LSE ou *Liquid Shear Exfoliation*) pode produzir forças cisalhantes na ordem de 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> com rotores a 5000 RPM, o que leva à produção de grafeno em minutos<sup>13</sup>. Esta técnica gera partículas de grafeno e grafenos de poucas camadas (do inglês, *few layers graphene* - FLG), além de nanoplateletes de grafeno (GNP), mas estes são removidos pelo processo de centrifugação juntamente com partículas não esfoliadas<sup>14,15</sup>.

Para atingir uma produção com concentração mais elevada de grafenos/FLG e de maior razão de aspecto em água, a escolha do surfactante tem papel fundamental. Tem sido descrito na literatura que para elevar o rendimento, a energia de superfície ( $\delta S$ ) da

solução esfoliante deve ser similar à do grafeno ( $46,7 \text{ mN m}^{-1}$ )<sup>16,17</sup>. As partículas obtidas são estabilizadas pelas moléculas do surfactante, o que pode levar a redução das propriedades das aplicações no qual o grafeno/FLG é empregado<sup>18</sup>.

Além disso, após a produção das partículas, o problema de preparar nanocompósitos poliméricos baseados em grafenos permanece. Geralmente, no processo de esfoliação em líquido, após a esfoliação do grafite, são realizadas diversas etapas complementares para obter grafenos/FLG disponíveis para serem incorporados à matriz<sup>19</sup>. Estas etapas incluem:

- Separação das partículas não-esfoliadas por filtração ou decantação;
- Remoção parcial do solvente ou troca de solventes;
- Centrifugação e coleta do sobrenadante das dispersões, em etapas subsequentes com elevação da velocidade angular, a fim de refinar a separação de GNP dos grafenos e FLG;
- Remoção parcial ou total do solvente;
- Lavagens para remoção parcial do surfactante;
- Evaporação final do solvente.

Este processo é muito intensivo em tempo e não permite o aproveitamento completo das partículas geradas inicialmente, reduzindo o rendimento.

Na indústria de transformação de polímeros, a forma usual de incorporar aditivos, cargas e pigmentos à matriz é por meio de *masterbatch*, ou seja, uma composição concentrada que é dispersa durante o processo produtivo. Esta abordagem foi testada eventualmente para óxidos de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos em matrizes diversas<sup>20,21,22</sup>. Entretanto, para grafenos e FLG não-funcionalizados não foram encontrados trabalhos na literatura.

Quando aplicados aos nanocompósitos poliméricos, grafeno/FLG tem como objetivo principal aumentar significativamente a rigidez com baixos níveis de adição (inferiores à 1%), sem afetar negativamente outras propriedades<sup>14</sup>. Adicionalmente, essas partículas também podem melhorar a condutividade térmica e elétrica. A capacidade do grafeno de ser impermeável a líquidos e gases<sup>23</sup> contribuiu para a redução da permeabilidade aos gases (tanto a CO<sub>2</sub> quanto a O<sub>2</sub>), o que é importante para a indústria de embalagens em geral.

Este trabalho objetiva esfoliar grafite em grafeno e grafenos de poucas camadas com o auxílio de um polímero como surfactante no processo de esfoliação cisalhante em líquido. A partir do grafeno e FLG esfoliado, produzir um masterbatch e obter com este nanocompósitos para aplicações inovadoras. A incorporação das partículas será feita em três matrizes poliméricas diferentes para medir a capacidade de melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade a H<sub>2</sub>O.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será abordado o estado-da-arte na produção de grafeno, apresentando os principais aspectos teóricos sobre o tema. Em sequência, serão descritos o grafeno e suas propriedades (2.1); serão apresentadas as formas de obtenção de grafeno (2.2), tanto *Top-down* quanto *Bottom-up*; serão abordados em profundidade os conceitos da esfoliação em líquido (2.3); e as condições termodinâmicas para a estabilidade do grafeno em dispersão (2.4). Em seguida será discutido o *masterbatch* de grafeno/FLG (2.5) e os nanocompósitos poliméricos (2.6), tanto as formas de obtenção quanto suas propriedades envolvendo grafeno/FLG.

### 2.1. GRAFENO E SUAS PROPRIEDADES

Grafeno é uma forma alotrópica do carbono, constituindo uma construção bidimensional de espessura monoatômica<sup>24</sup>. Sua estrutura cristalina é hexagonal, com átomos de carbono arranjados em ligações  $sp^2$  hibridizadas, sendo a ligação C-C de tipo  $\sigma$ , uma das mais fortes em materiais<sup>2,25,26</sup>. As ligações  $\pi$  hibridizadas dão origem à banda  $\pi$  e a banda  $\pi^*$ , o que permite uma alta condutividade elétrica, além de prover uma ligação fraca entre as camadas (*layers*) do grafeno<sup>4,27</sup>.

Hipoteticamente, a partir da estrutura 2D do grafeno seria possível gerar três estruturas gráficas (Figura 1). Fullerenos são estruturas consideradas 0D, nanotubos de carbono 1D e grafite 3D.

Todos os estudos recentes vêm demonstrando as características únicas deste material. Sua área superficial específica foi definida teoricamente<sup>5</sup> como  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , com alta mobilidade intrínseca ( $200.000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>28</sup>.

O módulo de Young é o mais alto já mensurado, atingindo aproximadamente 1,0 TPa, com módulo elástico de 130 GPa<sup>25</sup>. Essa medição foi possível por meio de nanoindentação de grafeno em suspensão sobre uma placa perfurada com furos de 1 a 2  $\mu\text{m}$ . A força foi aplicada em um grafeno e medida em um microscópio de força atômica<sup>25</sup>. A condutividade térmica é superior a  $5 \text{ kW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ <sup>29</sup>, com uma transparência evidente, sendo transmissível a luz em valores superiores a 95%<sup>30,31</sup>.

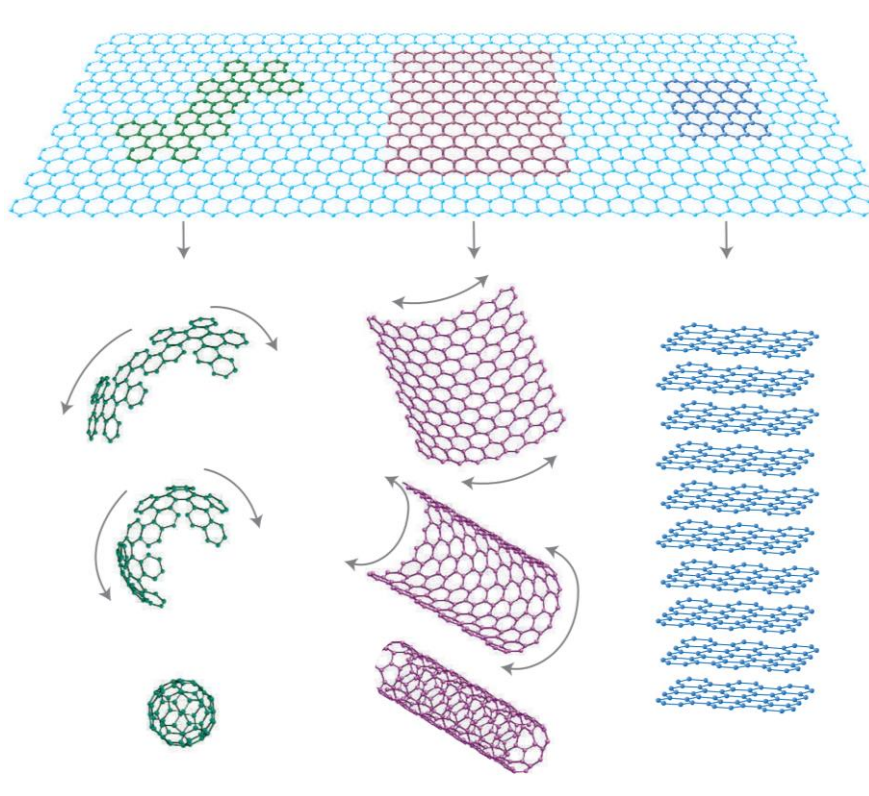


Figura 1: Fonte de todas as estruturas gráficas. Grafeno 2D é o elemento construtivo de Fullerenos, Nanotubos e do grafite. Geim, A.K. e K.S. Novoselov, 2007<sup>2</sup>.

Sendo o grafeno um material monocamada, grafeno de poucas camadas (do inglês, *few layers graphene* – FLG) usualmente indica nanopartículas caracterizadas por um número de folhas de grafeno entre 2 e 10, ou seja, com espessura menor do que 5 nm)<sup>15</sup>. Da mesma forma, partículas entre 11 e 100 são denominadas nanoplateletes de grafeno (do inglês, *graphene nanoplatelets* – GNP)<sup>15</sup> e representam pequenas partículas de grafite com dimensão nanométrica, mas que em propriedades são mais similares ao grafeno do que ao grafite.

Infelizmente, as propriedades excepcionais que fazem do grafeno um material excitante deterioram rapidamente com o empilhamento de camadas. Tem sido reportado na literatura que o módulo de Young decresce de 1 TPa para aproximadamente 600 GPa em partículas de 5 camadas, e para 400 GPa para 10 camadas<sup>32</sup>.

O principal problema é que grafeno é muito difícil de ser produzido, particularmente quando se espera dimensões laterais superiores a 100 nm, bem como para processar o grafeno em uma aplicação<sup>33</sup>. Em fato, ele sofre com instabilidade de forma,

tendendo a se enrolar, dobrar e enrugar, a menos que contido em uma superfície sólida<sup>15</sup>. A seguir serão apresentadas as principais estratégias de obtenção de grafeno, FLG e GNP.

## 2.2. FORMAS DE OBTENÇÃO DE GRAFENO

Grafeno vem sendo obtido por diversas técnicas diferentes<sup>34</sup>, possuindo suas limitações em termos de qualidade, custos relativos a insumos e equipamentos, rendimentos e escalabilidade<sup>35</sup>. De forma usual, as técnicas são agrupadas em dois grupos, abordagens do tipo *bottom-up* buscam construir *layers* individualmente a partir de átomos depositados sobre substratos, enquanto que as do tipo *top-down* iniciam com grafite como produto de partida e almejam separar as diversas camadas que formam o material, por ação física ou química<sup>5,31,35,36</sup>.

### 2.2.1. Técnicas *Bottom-Up*

Entre as técnicas do tipo *bottom-up* se destaca a deposição de vapores químicos (do inglês *Chemical Vapor Deposition* ou CVD)<sup>37,38</sup>. Tipicamente, um substrato metálico em uma câmara de baixa pressão é exposto a fluxo de átomos de carbono provenientes da ruptura de moléculas de metano por meio de plasma. Forma-se ao final uma camada de grafeno geralmente monocamada e que deve ser posteriormente removida. Neste processo ainda é possível a geração controlada de um número específico de camadas, pela repetição do processo de deposição. Esta vantagem é muito útil para o estudo das propriedades intrínsecas do grafeno e dos FLG<sup>7,39</sup>.

Entre os desafios usuais da técnica de CVD se encontra a necessidade de altíssima pureza nos insumos, adesão do grafeno ao substrato, com difícil remoção e complexo controle do processo. Outras técnicas deste grupo são as baseadas em pulsos de laser<sup>40,41</sup> ou em deposição por sprays de alta velocidade<sup>17,42</sup>, igualmente de limitada aplicação devido ao alto custo em relação com o rendimento.

### 2.2.2. Técnicas *Top-Down*

As técnicas do tipo *top-down* por sua vez costumam apresentar maior viabilidade em termos de rendimento, mas produzir materiais de baixa qualidade pela presença de defeitos intersticiais ou de moléculas contaminantes<sup>31</sup>. Neste grupo está a clivagem mecânica<sup>1</sup>, também conhecida como método da fita Scotch<sup>®</sup>, a redução do óxido de grafite/grafeno<sup>8,9</sup> e a esfoliação em líquido<sup>6,12,43</sup>. A primeira foi utilizada inicialmente por Geim e Novoselov (2004)<sup>2</sup> para o estudo que levou ao isolamento do grafeno e consistia em repetidamente descamar uma partícula de grafite de alta ordenação prendendo-o entre duas fitas adesivas e destacando-o continuamente. Apesar de serem necessárias longas horas para a obtenção de poucas folhas, é possível obter seguramente grafeno em monocamadas<sup>1,2</sup>.

A redução do óxido de grafite é o método mais antigo de produção de grafeno, sendo publicado em 1962 por Boehm e colegas<sup>44</sup>. O método moderno consiste em criar inicialmente compostos de grafite intercalado (do inglês *Graphite Intercalation Compounds* ou GIC), conforme Figura 2<sup>45</sup>. Os óxidos de grafite são então esfoliados por ultrassom, que levam à ruptura das ligações  $\pi$ - $\pi$ , gerando óxidos de grafeno que posteriormente são reduzidos quimicamente. Os processos de oxidação e redução são parciais e de difícil controle, levando quase sempre a uma funcionalização do material, o que reduz consideravelmente algumas das propriedades, como o módulo elástico e a condutividade.

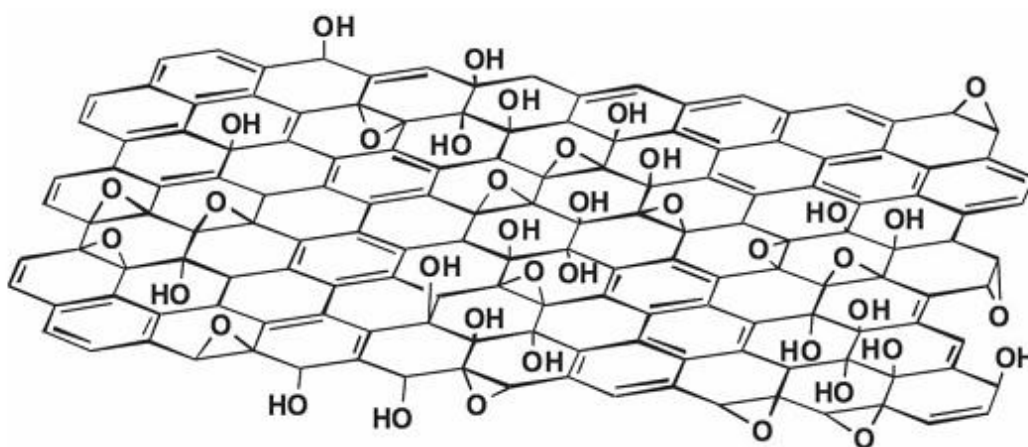


Figura 2: A estrutura esquemática do óxido de grafeno, proposta derivada do modelo de Klinowski e Lerf. H. He, J. Klinowski e A. Lerf, 1998<sup>45</sup>.



Entre os processos aplicados atualmente se encontram o processo Hummer<sup>46</sup> que utiliza permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) e ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ou em sua versão modificada com a inclusão de ácido nítrico fumegante (pureza superior à 90%) e KClO<sub>3</sub> como agente oxidante<sup>47</sup>. Em qualquer combinação, estes ácidos e oxidantes produzem reações fortemente exotérmicas no grafite<sup>48</sup> e levam ao aumento das distâncias interplanares<sup>9</sup>.

Por fim, a esfoliação em líquido utiliza a aplicação de sonificação<sup>49,50</sup> ou cisalhamento em um meio líquido<sup>10</sup> diretamente em grafite. Os meios líquidos utilizados são três: solvente orgânico<sup>10</sup>, aquoso com auxílio de surfactante ou polímero<sup>19</sup>, ou com o uso de co-solventes<sup>51</sup>, muito comum na combinação sistemas água/álcool<sup>52</sup>. O uso de um solvente com boa característica de solvatação do grafeno potencializa sua delaminação, enquanto que outro com baixa solvatação pode impedir completamente o processo<sup>53</sup>. A capacidade de solvatação também determina a proporção de grafeno/FLG<sup>54</sup> e a estabilidade da mistura<sup>50</sup>.

### 2.3. ESFOLIAÇÃO DE GRAFENO EM LÍQUIDO

A esfoliação do grafeno em líquido pode ser separada pelo tipo de energia que é utilizada para a realização da esfoliação. A esfoliação por sonificação em líquido (LSE) é uma técnica na qual o grafite em pó é disperso em solvente orgânico ou em solvente aquoso com a adição de álcool ou de surfactantes. Ondas de choque são geradas pelo sonificador e criam microbolhas no meio, que se rompem em contato com as partículas, levando à separação de lâminas<sup>49</sup>. Após a remoção dos agregados por centrifugação, uma dispersão líquida homogênea é obtida e inclui grafenos monocamada e FLG<sup>55</sup>.

O processo de esfoliação por cisalhamento em líquido (do inglês *Liquid Shear Exfoliation*, ou LSE) é uma técnica que utiliza de energia cisalhante como forma de separar as folhas de grafeno das partículas de grafite. O processo pode ser considerado recente<sup>11</sup> e o seu entendimento ainda não é completo. Uma avaliação das energias envolvidas nesse processo é feita no item 4.3. Apesar de não ser adequado para a produção unicamente do grafeno devido à geração de grande parte de FLG e GNP, além do grafite permanecer parcialmente esfoliado em suspensão<sup>19</sup>.

A Figura 3, adaptada de Nicolosi e coautores <sup>56</sup>, ilustra a diferença entre os dois processos descritos brevemente acima. Em (a) é possível observar o processo de oxidação, onde íons óxidos são intercalados entre as camadas do grafite (esferas amarelas) e posteriormente reduzidos, levando à separação das folhas. Em (b) grafite é sonificado ou esfoliado por cisalhamento. Dependendo do poder de estabilização do solvente, as folhas podem retornar à forma gráfitica ou permanecer dispersas. Assim, a escolha do solvente tem papel fundamental tanto na capacidade de esfoliação quanto na posterior estabilização das folhas.

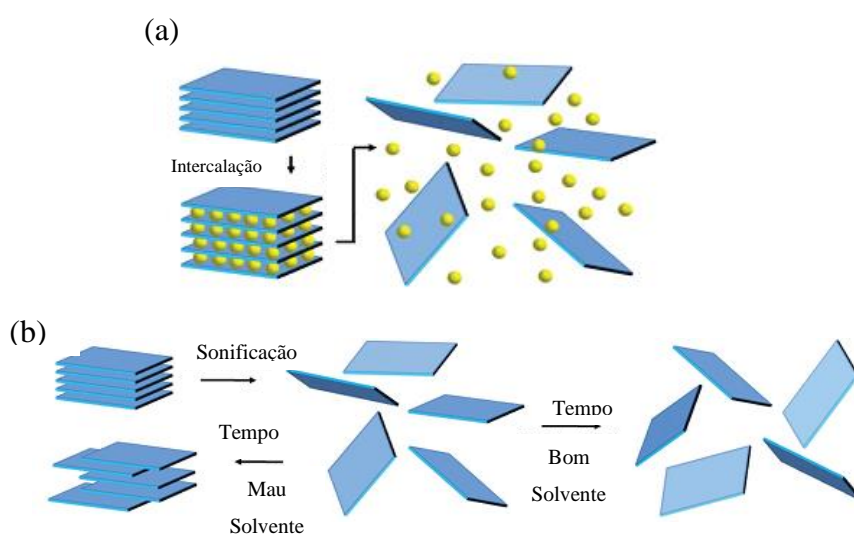


Figura 3: Técnicas de Esfoliação do grafite em grafeno. Em (a) oxidação-redução do grafite e em (b) sonificação.

Para compreender a separação das folhas do grafeno, é preciso entender como ocorre o afastamento das folhas do ponto de vista espacial. Três possibilidades são encontradas na literatura: a fragmentação <sup>57</sup>, no qual a partícula de grafite é separada transversalmente em duas partículas menores com dimensões próximas (ilustrado na Figura 4); a delaminação, no qual há um afastamento da folha começa por um ponto de borda, com progressivo distanciamento, como sugerido pela Figura 5; e o deslizamento das folhas, gerado pelo cisalhamento entre o solvente e a partícula, como apresentado

pelo esquema da Figura 6. O deslizamento pode ocorrer ainda por movimento linear ou radial, como observado por Yi e Shen (2014)<sup>58</sup>.

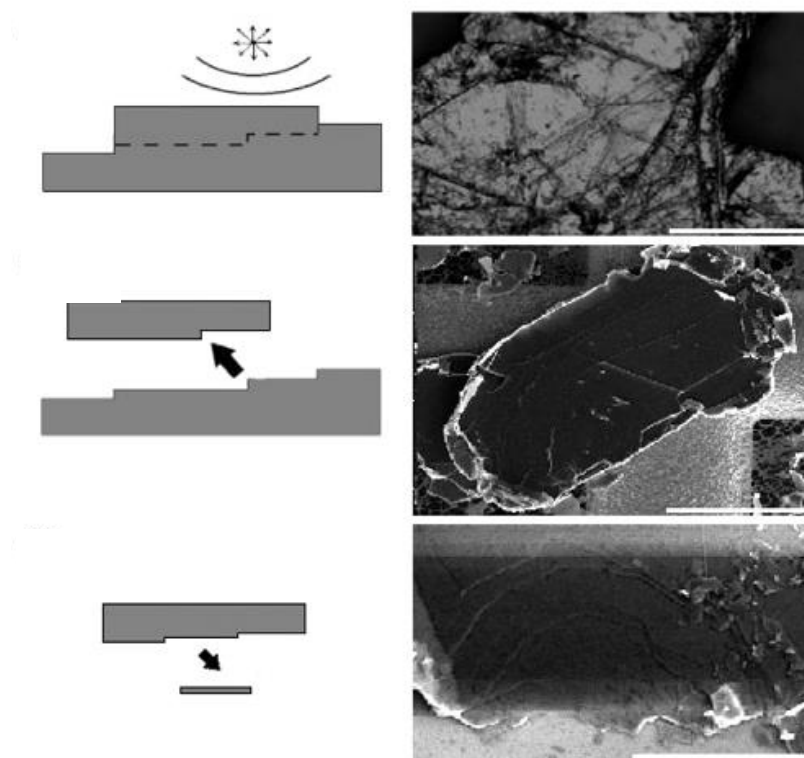


Figura 4: Fragmentação do grafite em partes menores até a obtenção do grafeno induzida por ultrassom. A. Alaferdov e colaboradores, 2014<sup>57</sup>.

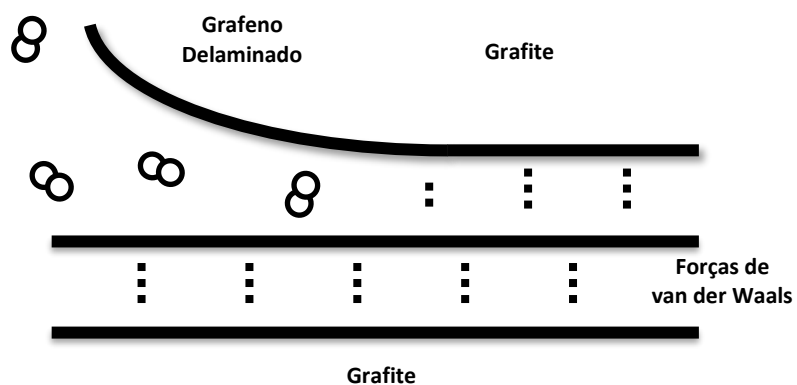


Figura 5: Delaminação do Grafeno a partir do grafite.

Uma vez esfoliados, os grafenos são estabilizados pela presença das moléculas do solvente ou do surfactante em sua superfície <sup>16</sup>. A energia de superfície tem papel fundamental nos métodos de produção de grafeno em líquido, sendo que ela deve ser próxima entre o meio e a partícula para favorecer a esfoliação e manter as partículas separadas estáveis <sup>59</sup>.

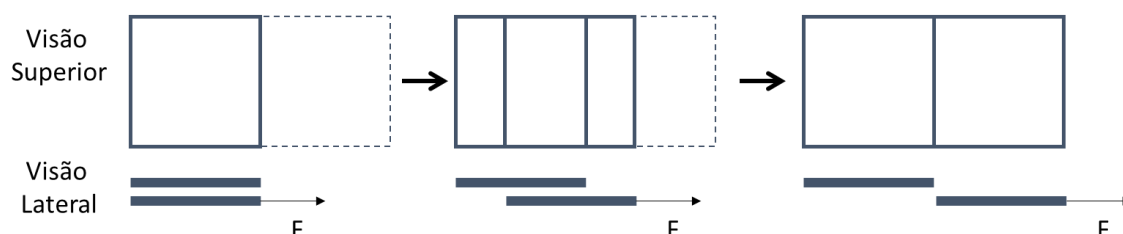


Figura 6: Deslizamento das folhas de grafeno a partir do grafite no sentido do fluxo (representado pela força F). Paton e colaboradores, 2014 <sup>11</sup>.

Surfactantes atuam de forma dupla no processo de produção de grafeno. Em primeiro lugar eles aproximam a energia superficial do líquido (água/surfactante) a do grafeno, facilitando a esfoliação. Em segundo lugar, o surfactante age como agente estabilizante das folhas delaminadas, impedindo seu reempacotamento. A Figura 7 mostra a adsorção de surfactante na superfície do grafeno em função da concentração. Em ii temos um revestimento pela adsorção em baixas concentrações. Próximo da concentração crítica de agregação na superfície ocorre o surgimento de semi-micelas (iii). Em iv, acima da concentração crítica de micelas, surgem micelas livres no meio.

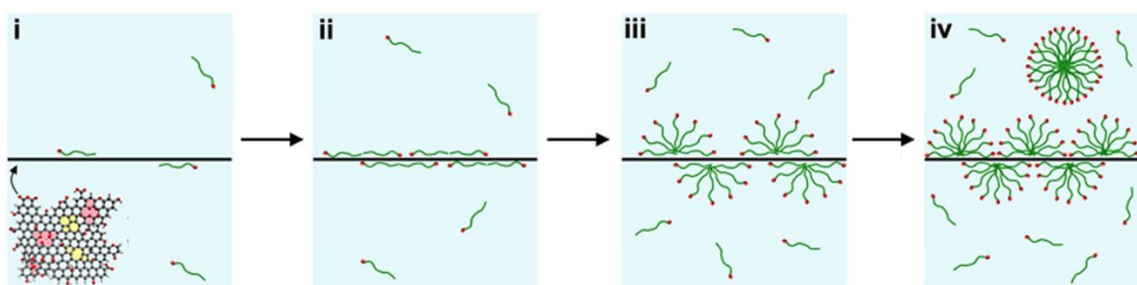


Figura 7: Adsorção de surfactante à superfície das partículas. Hsieh e colaboradores, 2013

Quando uma combinação de água e álcool é utilizada como solvente no processo de esfoliação, as moléculas do álcool podem agir como um surfactante, visto que dependendo da concentração, dos parâmetros de solubilidade de Hansen e do impedimento estérico, elas podem migrar para o interior das partículas afastando as interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , o que facilita os processos de delaminação e de deslizamento das folhas de grafeno<sup>51,59,60,61</sup>.

O processo de esfoliação por cisalhamento em líquido possui diversas características que devem ser tratadas separadamente para compreender seus efeitos na taxa de produção do grafeno. Da mesma forma, um bom entendimento da estabilidade termodinâmica do grafeno auxilia a escolher os valores mais adequados para um aumento de rendimento. Ambos os tópicos serão abordados nas seções seguintes.

## 2.4. ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DO GRAFENO

Determinar a estabilidade termodinâmica do grafeno em um dado solvente é fundamental para prever a capacidade de esfoliação do grafite<sup>59</sup>. De forma geral, três conceitos concorrentes são usados na literatura para modelar teoricamente os dados experimentais.

A estabilidade e, conseqüentemente, a capacidade de delaminação do solvente pode ser modelada em termos da energia superficial do solvente, que deve ser o mais próxima possível da energia superficial do grafeno, apontada como 71 N/m<sup>2</sup><sup>11,54</sup>. Para determinar a energia superficial de um líquido utiliza-se a Equação 1:

$$\Gamma = \tau_L - T \cdot S_L \quad \text{Equação 1}$$

onde  $\Gamma$  é a tensão superficial,  $\tau_L$  é a energia superficial, T é a temperatura em K e  $S_L$  é a entropia da superfície do líquido, tendo valores aproximado de  $\sim 0,1 \text{ mJ/m}^2 \text{ K}$ <sup>54</sup>.

Outra forma concebida é pela Equação de Young (Equação 2), avaliando-se a mudança nas energias de interfaces<sup>51</sup>.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} - \gamma_{LG} \cos \theta \quad \text{Equação 2}$$

onde  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SG}$  e  $\gamma_{LG}$  se referem às energias interfaciais entre sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, respectivamente.  $\cos\theta$  é o ângulo de contato no equilíbrio. Valores de  $\gamma_{SG}$  para o grafite têm sido reportados em intervalos entre 100 e 200 mJ/m<sup>2</sup><sup>51</sup>, mas pode ser considerado uma constante quando se compara diferentes solventes. Assim, termodinamicamente, a interação será mais propícia quando  $\gamma_{SL}$  for minimizado, ou seja, quando  $\gamma_{LG} \cos \theta$  for maximizado.

Por fim, a forma precisa de mensurar a capacidade de estabilização de um solvente é por meio do parâmetro de solubilidade de Hansen (PSH)<sup>62</sup>, porém este possui limitações de ordem experimental que impedem sua medição precisa<sup>51</sup> e podem levar a erros em até duas ordens de magnitude<sup>54</sup>. Em termos gerais, a densidade de energia coesiva ( $\delta^2$ ) é composta pela soma da energia de dispersão  $\delta_d^2$  (relativa às ligações de van der Waals), polar  $\delta_p^2$  e ligações de hidrogênio  $\delta_h^2$ <sup>54</sup>.

## 2.5. MASTERBATCH DE GRAFENO/FLG

O limitado rendimento (kg/hora) na produção de grafeno pela maioria das técnicas, como o LSE, faz com que a incorporação das partículas às matrizes poliméricas sejam realizadas por métodos como polimerização *in situ*<sup>63</sup> ou solubilização dos polímeros em presença de grafeno/FLG<sup>64</sup>, que em geral envolvem equipamentos especiais e solventes com restrição para uso em escala industrial. Dessa forma, a aplicação mais relevante para as partículas de grafeno/FLG produzidas por meio da esfoliação em líquido parece ser no campo dos nanocompósitos de polímeros, devido à capacidade de produzir as quantidades necessárias para atender uma demanda industrial.

Ao verificar a literatura por estratégias de incorporação de grafeno às matrizes poliméricas (termoplásticas e termorrígidas), um limitado número de trabalhos utiliza *masterbatch* para adicionar grafeno à uma matriz. Adicionalmente, estes trabalhos

utilizam-se de óxido de grafite expandido (EGO), óxido de grafeno reduzido (RGO) ou óxido de grafeno funcionalizado (fRGO), os quais são quimicamente diferentes do grafeno<sup>65</sup>. A Tabela 1 apresenta um sumário dos trabalhos identificados.

É importante destacar algumas particularidades dos trabalhos listados, os quais indicam que a técnica de produção de *masterbatch* de grafeno ainda possui grandes limitações. Kalantari, B., et al. (2015)<sup>66</sup> e Yuan, B., et al. (2016)<sup>67</sup> utilizaram de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) para reduzir a aglomeração das partículas no nanocompósito. Frasca, D., et al. (2015)<sup>68</sup> utilizou a concentração final de 3% de RGO nos nanocompósitos para obter propriedades superiores, enquanto que Galindo, B., et al. (2016)<sup>69</sup> e Ali, M.N., et al. (2015)<sup>20</sup> adicionaram 5% de partículas, o que é considerado excepcionalmente alto para nanocompósitos<sup>14</sup>. Para borrachas, Frasca, D., et al. (2016)<sup>70</sup> verificou que a adição direta de 3% de RGO não afetou as propriedades da matriz. Bian, J., et al. (2015)<sup>71</sup> somente identificou alterações no módulo e resistência ao impacto após a adição de 0,5% por meio da diluição de *masterbatch*.

Negativamente destacam-se os trabalhos de: Bao, C., et al. (2012)<sup>21</sup> com redução significativa nas propriedades mecânicas causada pela presença de aglomerados; Kalantari, B., et al. (2015)<sup>33</sup> observa que as fibras produzidas por *melt spinning* são continuamente rompidas quando RGO é adicionado acima de 0,05%; Rashmi, B., et al. (2016)<sup>72</sup> observam que apesar do aumento na tenacidade, a adição das partículas reduz em 80% a elongação na ruptura de poliamida 11; e Mittal, V. e Chaudhry, A.U. (2016)<sup>22</sup> utilizaram 5% de compatibilizante para cada 1% de partícula para mitigar o forte efeito aglomerante do grafeno.

O método produtivo do *masterbatch* também afeta as propriedades dos nanocompósitos, demonstrado por Ambrosio-Martín, J., et al. (2016)<sup>73</sup> que a produção *in situ* leva a dispersões muito mais homogêneas em PLA quando comparadas à extrusão e por Wei, P. e Bai, S. (2015)<sup>74</sup> que utilizaram moinhos cisalhantes de estado sólido para produzir *masterbatch* aplicado à matriz de polietileno de alta densidade (PEAD). Shen, Y., et al. (2015)<sup>75</sup> apontam ainda que para blendas, a dispersão é seletiva dependendo do polímero utilizado como veículo do *masterbatch*.

Tabela 1: Lista de trabalhos descrevendo o uso de *masterbatch* de grafeno

Referência	Tipo e Origem do grafeno	Quant. Grafeno*	Polímero Matriz	Produção do <i>Masterbatch</i>	Produção do Nanocompósito
Kalantari, B., et al. (2015) <sup>66</sup>	RGO Comprado	10%	PP	Extrusora dupla-rosca	Extrusora dupla-rosca
Frasca, D., et al. (2015) <sup>68</sup>	RGO Comprado	~14%	Borrachas	Ultrassom	Moinho de rolos
Galindo, B., et al. (2016) <sup>69</sup>	RGO Comprado	15%	PP	Extrusora dupla-rosca	Extrusora dupla-rosca
Bao, C., et al. (2012) <sup>21</sup>	RGO Produzido	20%	PLA	Ultrassom	Moinho de rolos
Ambrosio-Martín, J., et al. (2016) <sup>73</sup>	RGO Produzido	9%	PLA	<i>In situ</i>	Câmara de Mistura
Mittal, V. e Chaudhry, A.U. (2016) <sup>22</sup>	RGO Produzido	9 e 17%	PEAD	Ultrassom	Extrusora dupla-rosca
Mohamadi, S. e Sharifi-Sanjani, N. (2016) <sup>76</sup>	EGO Produzido	2.5%	PVDF/PMMA	<i>In situ</i> com PMMA	Solução
Bian, J., et al. (2015) <sup>71</sup>	fRGO Produzido	5%	PP	Solução	Câmara de Mistura
Pawar, S.P., et al. (2015) <sup>77</sup>	Ni-fRGO Produzido	3% (sendo 73% Ni)	PC/SAN	Solução	Extrusora dupla-rosca
Wei, P. e Bai, S. (2015) <sup>74</sup>	RGO Comprado	4%	PEAD	Moinho cisalhante	Câmara de Mistura
Zhu, Y., et al. (2016) <sup>78</sup>	Cu-fRGO	Não informado	TPU	Ultrassom	Ultrassom
Frasca, D., et al. (2016) <sup>70</sup>	RGO Comprado	~14%	Borrachas	Ultrassom	Moinho de rolos



Ali, M.N., et al. (2015) <sup>20</sup>	RGO Comprado	10%	PP	Extrusora dupla-rosca	Injeção
Kalantari, B., et al. (2015) <sup>33</sup>	RGO Comprado	10%	PP	<i>Masterbatch</i> Comprado	<i>Melt Spinning</i>
Rashmi, B., et al. (2016) <sup>72</sup>	RGO Comprado	15%	PA11	Extrusora dupla-rosca	Extrusora dupla- rosca
Shen, Y., et al. (2015) <sup>75</sup>	RGO Produzido	5%	PLA/EVA	Ultrassom	Câmara de Mistura
Wegrzyn, M., et al. (2015) <sup>79</sup>	RGO Comprado	15%	PP	Extrusora dupla-rosca	Extrusora dupla- rosca
Yuan, B., et al. (2016) <sup>67</sup>	Pani-fRGO Produzido	5%	PP	Ultrassom	Extrusora dupla- rosca

\* Quantidade de grafeno presente no *masterbatch*.

## 2.6. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

De forma geral, nanocompósitos poliméricos são obtidos a partir da mistura de polímeros com cargas inorgânicas, sendo algumas: argilas<sup>80</sup>, nanotubos de carbono<sup>81</sup>, óxidos de metal, além do grafite e do grafeno. Estas cargas minerais podem ser adicionadas ao polímero em teores muito baixos (menores de 5%) e melhoram significativamente suas propriedades, o que é interessante economicamente<sup>82</sup>. Outro fator relevante é que as nanocargas adicionadas não afetam significativamente propriedades do polímero como densidade e transparência<sup>83</sup>.

Estudos com nanocompósitos poliméricos foram realizados com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas, de permeabilidade, elétricas, entre outras<sup>84,85,86</sup>. Em geral, os fatores chaves necessários que precisam ser observados para obter

nanocompósitos inovadores são dispersão adequada e interação interfacial entre a matriz polimérica e a nanocarga<sup>87</sup>. Devido a isso, a baixa afinidade química tem sido minimizada por meio de processos de mistura que envolvem a polimerização com a presença de nanocarga, o uso de solventes ou a ação de alto cisalhamento<sup>88</sup>.

### 2.6.1. Obtenção dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos podem ser obtidos através de três diferentes processos<sup>89</sup>: polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação no estado fundido. Combinações entre estes métodos também podem ser utilizadas para maximizar as propriedades dos nanocompósitos obtidos.

#### 2.6.1.1. Polimerização *in situ*

A nanocarga é permeada por monômero na forma líquida, em suspensão gasosa ou uma solução de monômero, fazendo com que a polimerização ocorra entre as partículas e dificultando a reaglomeração. Para a obtenção de nanocompósitos com matrizes poliméricas polares este método é o mais eficiente já que ocorre uma distribuição mais homogênea das partículas ao longo da matriz<sup>90</sup>. A Figura 8 demonstra o esquema para este tipo de intercalação de nanopartícula.

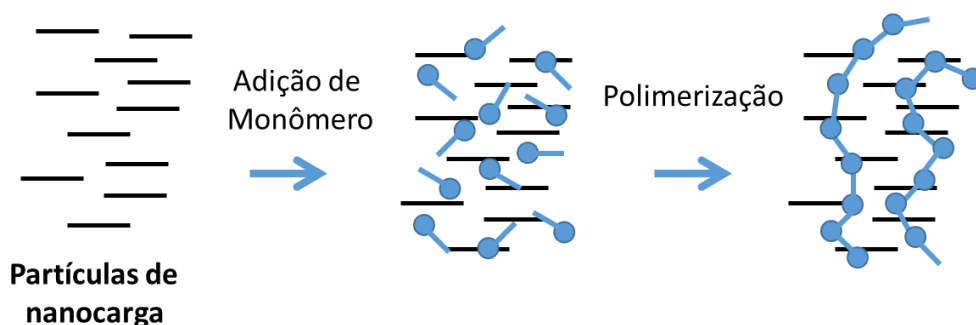


Figura 8: Esquema do processo de intercalação *in situ*

### 2.6.1.2. Intercalação em solução

Neste método as partículas são dispersas em um solvente com a finalidade de aumentar sua distância e garantir a penetração das cadeias poliméricas nos espaços entre elas. Por fim, o solvente é removido e a dispersão permanece estável <sup>82</sup>, conforme ilustrado na Figura 9.

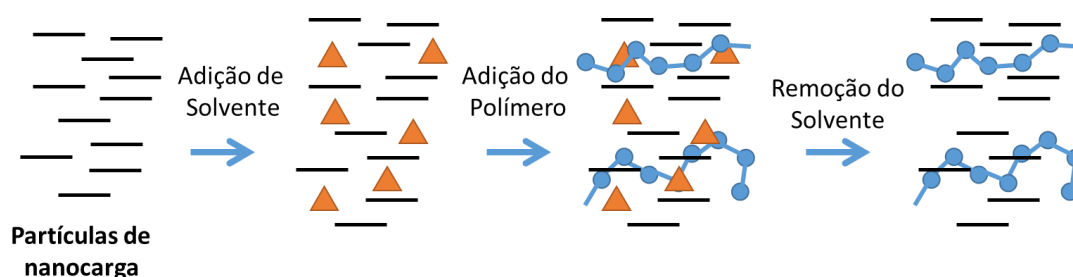


Figura 9: Ilustração do processo de intercalação em solução

### 2.6.1.3. Intercalação no estado fundido

As partículas e a matriz polimérica são misturadas no estado fundido com o auxílio de cisalhamento. Este procedimento depende das forças geradas pelo equipamento de mistura (extrusora, misturador intensivo, moinho de rolos, etc.) para gerar dispersões homogêneas <sup>91</sup>, conforme mostra a Figura 10.

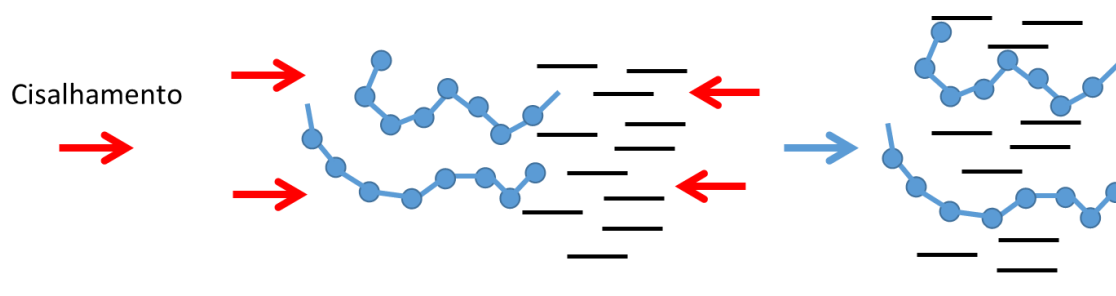


Figura 10: Esquema do processo de intercalação no estado fundido.

Comparando-se os métodos produtivos, a polimerização *in situ* frequentemente leva à melhores níveis de dispersões, porém está limitada a ocorrer somente durante a síntese do polímero, o que impede a aplicação abrangente da técnica. Da mesma forma, o método de intercalação em solução é eficiente para a dispersão de diversos tipos de partículas, mas o uso de solventes e a pequena quantidade de produto resultante o torna um método de baixo interesse industrial<sup>88</sup>.

A popularidade da técnica de intercalação em estado fundido deve-se ao fato de ser compatível com processos industriais (como de extrusão e injeção)<sup>91</sup> e representar menor custo. Eventualmente, nanocompósitos produzidos por essa técnica podem sofrer com aglomeração da nanocarga em virtude das características de interação entre os componentes do sistema (polímero-polímero / polímero-partícula / partícula-partícula)<sup>88</sup>. Opta-se por utilizar-se desta técnica para a incorporação do *masterbatch* de grafeno/FLG às matrizes poliméricas.

### **2.6.2. Nanocompósitos poliméricos com grafeno/FLG**

Com propriedades excepcionais, grafeno e FLG tem sido incorporados a um grande número de matrizes poliméricas com o intuito de transferir parte dessas propriedades ao polímero<sup>92</sup>. Logo após a síntese do grafeno, iniciaram trabalhos para agrega-lo à matrizes poliméricas<sup>24</sup>.

Em poliolefinas, a introdução do grafeno tem sido considerada para elevar o módulo por um fator de 2 a 4 em comparação com o polímero puro<sup>14</sup> com adições inferiores à 1%, sem comprometer outras propriedades ou elevar a densidade do material. Além disso, a grande razão de aspecto das partículas permite uma redução significativa na permeabilidade aos gases e à água (descrito em detalhes no item 2.6.3). Esta propriedade é excepcionalmente importante para a indústria de bebidas carbonatadas (como refrigerantes e cervejas), no qual o tempo de prateleira atingido com embalagem de polietileno tereftalato (PET) atinge 3 semanas, frente a 30 semanas com o uso de embalagem de vidro<sup>14</sup>. Para atingir o mesmo nível de performance, uma redução de 80% precisa ser obtida na permeabilidade a CO<sub>2</sub>. Este resultado tem sido atingido com a adição de aproximadamente 5% de grafeno com razão de aspecto superior à 1000, permitindo redução da massa da garrafa por meio da redução da espessura de parede<sup>93</sup>.

Quando utilizado com polímeros termorrígidos, como o epóxi, o grafeno tem a possibilidade de melhorar diversas propriedades necessárias para as aplicações deste material. Epóxios são utilizados em diversas indústrias, como revestimentos, adesivos, isolantes elétricos e materiais compósitos. Na maioria dos casos, a facilidade de queima do polímero torna-se um grave problema, e pesquisas tem sido desenvolvidas para solucioná-lo<sup>94</sup>. O uso de baixas quantidades de grafeno (inferiores à 1%) inibe a liberação dos gases de queima, reduzindo consideravelmente a flamabilidade do epóxi<sup>95</sup>.

A adição de grafeno a termoplásticos pode afetar as propriedades reológicas e viscoelásticas dos polímeros, no qual extensivas pesquisas por análise dinâmico-mecânica tem sido reportadas<sup>96,97</sup>. Quando orientadas em função do cisalhamento gerado no processo, partículas de grafeno e FLG afetam a percolação reológica e a promoção de uma orientação aleatória das partículas pode ser obtida com um tratamento térmico do material a temperaturas acima da transição vítrea (Tg) do polímero<sup>92</sup>. Kim e Macosko (2009) alteraram as propriedades de nanocompósitos de policarbonato do aumento da aleatoriedade na orientação das partículas, reduzindo de 1,5% para 0,5% a percolação reológica e elevando a condutividade elétrica<sup>98</sup>.

### **2.6.3. Permeabilidade aos gases**

A capacidade do grafeno de ser impermeável a líquidos e gases<sup>23</sup> contribuiu para a redução da permeabilidade aos gases (tanto a CO<sub>2</sub> quanto a O<sub>2</sub>) e vapores de água, sendo importante para a indústria de embalagens em geral.

A permeabilidade aos gases é uma importante propriedade física dos materiais em várias aplicações industriais e do cotidiano, como: embalagens de alimentos e bebidas, revestimentos de proteção (tintas e vernizes), elementos filtrantes, dispositivos biomédicos e dispositivos para liberação controlada de fármacos, entre outros. Os polímeros normalmente são utilizados nestas aplicações, apesar de seu desempenho ser inferior à de cerâmicos e metais<sup>23</sup>.

A permeação de gases ou vapores ocorre quando uma diferença de pressão é estabelecida entre as interfaces da membrana polimérica<sup>99</sup>. Este processo de permeação pode ser descrito em termos de um mecanismo “solução-difusão”: (I) a solução (adsorção) do gás na interface da membrana com maior pressão; (II) difusão das

moléculas do gás através da membrana (*random walk*); (III) liberação (desorção) dos gases para a interface da membrana com menor pressão. O termo permeação é utilizado para descrever o transporte de massa do gás permeante através da membrana, enquanto que o termo difusão refere-se apenas ao movimento das moléculas do gás no interior da matriz polimérica<sup>99</sup>.

Este processo pode ser caracterizado<sup>100</sup> pelo coeficiente de permeabilidade ( $P'$ ), cujo valor depende do tipo de gás ou vapor, do polímero e da interação entre eles<sup>101</sup>, a qual é definida pela Equação 3:

$$P' = D_{\text{iff}} S_{\text{eq}} \quad \text{Equação 3}$$

onde  $D_{\text{iff}}$  é o coeficiente de difusão, o qual refere-se à velocidade de difusão do gás ou vapor através do polímero (fator cinético);  $S_{\text{eq}}$  é o parâmetro de sorção no equilíbrio (fator termodinâmico).

No caso de nanocompósitos, a permeabilidade também depende do nível de esfoliação e orientação da nanocarga na matriz polimérica<sup>102</sup>. As partículas de grafeno e FLG são impermeáveis a gases e a sua presença gera obstáculos dificultando a difusão destes gases e quanto maior for a sua dispersão mais longo será o caminho que estes gases terão de percorrer<sup>103,104,105</sup> (Figura 11).

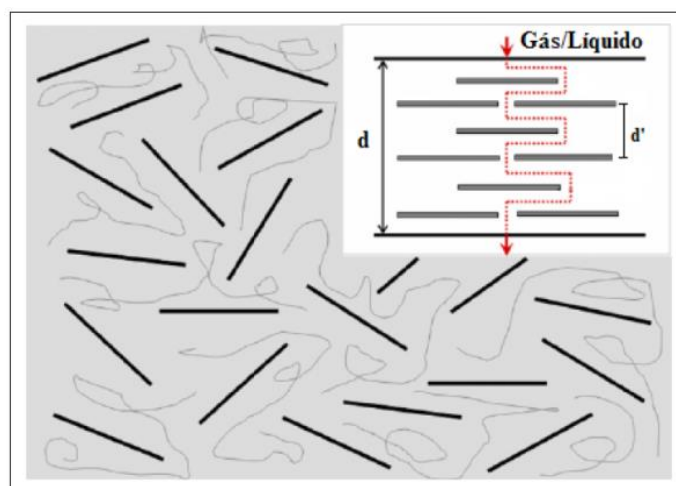


Figura 11: Representação esquemática da difusão de um gás na matriz polimérica

Apesar da extensa literatura utilizando grafeno em nanocompósitos nos últimos anos, a produção de *masterbatch* de grafeno não funcionalizado ainda não foi explorada. A seguir, serão descritos os materiais utilizados e as técnicas empregadas neste trabalho.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram adquiridos de forma comercial e utilizados como recebidos. As estruturas moleculares são apresentadas na Figura 12. Para a produção de grafeno e FLG foram utilizados:

- Grafite em *flakes* de origem natural com pureza superior a 99% de carbono e tamanho de partícula *mesh* 325 (superior a 99%) – Sigma Aldrich;
- Surfactante não-iônico Polisorbato 80 (Tween 80), identificado como T80 – Figura 12 (a) – Sigma Aldrich;
- Surfactante não-iônico Octil Fenol Etoxilato, (Triton X-100), identificado como T100 – Figura 12 (b) – Sigma Aldrich;
- Surfactante aniônico Sódio Dodecilbenzenosulfonato, identificado como SDBS – Figura 12 (c) – Sigma Aldrich;
- Polivinil Álcool Modificado - mPVOH (OKS 8049 –  $\eta$  4,6 mPa.s em diluição de 4% em H<sub>2</sub>O) - Nippon Gohsei;
- Água Deionizada, identificada como H<sub>2</sub>O DI.

Na produção de nanocompósitos poliméricos os seguintes polímeros foram utilizados:

- mPVOH para extrusão – EGmPVOH (OKS-8049P – MFR 4.0g/10 min, 190°C, 2,16kg) – Nippon Gohsei;
- Polietileno de Baixa Densidade – PEBD (PB608 – MFI 30g/10 min, 190°C, 2,16kg) – Braskem S.A.
- Políácido Lático – PLA (Purapol L100IXS – MFI 22g/10min, 190°C, 2,16kg).



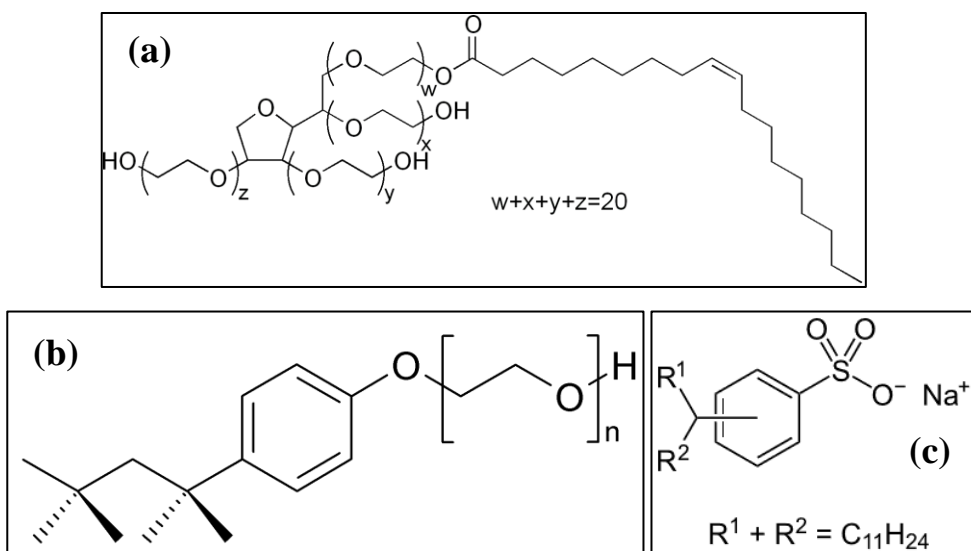


Figura 12: Estrutura dos surfactantes utilizados. (a) T80, (b) T100 e (c) SBDS.

## 3.2. MÉTODOS

A produção dos grafenos em líquido, a preparação do *masterbatch* de grafeno e incorporação do *masterbatch* na matriz polimérica, bem como as técnicas de caracterização utilizadas são descritas na seção abaixo.

### 3.2.1. Produção de Grafeno

Grafenos foram preparados por dois métodos de cisalhamento diferentes, o sistema de rotor-estator (Turrax) e o sistema de liquidificador, segundo proporções já testadas na literatura<sup>11</sup>. Em ambos, as composições foram:

- 1000 ml H<sub>2</sub>O DI
- 25 g grafite
- 4,8 g de surfactante

As dispersões foram então agitadas a 12000 RPM para o rotor-estator e a 24000 RPM para o liquidificador por 100 minutos. Alíquotas foram colhidas nos seguintes

intervalos de tempo (minutos) após o início: 3, 7, 15, 25, 40, 55, 70, 85 e 100. As alíquotas e as dispersões após processamento foram então centrifugadas à 4000 RPM por 60 minutos a fim de separar as partículas de grafite não esfoliadas.

As amostras foram então conservadas em potes fechados, na posição vertical e as caracterizações foram realizadas logo em seguida, evitando a separação tardia por precipitação.

Dispersões de grafeno de 30ml foram filtradas com auxílio de vácuo em filtros de alumina sinterizada com tamanho de poros de 0,2  $\mu\text{m}$  para separação das partículas. Posteriormente, os filmes de grafeno gerados foram separados dos filtros e secos em estufa a vácuo.

As dispersões foram analisadas para identificar as características de cada amostra, levando a seleção do grupo de variáveis que apresentavam ser mais promissores para a produção de um *masterbatch*.

### **3.2.2. Produção do *Masterbatch* de Grafeno (GrM)**

A dispersão preparada com mPVOH após centrifugadas (apresentada no item 3.2.1) com o uso de liquidificador mostrou-se mais adequada à aplicação de um composto concentrado de grafeno, sendo preparado de acordo com o seguinte método:

- 100ml da dispersão de grafeno/FLG em mPVOH e H<sub>2</sub>O foi adicionada em um recipiente de boca larga;

- O recipiente foi colocado em um liofilizador Heto Drywinner para a remoção da água, permanecendo em sublimação por 12 horas.

Ao final, um material rígido semelhante a uma esponja foi coletado e armazenado à temperatura ambiente até o momento da incorporação na matriz de polímero. Após mais de 12 meses de preparação, não são percebidas alterações de aspecto ou de rigidez. A Figura 13 demonstra a remoção da água da amostra.

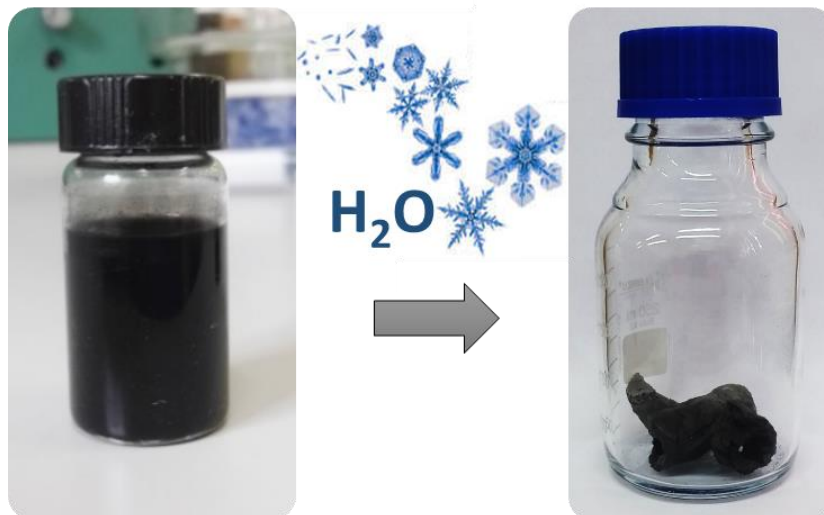


Figura 13: Sublimação da água por liofilização e *masterbatch* de grafeno (GrM) obtido (à direita).

### 3.2.3. Produção dos Nanocompósitos de Grafeno

De posse do *masterbatch* de grafeno (GrM), buscou-se validar a capacidade de produzir nanocompósitos para aplicação na indústria de embalagens, almejando principalmente a melhora da permeabilidade. Três diferentes polímeros foram escolhidos como matrizes:

- EGmPVOH, sendo altamente compatível com o GrM, pois consiste em um grade de mPVOH com diferentes aditivos e auxiliares de processo para minimizar a degradação térmica durante a extrusão;

- Polietileno de baixa densidade (PB608), uma poliolefina apolar parcialmente ramificada; e

- Polilático (PLA), sendo uma matriz parcialmente polar (assim como o mPVOH). Devido ao seu caráter higroscópico, PLA foi seco a vácuo durante 6 horas à 70°C, segundo recomendação da ficha técnica do produto, sendo retirado da estufa somente no momento do uso.

A adição do GrM ao polímero foi feita com o uso de uma câmara de mistura Haake Rheomix equipada com dois rotores co-rotantes, operando à 190°C e com velocidade de

rotação constante de 100 rpm. O tempo de mistura foi de 10 minutos, não sendo visível qualquer alteração na coloração dos polímeros puros após o processamento.

A concentração de grafeno/FLG adicionado por meio do GrM é apresentada na Tabela 2. As composições foram obtidas após a caracterização da proporção de grafeno/FLG em GrM conforme descrito em 3.2.5.

Tabela 2: Composição dos nanocompósitos de grafeno/FLG (em massa)

<b>Matriz</b>	<b>Masterbatch Adicionado (%)</b>	<b>Proporção de mPVOH no nanocompósito (%)</b>	<b>Concentração de grafeno/FLG no nanocompósito (%)</b>
<b>EGmPVOH</b>	2,28	2,18	0,1
<b>EGmPVOH</b>	6,85	6,55	0,3
<b>PEBD</b>	6,85	6,55	0,3
<b>PLA</b>	6,85	6,55	0,3

Após a incorporação, as amostras foram prensadas em uma prensa hidráulica Carver para a produção de filmes à 190°C e 10MPa de pressão, resultando em uma espessura regular de 200 µm.

### **3.2.4. Caracterização do Grafeno**

#### **3.2.4.1. Pendant Drop**

Para testar a energia de superfícies das soluções de água e surfactante e tentar prever a capacidade de cada surfactante em reduzir a tensão interfacial entre o solvente e o grafeno, foram realizadas medições de tensão superficial pela técnica de queda da gota (*pendant drop*). A análise de *pendant drop* foi realizada em um equipamento de medição de ângulo de contato OCA 30 DataPhysics, com o uso de seringas de precisão Hamilton e acompanhado de software de medição autônoma de ângulos. As medições foram feitas por imagem e o volume da gota foi controlado eletronicamente pela microdosagem.

#### **3.2.4.2. Espectroscopia de luz Ultravioleta e Visível (UV-Vis)**

O espectro de UV-Vis das amostras de dispersão com até 30 minutos de vida após a centrifugação foram realizadas em um Espectrofotômetro Agilent Cary 60 UV/VIS. Foram empregadas cubetas de 10 mm de quartzo e as amostras foram diluídas na proporção de 1:8 com água deionizada para evitar a saturação do espectro de absorção. As medições de concentração foram feitas à 660 nm de comprimento, sendo a absorção do dispersante negligenciável. Os espectros de referência somente apresentaram valores mensuráveis após concentrações de solução com surfactante superarem 5% em massa.

Para as amostras ainda foi observado o pico característico próximo a 280 nm referente ao grafeno para confirmar sua presença no meio.

#### **3.2.4.3. Análise Termogravimétrica**

Para verificar a presença de surfactante e de grafeno nas dispersões, medidas termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um TGA QA50 da TA Instruments usando porta-amostra de alumínio. Os testes foram feitos sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL m<sup>-1</sup> e com taxa de aquecimento de 10° C min<sup>-1</sup> entre a temperatura ambiente e 800 °C. A concentração de grafeno foi determinada pelo resíduo à 750 °C em comparação com amostras de soluções de água/surfactante preparadas da mesma maneira.

#### **3.2.4.4. Espectroscopia Raman**

Espectros Raman dos grafenos produzidos foram obtidos por um Jobin-Yvon HR LabrRam micro-Raman usando emissão de laser de HeNe no comprimento de onda de 533 nm. As amostras foram depositadas por gotejamento (quando líquida) em suportes

de vidro e deixada evaporar à temperatura ambiente. Medidas também foram realizadas nas partículas remanescentes sobre os filtros sinterizados, logo após a etapa de filtragem.

#### **3.2.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A captação de imagens de microscopia eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada em um microscópio eletrônico de campo claro FEI TECNAI G12 Spirit-Twin com aceleração de elétrons à 120 kV. O Microscópio é equipado com câmera FEI Eagle 4K CCD para a coleta das imagens apresentadas neste trabalho. As amostras foram preparadas pela deposição por gotejamento de dispersão diluída sobre *grid* de cobre recoberto com filme de carbono amorfo de 300 mesh. A secagem das gotas ocorreu em condições ambientais e o *grid* foi lavado com H<sub>2</sub>O DI para a remoção do excesso de partículas antes de ser armazenado.

#### **3.2.4.6. Potencial Zeta**

O potencial Zeta foi medido com o uso de um Analisador de potencial Zeta ZetaSizer Nano ZS da Malvern. Amostras de dispersão com tempo de vida inferior a 24 horas foram colocadas em cubetas do tipo célula capilar descartável e deixadas em repouso no equipamento à 25°C para equalização da temperatura por 5 minutos. Após, medições em triplicata foram realizadas e os resultados foram tratados no programa Origin 8 para identificação dos picos.

#### **3.2.4.7. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)**

O espalhamento de luz dinâmico também foi medido com o uso de um Analisador de potencial Zeta ZetaSizer Nano ZS da Malvern. As dispersões foram introduzidas em cubetas de poliestireno descartáveis e deixadas no interior do equipamento por 5 minutos à 25°C para equalização da temperatura antes da medição. O sistema automático de controle do equipamento fez a escolha dos parâmetros de ângulo de incidência do feixe e diâmetro da abertura da fonte de luz para corresponder com a intensidade de

espalhamento da amostra, sendo realizado *backscattering* (incidência a 173°). Foram realizadas 10 medidas para cada amostra e os resultados são médias destes com diferença de 30 segundos entre cada.

#### **3.2.4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em um microscópio FEI Quanta 200 FEG equipado com sistema de energia Oxford Inca 250. As amostras de filme resultante da filtragem das dispersões foram depositadas sobre *stubs* de MEV com fita adesiva de carbono. A detecção ocorreu por elétrons secundários e a energia de aceleração foi mantida constante em 30 kV para todos os engrandimentos.

#### **3.2.5. Caracterização de *Masterbatch* de Grafeno/FLG**

Após uma extensiva caracterização do grafeno gerado, passou-se à avaliação do *masterbatch* de grafeno/FLG gerado pela liofilização da dispersão. A concentração de grafeno/FLG em mPVOH foi determinada por termogravimetria (TGA) realizadas em um TGA4000 da Perkin Elmer usando porta-amostra de alumina. Os testes foram feitos sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL m<sup>-1</sup> e com taxa de aquecimento de 10° C min<sup>-1</sup> entre a temperatura ambiente e 800 °C. A concentração de grafeno foi determinada pelo resíduo à 700 °C em comparação com amostras de mPVOH que passaram pelo mesmo processo produtivo sem a presença de grafite na etapa inicial.

#### **3.2.6. Caracterização dos Nanocompósitos de grafeno/FLG**

Os nanocompósitos poliméricos de grafeno/FLG foram avaliados em suas propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade aos gases, buscando medir a capacidade do GrM em ampliar a gama de aplicações das matrizes.

### **3.2.6.1. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)**

A avaliação das propriedades mecânicas foi feita pela técnica de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) utilizando um equipamento Perkin Elmer DMA 8000 operando em modo de tensão, com dimensões aproximadas dos filmes (comprimento x largura x espessura) de 10,00 x 5,10 x 0,20 mm. A taxa de aquecimento de 3 °C/min a uma frequência de oscilação de 1 Hz e deformação de 0,005mm. Para o EGmPVOH a faixa de temperatura da análise foi de 25 a 130 °C, sendo a mesma para o PEBD. Entretanto, com uma fusão mais baixa, a faixa de temperatura da análise do PLA foi de 25 a 110 °C.

### **3.2.6.2. Análise Térmica**

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer DSC6000 para a obtenção das temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) e da transição vítrea ( $T_g$ ). As amostras foram aquecidas de 30 °C (isoterma por 5 minutos) até 200 °C com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. As medidas foram realizadas no primeiro resfriamento e no segundo ciclo de aquecimento.

### **3.2.6.3. Permeabilidade à Água**

A medição da permeabilidade à água foi realizada usando um equipamento Permatran W3/31 da Mocon. As amostras (filmes) com área superficial de 5 cm<sup>2</sup> foram testadas à 25°C. O teste de permeabilidade é desenvolvido definindo a umidade relativa dos fluxos superiores e inferiores da amostra em 50% e 0%, respectivamente. A taxa de fluxo de nitrogênio foi de 100 sccm, sendo realizados em duplicata.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificar se o processo de produção de grafeno por meio da esfoliação por cisalhamento em líquido é uma técnica robusta e para identificar quais variáveis são relevantes para se obter rendimentos que levem a possíveis aplicações em larga escala, diversas medições foram realizadas. Em primeiro lugar, se buscou avaliar a energia de superfície dos líquidos utilizados, ou seja, das misturas de água deionizada e surfactante, tratados no item 4.1. Em seguida, calculou-se a energia de cisalhamento do rotor-estator e do liquidificador utilizados no item 4.2 e a geração de calor ao longo do processamento (4.3).

O rendimento do processamento (4.4) foi medido por técnicas de espectroscopia no UV-Vis no comprimento de onda de 660nm. Buscou-se ainda estimar a massa de partículas dispersa por termogravimetria, bem como por retenção das partículas em filtros e posterior pesagem, obtendo relação entre massa de partículas (grafeno/FLG/GNP) por volume de dispersão. Simultaneamente, foi avaliada a relação entre os tempos de processamento por liquidificador ou por rotor-estator e o rendimento (item 4.5) e o tipo de surfactante utilizado.

Uma vez obtidas as partículas dispersas em líquido, diferentes técnicas foram empregadas para caracterizá-lo. A confirmação de número de camadas e da qualidade deste produto (item 4.6) foi feita por Espectroscopia Raman (4.6.1). Análises de MET (4.6.2) foram realizadas para avaliar a presença de partículas com poucas folhas e *monolayers*. Além disso, realizou-se uma medição do potencial Zeta (4.6.3) das dispersões a fim de identificar a sua estabilidade.

Pode-se ainda medir os tamanhos médios de partícula por meio das micrografias de transmissão e de Espalhamento de luz dinâmico (4.7). A partir dos resultados obtidos, foram sugeridos modelos de esfoliação para os diferentes comportamentos dos sistemas de cisalhamento testados neste trabalho.

De posse dessas informações, optou-se pelo processo que apresentasse melhores oportunidades de produzir um *masterbatch* de grafeno e FLG com alta concentração e que fosse possível incorporá-lo a matrizes poliméricas por meio da intercalação em estado fundido, ou seja, utilizando-se uma extrusora ou câmara de mistura aquecida.

No item 4.8 são apresentados os resultados para a composição do GrM, permitindo definir as quantidades que serão adicionadas na produção dos nanocompósitos. Estes são analisados no item 4.9, onde apresenta as propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade à água dos nanocompósitos de EGmPVOH, PEBD e PLA.

#### 4.1. MEDIDA DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DOS LÍQUIDOS

Como tratado no item 2.4, a medida da energia de superfície dos líquidos é um importante parâmetro para identificar a similaridade termodinâmica do líquido em esfoliar e posteriormente estabilizar o grafeno. Dessa forma, medidas de ângulo de contato por *pendant drop* para diferentes soluções de água deionizada e surfactante foram realizadas, a fim de avaliar o volume das gotas antes da queda. Quatro amostras foram consideradas neste momento: água deionizada, identificada como H<sub>2</sub>O DI, e solução de H<sub>2</sub>O DI e surfactante na proporção de 200:1 para Tween 80, Triton X-100 e SDBS. As fotografias das gotas provenientes de cada amostra são mostradas na Figura 14, abaixo.

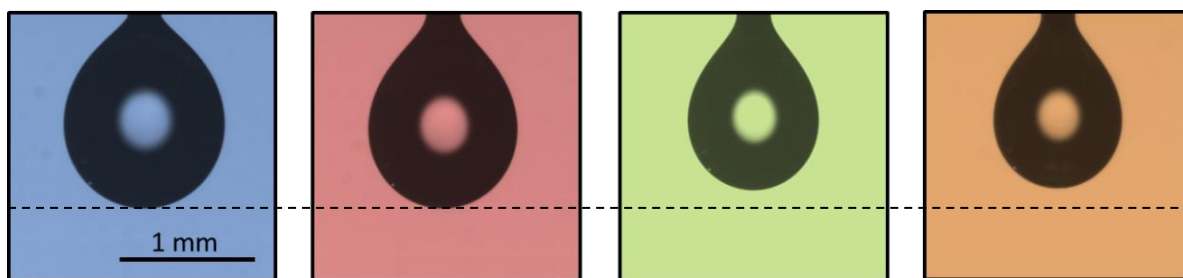


Figura 14: Medição de ângulo de contato por pendant drop de H<sub>2</sub>O DI (em azul) e de soluções de H<sub>2</sub>O DI e Tween 80 (vermelho), H<sub>2</sub>O DI e Triton X-100 (verde) e H<sub>2</sub>O DI e SDBS (laranja). As concentrações H<sub>2</sub>O DI:surfactante foram mantida em 200:1 para esta comparação.

Partindo-se do volume máximo da gota antes da queda é possível obter-se a tensão superficial do líquido com base na equalização da força de atração da gravidade ( $F_G$ ) e da força de coesão da tensão superficial ( $F_C$ ). A força de atração da gravidade é dada por:

$$F_G = mG \quad \text{Equação 3}$$

onde,  $F_G$  é a força da gravidade,  $m$  é massa da gota e  $g$  gravidade. A força de coesão da tensão superficial é dada por:

$$F_C = 2\pi r_a \Gamma \quad \text{Equação 4}$$

onde  $F_C$  é a força coesiva que mantém a gota presa à agulha,  $r_a$  é o raio da agulha e  $\Gamma$  é a tensão superficial. No momento da queda da gota, ambas as forças estão em equilíbrio. Desta forma, podem-se rearranjar as equações a fim de obter-se  $\Gamma$  a partir de  $m$  por meio da equação 5, considerando-se a densidade e o volume medido no equipamento de ângulo de contato.

$$\Gamma = \frac{mg}{2\pi r_a} \quad \text{Equação 5.}$$

Assim, a Tabela 3 apresenta os valores de volumes das gotas da Figura 14 e as estimativas de tensão superficial de cada solução.

Tabela 3: Determinação da Tensão Superficial das amostras de líquido.

<b>Amostra</b>	<b>Diluições (ml/ml)</b>	<b>Volume Gota (<math>\mu</math>l)</b>	<b>Tensão Superficial (mJ/m<sup>2</sup>)</b>
<b>H<sub>2</sub>O DI</b>	-	10,8	72.80
<b>H<sub>2</sub>O DI/Tween 80</b>	200:1	4,3	26.25
<b>H<sub>2</sub>O DI/Triton X- 100</b>	200:1	6,0	36.63
<b>H<sub>2</sub>O DI/SDBS</b>	200:1	4,4	26.86

Com estes valores de  $\Gamma$  é possível estimar a energia de superfície do líquido. O grupo de Coleman comparou diversos solventes para a esfoliação de grafeno por meio de sonificação e verificou que N-metil-pirrolidona (NMP) possui a energia superficial mais próxima do grafeno (69,8 mJ/m<sup>2</sup> do NMP contra ~71 mJ/m<sup>2</sup> do grafeno esfoliado do grafite natural)<sup>11</sup>.

A energia superficial de um líquido não deve ser confundida com a sua tensão superficial. A energia de superfície ( $\tau_L$ ) de um líquido é relacionada à sua tensão superficial ( $\Gamma$ ) por meio da equação

$$\Gamma = \tau_L - TE_{EL} \quad \text{Equação 6}$$

onde  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $E_{EL}$  é a energia de entropia do líquido. A energia entrópica dos líquidos é uma propriedade que tende a possuir valores entre 0,07 e 0,15 mJ/m<sup>2</sup>K<sup>11,18</sup>. Líquidos de uma mesma classe ou com características químicas semelhantes tendem a ter valores semelhantes e na maior parte dos solventes comuns esse valor pode ser estimado como 0,1 mJ/m<sup>2</sup>K<sup>106</sup>. Entretanto, H<sub>2</sub>O possui um valor levemente discrepante de 0,15 mJ/m<sup>2</sup>K<sup>107</sup>.

Com base nesse valor alvo de  $\tau_L \sim 71$  mJ/m<sup>2</sup>, é possível prever a capacidade de esfoliação das soluções surfactadas pela equação 6, que relaciona a tensão superficial medida anteriormente com a energia de superfície. Os valores são apresentados na Tabela 4. É importante notar que a alteração da temperatura tem efeito sobre a capacidade de esfoliação, porém seu efeito é desprezível, visto que para H<sub>2</sub>O DI (que possui valores mensurados de tensão superficial, entalpia de superfície e tensão superficial para diversas temperaturas) a variação entre 25°C e 60°C é inferior à 1%<sup>108</sup>.

Tabela 4: Energia de Superfície calculada a partir das tensões superficiais.

Líquido	Tensão Superficial (mJ/m <sup>2</sup> )	Entropia de Superfície do Líquido (mJ/m <sup>2</sup> K)	Temperatura (K)	Energia de Superfície (mJ/m <sup>2</sup> )
<b>Grafeno</b>			298	71
<b>H<sub>2</sub>O DI</b>	72,8	0,15	298	116,7
<b>H<sub>2</sub>O DI</b>	65,8	0,15	333	115,8
<b>NMP</b>	40	0,1	298	69,8
<b>H<sub>2</sub>O DI/Tween 80</b>	26,2	0,15*	298	70,9
<b>H<sub>2</sub>O DI/Triton X-100</b>	36,6	0,15*	298	80,7
<b>H<sub>2</sub>O DI/SDBS</b>	26,8	0,15*	298	71,1

\* Valor arbitrário.

De acordo com os valores calculados, observa-se uma possibilidade de esfoliação maior para as soluções contendo Tween 80 e SDBS em relação ao Triton X-100. Além disso, a energia superficial da água deionizada é muito distante do grafeno, demonstrando a impossibilidade de esfoliação, como conhecido na literatura <sup>19,53,59</sup>.

Para o surfactante mPVOH, a ficha técnica do fabricante <sup>109</sup> já apresenta informações à respeito das propriedades físicas das soluções em H<sub>2</sub>O DI. Em fato, na proporção de surfactante/água utilizado neste trabalho a tensão superficial é de 48mN/m. Devido a geração de calor durante o processamento, este valor é reduzido para aproximadamente 45 mN/m, pelo aumento de mobilidade das cadeias do polímero. Este resultado coloca o mPVOH dentro da janela ótima de tensão superficial para esfoliação do grafite em grafeno/FLG de 40 a 50 mN/m, segundo Pugno et al <sup>15</sup>.

## 4.2. MEDIDA DA ENERGIA DE CISALHAMENTO

Conhecendo a energia de superfície do meio é possível escolher o líquido mais adequado para gerar a esfoliação do grafite em grafeno. Porém, este processo requer que energia seja adicionada para realizar o trabalho. O grupo de Coleman estimou recentemente que a taxa mínima de cisalhamento para se obter a delaminação é dada pela equação 7 <sup>11</sup>:

$$\dot{\gamma}_{\min} = \frac{[\sqrt{\tau_G - \tau_L}]^2}{\eta L} \quad \text{Equação 7}$$

onde  $\dot{\gamma}_{\min}$  é a taxa mínima de cisalhamento,  $\tau_G$  e  $\tau_L$  são as energias superficiais do grafeno e do líquido,  $\eta$  é a viscosidade e  $L$  é o comprimento de deslizamento, como apresentado na Figura 6. Considerando-se tamanhos de partículas de 300 nm, a taxa requerida para a esfoliação é de  $\dot{\gamma}_{\min} 10^4 \text{ s}^{-1}$ .

O turrax utilizado é um sistema de rotor-estator no qual o rotor gira em alta rotação no interior de um cilindro (estator), que permanece parado, conferindo um deslocamento no espaçamento entre estes dois elementos. A medida do cisalhamento gerado pelo rotor-estator ( $\dot{\gamma}_{RE}$ ) é dado pela equação 8,

$$\dot{\gamma}_{RE} = \frac{\pi DN}{\Delta r} \quad \text{Equação 8}$$

onde D é o diâmetro externo do rotor em mm, N é a rotação do rotor em RPM e  $\Delta r$  é a distância entre o rotor e o estator (gap) em mm.

O sistema utilizado de rotor possui 19,9 mm de diâmetro, com um gap de 0,55 mm. Como a fronteira mínima de cisalhamento para gerar o deslizamento das folhas foi determinada em  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , pode-se comparar no gráfico abaixo (Figura 15) a relação de  $\dot{\gamma}_{RE}$  com a velocidade de rotação. Fica evidente que acima de 5500 RPM já é possível gerar forças cisalhantes suficientes para esfoliar o grafite natural em grafeno.

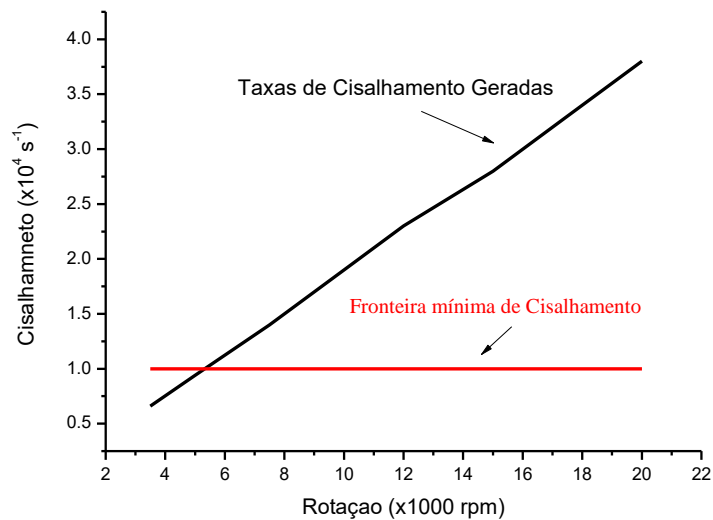


Figura 15: Relação entre a rotação e o cisalhamento produzido em rotor-estator.

O liquidificador utiliza um sistema de lâminas rotacionais à alta velocidade, no qual turbulências são geradas e criam cisalhamento turbulento local. O número de Reynolds associado com lâminas rotacionais é dada pela equação 9 <sup>110</sup>,

$$\text{Re} = \frac{ND^2\rho}{\eta} \quad \text{Equação 9}$$

onde  $\rho$  é a densidade do líquido e  $\eta$  é a sua viscosidade.

Em um sistema semelhante, Yi e Shen (2014) calcularam que para N igual ao valor nominal do liquidificador utilizado (i.e. 18.000 RPM) e  $D \sim 29 \text{ mm}$ , o Re obtido é

de  $\sim 2,8 \times 10^5$ , sendo considerado um sistema com turbulência completamente desenvolvido ( $Re > 10^4$ )<sup>31,58</sup>. Entretanto, esse arcabouço teórico parece não satisfazer a realidade do método de produção por esfoliação em líquido, visto que o cálculo de turbulência acima se refere ao *bulk*<sup>111</sup> e a literatura aponta<sup>112,113</sup> que a atuação do cisalhamento turbulento para esfoliação é local.

Bakker e Gates (1995) apontam que para sistemas não-newtonianos (como o uso de polímeros no lugar de surfactantes)<sup>114</sup>, há a presença de um fator de viscosidade relacionado com a taxa de cisalhamento efetiva ( $\dot{\gamma}_{eff}$ ) que pode ser identificado por meio da relação de Metzner e Otto (1957)<sup>115</sup>, apresentada na equação 10 :

$$\dot{\gamma}_{eff} = KN \quad \text{Equação 10}$$

onde K é a constante da lâmina e N é a rotação em  $s^{-1}$ . A constante K para lâminas de liquidificador é 10. O  $\dot{\gamma}_{eff}$  por meio desta equação, considerando-se uma rotação de 24.000 RPM é de  $4 \cdot 10^3$ , ou seja, abaixo do patamar estabelecido por Paton de  $10^4$  como mínimo para promover a esfoliação de materiais de camada (*layered materials*). Como a esfoliação ocorre experimentalmente neste sistema, outra abordagem foi buscada para explicar as forças presentes no meio.

A fim de medir corretamente o valor da taxa de cisalhamento aplicada sobre as partículas, o grupo de Coleman utilizou a abordagem de relacionar a potência do motor (P, em Watts) com a dissipação de energia ( $\varepsilon$ ) sobre o líquido, tal como apresentado pela equação 11:

$$\varepsilon \approx \frac{P}{\rho V} \quad \text{Equação 11}$$

onde V é o volume em litros. A taxa média de cisalhamento turbulento ( $\dot{\gamma}_t$ ) é controlada pela dissipação de energia por unidade de massa, segundo a equação 12:

$$\dot{\gamma}_t = \sqrt{\frac{\varepsilon \rho}{\eta}} \quad \text{Equação 12,}$$

sendo que é possível assumir que toda a potência do motor é dissipada de forma turbulenta, ou seja, as equações 11 e 12 podem ser rearranjadas da seguinte forma:

$$\dot{\gamma}_t \approx \sqrt{\frac{P}{V\eta}} \quad \text{Equação 13}$$

Segundo o grupo, a potência do motor pode ser considerada inteiramente dissipada pela lâmina, ou seja, a relação entre a potência e os parâmetros dimensionais e viscosos é dado pela equação 14:

$$P = N_p \rho N^3 D^5 \quad \text{Equação 14}$$

sendo  $N_p$  o número de potência associado com o elemento rotante. Combinando-se as equações 13 e 14, obtém-se a relação entre as variáveis controláveis do processo e a taxa de cisalhamento turbulento média:

$$\dot{\gamma}_t \approx \sqrt{\frac{N_p \rho N^3 D^5}{V\eta}} \quad \text{Equação 15}$$

Neste processo, a fronteira de cisalhamento é alcançada em rotação muito superior ao do sistema de rotor-estator. A Figura 16 mostra as taxas de cisalhamento turbulento para os parâmetros do liquidificador utilizado.

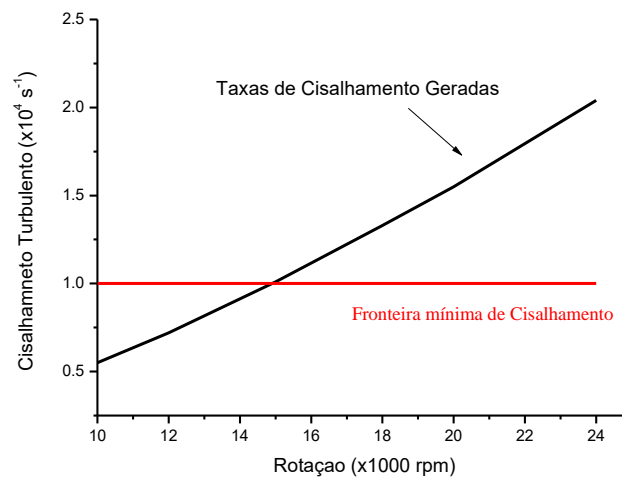


Figura 16: Relação entre a rotação e o cisalhamento produzido em liquidificador.

Quando se comparam os dois processos, nota-se que acima de 5500 RPM ocorre o início do cisalhamento de grafite em grafeno no sistema de rotor-estator, mas esta condição só é alcançada no liquidificador acima de 15000 RPM para os conjuntos de



lâminas utilizados. Essa condição permite compreender que a maior parte dos liquidificadores domésticos (16000 RPM) possui capacidade de gerar cisalhamento turbulento acima de  $10^4 \text{ s}^{-1}$  <sup>13,58</sup>, mas liquidificadores industriais (com velocidades de 24000 RPM) são mais indicados.

### 4.3. MEDIDA DA DISSIPACÃO DE ENERGIA ATRAVÉS DE CALOR

Para a esfoliação do grafite em grafeno foram empregadas rotações distintas entre os dois sistemas objetivando atingir taxas de cisalhamento semelhantes. Dessa forma, no sistema rotor-estator se empregou 12000 RPM, o que corresponde à  $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  de cisalhamento. Para o liquidificador, foi optado por um modelo de 24000 RPM, que teria taxa de cisalhamento semelhante segundo a Figura 17.

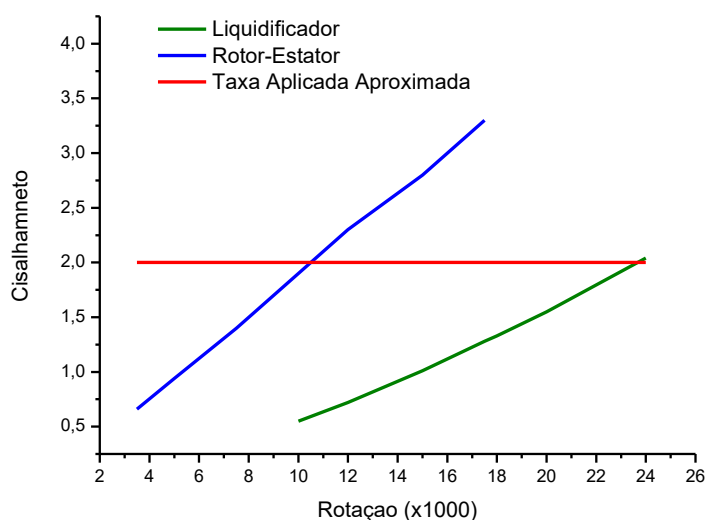


Figura 17: Comparação de Cisalhamento entre sistemas de esfoliação

Para medir parte dessa energia dissipada no sistema, observou-se a alteração da temperatura do solvente durante o decorrer dos experimentos. Ambos foram conduzidos em reservatórios de 1l com 500 ml de solvente, durante 100 minutos. O gráfico abaixo (Figura 18) demonstra a elevação significativa da temperatura pelo método do liquidificador em comparação com o rotor-estator.

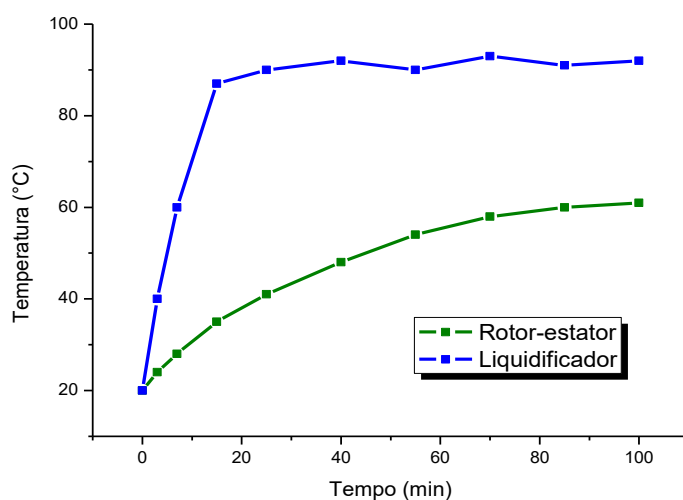


Figura 18: Gráfico de Temperatura x Tempo dos processos de esfoliação para SBDS (valores similares para os demais surfactantes)

No processo de rotor-estator há uma elevação gradual da temperatura, tornando-se relativamente constante em 60 °C acima de 70 minutos de processamento. Por outro lado, o liquidificador eleva rapidamente a temperatura para ~90 °C após 15 minutos, quando se torna estável. Este aquecimento indica que parte da energia introduzida no sistema é transformada de energia cinética em térmica <sup>13,58</sup>.

As configurações de deslocamento do líquido ajudam a compreender o brusco aquecimento do segundo processo. No sistema rotor-estator existe um deslocamento rotacional do líquido na forma de um vortex superior e outro inferior <sup>11</sup>, com geração de calor apenas por cisalhamento na região do rotor. No sistema do liquidificador o deslocamento rotacional é interrompido pelas ranhuras do copo de mistura, que arremessam o líquido em sentido contrário ao da rotação, levando ao choque direto entre as duas frentes de fluxo.

#### 4.4. RENDIMENTO DO PROCESSAMENTO

Um dos maiores desafios na produção do grafeno é a geração de quantidades significativas com qualidade aceitável para aplicações comerciais. A produção por CVD

tem capacidade de gerar grandes folhas de grafeno *monolayer*<sup>39</sup> (na ordem de magnitude de centímetros e possivelmente acima disso<sup>7</sup>), porém a quantidade é limitada à produção de uma folha por processamento<sup>39,116</sup>.

Por outro lado, técnicas de produção como a oxidação-redução do grafite permitem gerar quantidades grandes por processamento (chegando a centenas de gramas<sup>117,118</sup>), porém com qualidade baixa em virtude da permanência de incrustações, funcionalizações e defeitos intersticiais que reduzem sua aplicabilidade<sup>119,120</sup>.

Para avaliar os rendimentos do processamento por rotor-estator e por liquidificador, três abordagens distintas foram aplicadas. Em primeiro lugar, as dispersões centrifugadas (em diluição de 1:8 em H<sub>2</sub>O DI para evitar saturação de sinal) foram analisadas por espectroscopia de luz UV-Vis. A fim de determinar o coeficiente de extinção ( $\alpha$ ) para a equação de Lambert-Beer e aplica-la aos espectros de UV-Vis foram utilizadas a abordagem de termogravimetria e de filtração. Os testes de termogravimetria mediram os resíduos não decompostos à 800 °C, enquanto que a filtração de 30ml das dispersões em filtros de alumina com poros de 0,2  $\mu\text{m}$  permitiu verificar com maior rigor e precisão a concentração.

A Figura 19 apresenta a imagem das soluções após a centrifugação, geradas pelo método do liquidificador, para H<sub>2</sub>O sem a presença de surfactante e com a presença de: SDBS, T100, T80 e mPVOH. Essas imagens foram realizadas 12 horas após a centrifugação e uma pequena precipitação de partículas foi percebida nas amostras de SDBS e T100.

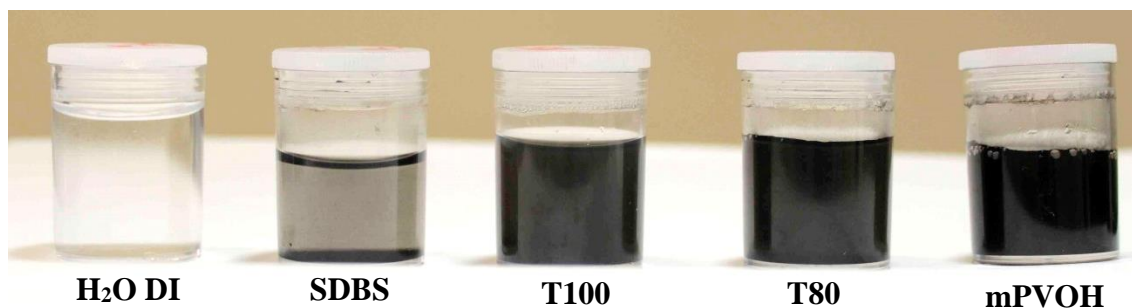


Figura 19: Amostras preparadas no liquidificador com diferentes surfactantes após 12 horas de centrifugação.

As espectroscopias no UV-Vis das amostras preparadas no liquidificador são apresentadas na Figura 20. A linha azul representa a absorbância da água deionizada, demonstrando que ela não interfere no espectro das medidas das dispersões de grafeno. Além disso, os quatro surfactantes utilizados não apresentam picos na região de 660 nm, mesmo com concentrações de surfactante de 5% em solução. Esse comprimento de onda é considerado ideal para a quantificação por extinção óptica de grafeno/FLG (redução da transmitância por absorção, reflexão e outros efeitos óticos) <sup>54,121,122</sup>. Os picos à comprimentos de onda abaixo de 300nm são oriundos da presença dos surfactantes e do próprio grafeno/FLG, no qual o limite máximo da absorbância do equipamento é atingido (10 a.u.).

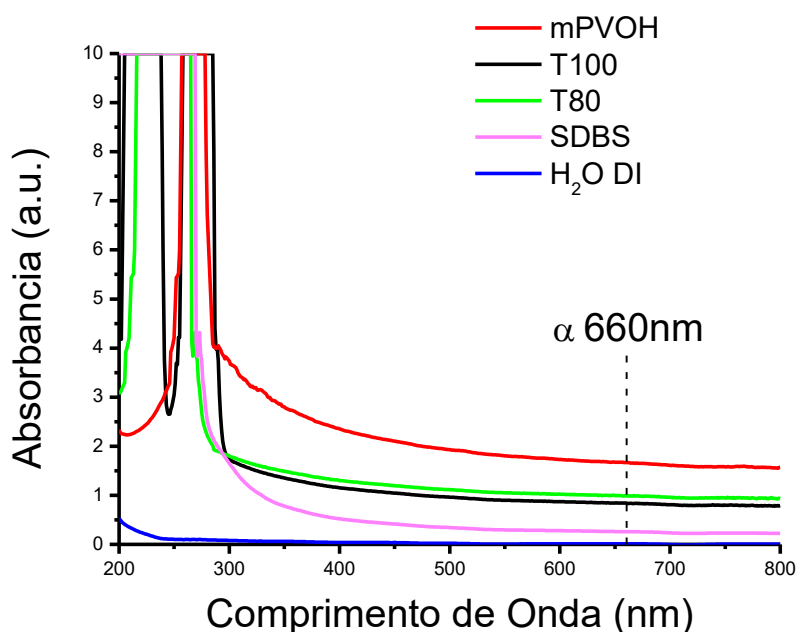


Figura 20: Espectro de UV-Vis das dispersões de grafeno (em diluição 1:8) preparadas com diferentes surfactantes. Amostras produzidos no liquidificador por 100 minutos e centrifugado por 60 min à 4000 RPM.

De posse do valor de absorbância à 660 nm, é possível relacionar seu valor com o de concentração, por comparação teórica ou por medição em TGA, utilizando-se a lei de Lambert-Beer (equação 16) <sup>123</sup>.

$$A = \alpha Cl$$

Equação 16

onde  $A$  é a Absorbância à 660 nm,  $\alpha$  é o coeficiente de extinção,  $C$  é a concentração de grafeno e  $l$  é o caminho ótico na solução. O valor de  $\alpha$  para o grafeno é reportado por diversos autores e assume valores de cerca de  $1100 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$  até  $6600 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$  <sup>124,125,126,127,128,129</sup>. O valor mais aceito atualmente é de  $\sim 1300 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$  <sup>54</sup>.

Com base nesse coeficiente de extinção, podem-se obter os seguintes valores de concentração para os surfactantes abaixo (Tabela 5).

Tabela 5: Concentração de grafeno nas soluções preparadas com liquidificador

<b>Surfactante</b>	<b><math>A_{660\text{nm}}</math> (u.a.)</b>	<b><math>C</math> (mg ml<sup>-1</sup>)</b>
<b>T100</b>	0,83	0,512
<b>T80</b>	0,99	0,608
<b>SDBS</b>	0,30	0,184
<b>mPVOH</b>	1,69	1,040

Com o intuito de verificar a validade do coeficiente de extinção observado na literatura, procedeu-se com a medição da concentração por termogravimetria. A concentração de grafeno foi estimada pela massa de sólidos após a evaporação da água e da decomposição dos surfactantes (temperatura de  $650^\circ\text{C}$ ), conhecendo o volume da dispersão. Como exemplo, a Figura 21 mostra o TGA das dispersões preparadas com o uso do liquidificador e surfactantes T80 ou T100. O valor obtido para o coeficiente de extinção por TGA foi de  $1130 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , sendo próximo do menor valor reportado na literatura.

Devido a medida de TGA ter sido realizada próximo do limite de confiabilidade do equipamento <sup>130</sup>, uma medida mais adequada da concentração foi realizada pela filtragem de 10ml de dispersão em filtros de alumina com tamanho de poros de  $0,2\mu\text{m}$ . A água de filtragem foi então verificada por espectroscopia de UV-Vis a fim de identificar a presença de partículas remanescentes. Em todas as medidas o espectro da água de filtragem se mostrou idêntico ao da água deionizada pura. Os filtros foram então secos à temperatura ambiente e vácuo à  $80^\circ\text{C}$  até manterem massa constante.

Três filtros de massa semelhante foram usados para filtrar dispersões de T80, T100 e SDBS. A dispersão com mPVOH possui uma elevada viscosidade que impede completamente a passagem da dispersão pelo filtro, mesmo com ação de vácuo. Foram realizadas medidas em triplicata de uma das amostras de dispersão para verificar confiabilidade da técnica, não apresentando alteração na massa final. Por esta abordagem, o fator de extinção foi calculado em  $1280 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , muito próximo do valor apontado na literatura.

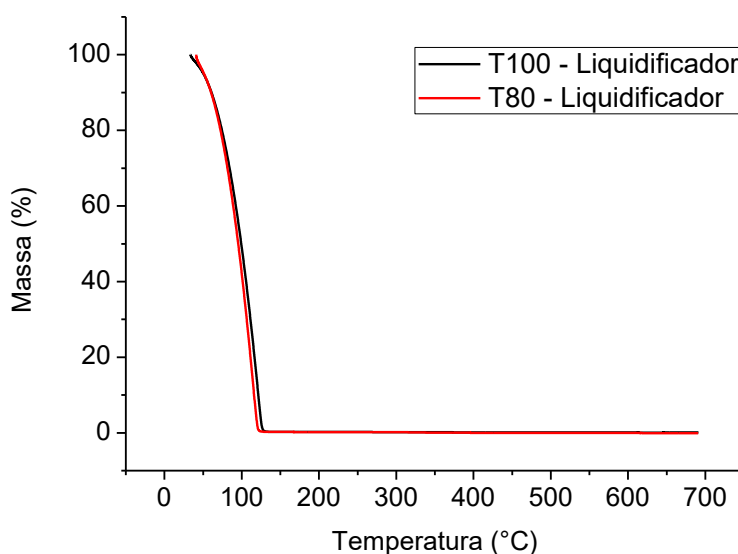


Figura 21: TGA das dispersões de grafeno/FLG preparadas em liquidificador com o auxílio de Tween 80 e Triton X-100.

A diferença de valor no coeficiente de extinção entre as duas abordagens não foi reportada previamente na literatura, porém pode ajudar a explicar a discrepância entre os valores do coeficiente de extinção entre diversos autores<sup>54</sup>, visto que na maioria dos casos apenas a técnica de TGA (menos precisa para esta aplicação) é utilizada.

O rendimento superior do surfactante mPVOH lhe habilita para ser aplicado na produção do *masterbatch* de grafeno/FLG. Além disso, a característica polimérica pode permitir uma maior interação com o polímero da matriz, quando estes possuírem miscibilidade entre si. Apesar disso, ainda é necessário compreender melhor as variáveis de processamento e as características das partículas geradas antes de iniciar a produção do *masterbatch*.

#### 4.5. TEMPO DE PROCESSAMENTO

A identificação da existência de uma relação direta entre o tempo de processamento e o rendimento do processo de produção de grafeno/FLG foi o primeiro componente avaliado. Esta relação norteia o desenvolvimento da técnica e é fundamental para a geração de *masterbatch* contendo alta concentração, facilitando a incorporação em nanocompósitos.

Amostras de grafeno/FLG foram preparadas utilizando os quatro surfactantes disponíveis pelos dois sistemas de cisalhamento, permitindo estabelecer uma comparação. Foram retiradas amostras em diversos tempos de processamento e analisadas por espectroscopia no UV-Vis após a centrifugação.

A Figura 22 apresenta o resultado de absorvância das diferentes dispersões de grafeno/FLG em água. A amostra de Triton X-100, preparada no rotor-estator, mostrou um platô de máximo, mas este comportamento parece ser completamente anômalo, visto que são reportadas na literatura dispersões com concentrações muito acima do nível encontrado<sup>54,131</sup> e negando a hipótese de limite de dispersão de grafeno em água com este surfactante.

A linearidade dos resultados obtidos é pronunciada, sendo o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) acima de 90 % para as todas as amostras exceto à preparada com Triton X-100 no sistema de rotor-estator. Na Tabela 6 são apresentados os dados da inclinação e do  $R^2$ . Paton e colaboradores (2014)<sup>11</sup> encontraram valores de inclinação de aproximadamente 0,67 à 0,75 para os surfactantes PVOH e colato de sódio, respectivamente, com o uso de um rotor-estator.

É importante ressaltar o alto rendimento do surfactante mPVOH em conjunto com a técnica de cisalhamento no liquidificador. Como apontado anteriormente, o aquecimento da dispersão durante o processamento é rápida e uma temperatura estável é atingida rapidamente, podendo ter levado a uma energia de superfície da solução muito próxima do grafeno. Nessa condição ocorreria uma redução das forças interfaciais e uma promoção da esfoliação do grafite em grafeno e FLG.

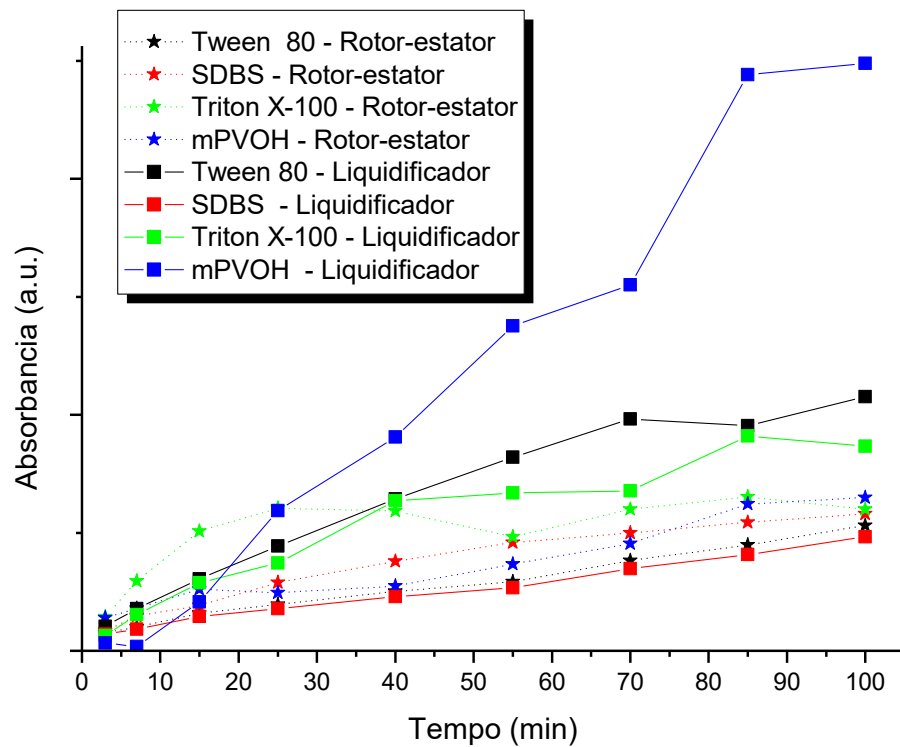


Figura 22: Relação entre o tempo de processamento e a concentração para amostras preparadas pelo sistema de cisalhamento de rotor-estator (linha pontilhada e estrela) e liquidificador (linha e quadrado).

Tabela 6: Dados das tendências lineares dos gráficos de concentração x tempo

Surfactante	Derivada	R <sup>2</sup> (%)
<b>mPVOH - Turrax</b>	0,41	0,94
<b>T100 – Turrax</b>	-	0,43
<b>SDBS – Turrax</b>	0,40	0,94
<b>T80 – Turrax</b>	0,35	0,99
<b>mPVOH – Liquidificador</b>	2,1	0,97
<b>T100 – Liquidificador</b>	0,67	0,90
<b>SDBS – Liquidificador</b>	0,32	0,99
<b>T80 – Liquidificador</b>	0,81	0,94



Não foram encontrados trabalhos na literatura que comparem as duas fontes de cisalhamento utilizadas e que poderiam auxiliar a explicar os processos que estão agindo para resultar em maior rendimento pelo método do liquidificador em comparação com o rotor-estator. Entretanto, no tópico 4.7 são observadas algumas diferenças nas partículas produzidas em cada processo.

#### **4.6. ANÁLISE DA QUALIDADE DO GRAFENO/FLG**

Tendo medido a capacidade produtiva do processo de esfoliação por cisalhamento em líquido para o sistema de rotor-estator e de liquidificador, com o auxílio de quatro surfactantes distintos, partiu-se para a análise da qualidade do grafeno/FLG produzido.

A qualidade do grafeno/FLG pode ser definida por dois parâmetros: o número de camadas das partículas de FLG (e maior presença de grafenos) e a presença de defeitos na estrutura cristalina <sup>54</sup>. O número de camadas define fortemente as propriedades do FLG, sendo superiores para menor número de camadas <sup>132,133</sup>. Além disso, a presença de defeitos na estrutura cristalina reduz as propriedades excepcionais do grafeno e podem ser ocasionadas principalmente pela presença de funcionalização na superfície <sup>134</sup>.

A fim de medir a qualidade do grafeno produzido por ambos os métodos de produção, três técnicas foram empregadas: Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica por Transmissão (MET) e Determinação do Potencial Zeta. Os resultados das técnicas serão apresentados separadamente a seguir.

##### **4.6.1. Espectroscopia Raman**

As dispersões centrifugadas foram filtradas em filtros de alumina com tamanho de poro de 0,2 µm com auxílio de vácuo até gerar filmes finos, que foram sucessivamente lavados com água deionizada. Estes filmes foram analisados por espectroscopia Raman a fim de observar a configuração dos principais picos relativos ao grafeno.

Espectroscopia Raman é considerada uma técnica rápida e precisa para determinar o número de camadas de grafeno e pode ser aplicada mesmo em amostras heterogêneas<sup>135,136,137</sup>. Wang e colaboradores<sup>138</sup> avaliaram a composição das bandas de grafeno em relação ao número de camadas, conforme Figura 23.

São identificados os picos principais do grafeno G ( $\sim 1580\text{cm}^{-1}$ ) e 2D ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ )<sup>137,139</sup>. O pico G é originado das vibrações no plano dos átomos de carbono  $\text{sp}^2$ . Por outro lado, o pico 2D é originado do processo de ressonância dupla de dois fônons e permite distinguir facilmente o número de camadas de grafeno, como mostra a Figura 24, adaptada de Ni e colaboradores<sup>137</sup>.

No grafite a banda 2D é larga em sua altura média e seu pico está acima de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , muitas vezes se aproximando de  $2735\text{ cm}^{-1}$ . Com a redução do número de camadas, somente a banda de ressonância  $\text{sp}^2$  à  $2675\text{ cm}^{-1}$  permanece, levando a um pico mais fino e alto, com pico único.

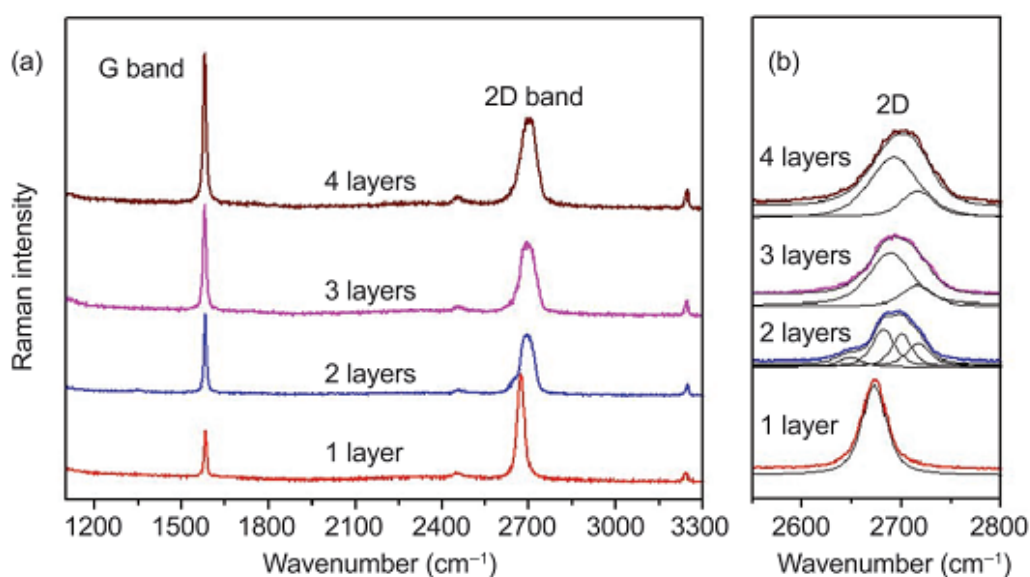


Figura 23: Espectro Raman relativo a grafeno e FLG de 2, 3 e 4 camadas produzidos por CVD. Wang e colaboradores, 2008<sup>138</sup>.

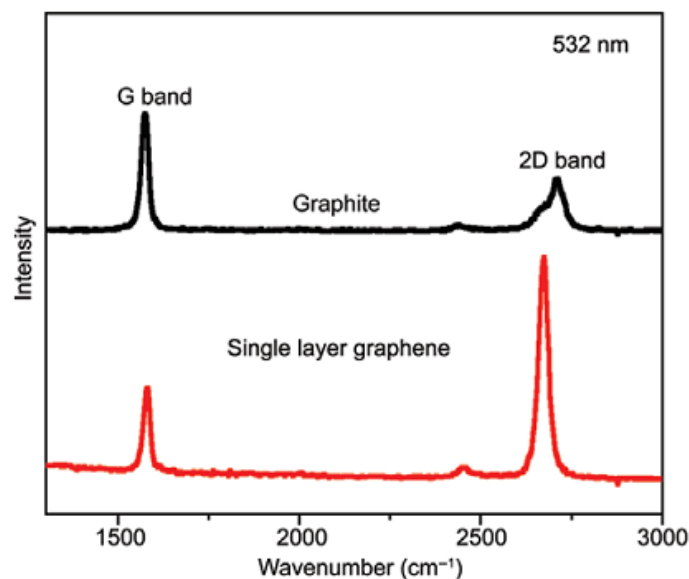


Figura 24: Espectros Raman do grafite e do grafeno produzidos por CVD. Adaptado de Ni et al, 2008 <sup>137</sup>.

Entretanto, esses dados não correspondem perfeitamente para os grafenos gerados por esfoliação por cisalhamento em líquido, principalmente pela presença de moléculas de surfactante na superfície do grafeno que alteram a difração do laser <sup>13</sup>. O espectro Raman para o grafite em flakes utilizado bem como as partículas produzidas por esfoliação usando o liquidificador são mostrados na Figura 25 (pico D e pico G) e Figura 26 (pico 2D). As curvas foram normalizadas pela altura do pico G.

Para chegar a estes resultados, diversas medições foram realizadas para reduzir a alteração da linha de base e possibilitar com que os espectros tivessem baixo ruído. Medições do surfactante SDBS não permitiram a geração de espectros Raman pelo excesso de ruído e existência de picos do surfactante muito intensos para medir a qualidade dos grafenos e FLG produzidos.

O grafite utilizado possui baixa intensidade do pico D, com pico 2D à aproximadamente  $2700\text{cm}^{-1}$ , além de um ombro à  $2650$ , que pode indicar a presença de alguns FLG. Após o processo de esfoliação, um drástico aumento é percebido no pico D da amostra preparada com mPVOH, além de uma elevação para a amostra com Tween 80. Essa condição parece estar relacionada com o aumento no número de bordas (*edge*) nas partículas, podendo também ser gerada pela presença de defeitos na estrutura cristalina.

Quando preparado com mPVOH observou-se ainda uma redução no comprimento de onda do pico 2D, indicando uma redução na espessura dos FLG produzidos e uma maior proporção grafenos na dispersão. Entretanto, para os surfactantes Tween 80 e Triton X-100 o formato característico do pico foi alterado para um pico alargado para menor comprimento de onda, com máximo semelhante ao do grafeno. Essa configuração do espectro pode ser oriunda da presença de moléculas de surfactante aderidas a superfície da partícula, dificultando a medição<sup>13</sup> ou de sua luminescência.

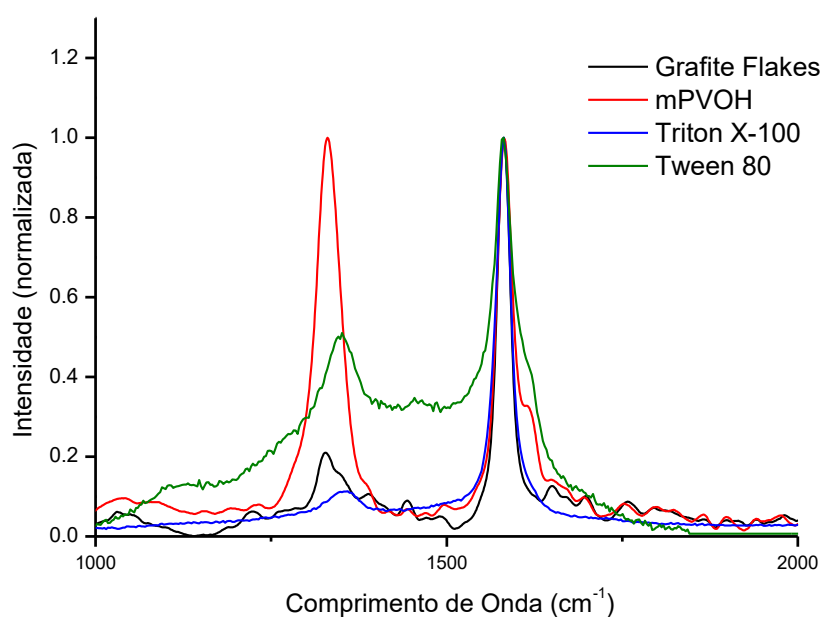


Figura 25: Espectro Raman dos picos D e G para o grafite e partículas produzidas no liquidificador com os surfactantes mPVOH (vermelho), Triton X-100 (azul) e Tween 80 (verde).

Ao compará-lo com espectros encontrados na literatura, como o de Yi e Shen 2014<sup>58</sup> (Figura 27), nota-se que o método de produção por esfoliação em líquido cria picos 2D alargados e baixos, diferentes daqueles produzidos por método CVD<sup>127</sup>. A posição e forma do pico 2D é semelhante ao de amostras de filmes filtrados de grafeno, como apresentado na Figura 27 (em azul), confirmando a característica de poucas camadas dos grafenos gerados. Além disso, o alargamento do pico para região de menor comprimento de onda mostra que o processo de esfoliação foi efetivo.

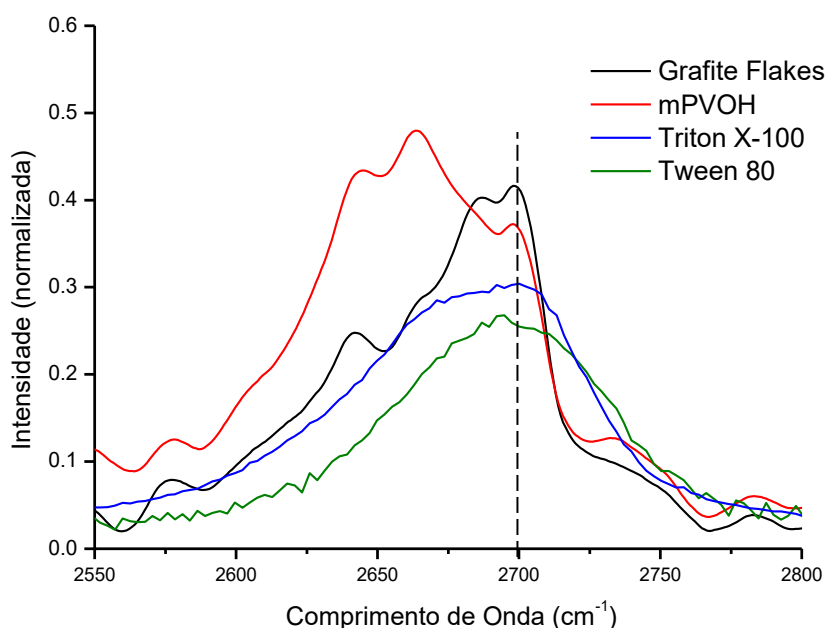


Figura 26: Espectro Raman para o pico 2D do grafite e partículas produzidas no liquidificador com os surfactantes mPVOH (vermelho), Triton X-100 (azul) e Tween 80 (verde). A barra pontilhada destaca o comprimento de onda de  $2700\text{ cm}^{-1}$ .

Outra característica que deve ser avaliada nos espectros Raman para o grafeno é a configuração do pico D, que representa os defeitos presentes na estrutura cristalina<sup>140</sup>. Ele pode ser analisado em relação ao pico G, pela razão de intensidades  $I_D/I_G$  e pela razão de intensidade  $I_D/I_{D'}$  (sendo D' um ombro presente na base superior do pico G, em aproximadamente  $1610\text{ cm}^{-1}$ ) e que demonstra a natureza dos defeitos presentes<sup>140</sup>.

Paton e colaboradores<sup>11</sup> obtiveram valores próximos de 0.34 para a relação  $I_D/I_G$  e a compararam com outras fontes da literatura para demonstrar que a presença das arestas pronunciadas contribui para os defeitos presentes e comprova a redução das dimensões de partículas do grafite para grafenos de poucas camadas. Os valores obtidos neste trabalho para grafenos esfoliados por liquidificador com os diferentes surfactantes são apresentados na Tabela 7.

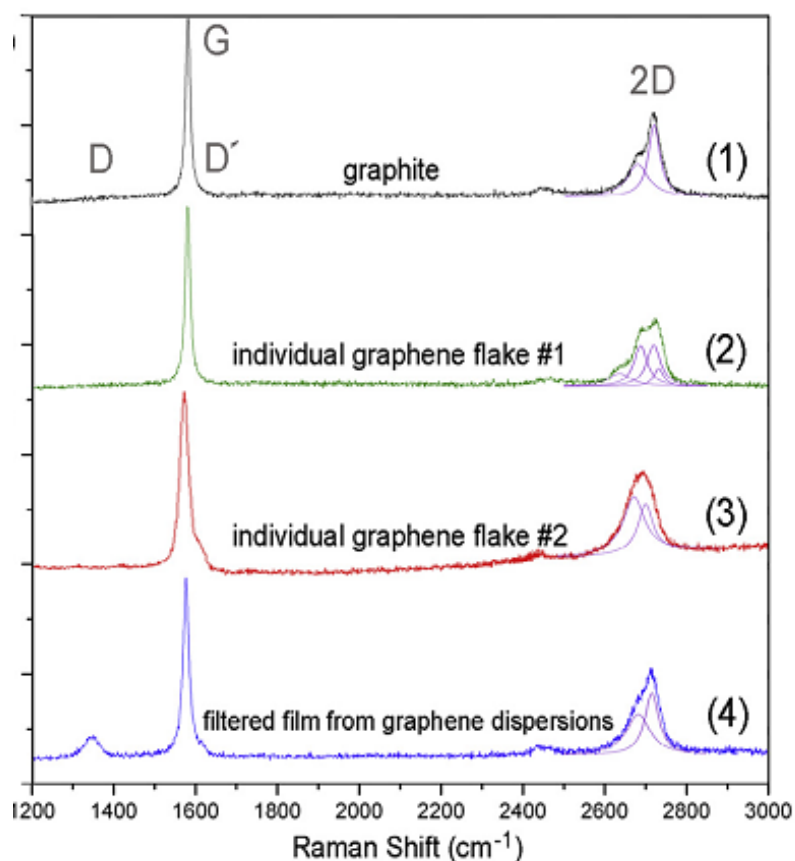


Figura 27: Espectro Raman para partículas de grafeno/FLG e filmes filtrados. Yi e Shen, 2014<sup>58</sup>.

Tabela 7: Relação  $I_D/I_G$  para os grafenos produzidos por liquidificador.

Surfactante	$I_D/I_G$	$I_D/I_{D'}$
Grafite	0,21	-
Triton X-100	0,11	*
mPVOH	0,98	3
Tween 80	0,51	*

\* Há a presença de pico do surfactante nessa região

Valores maiores de  $I_D/I_G$  é um indicativo da presença de partículas menores e mais finas, sendo percebidas pela relação direta deste valor com a velocidade de centrifugação,

apresentadas por Paton e colaboradores, na Figura 28. Tem-se reportado que  $I_D/I_G$  fornecido pela Sigma Aldrich possui valor de 0,14<sup>11</sup>, porém esse valor é alterado pela fonte de extração e pelo método de beneficiamento.

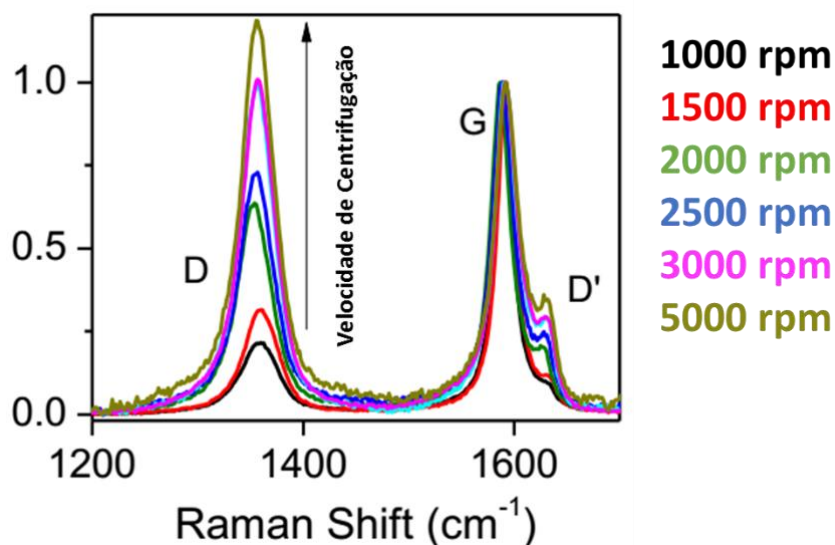


Figura 28: Relação entre velocidade de centrifugação e  $I_D/I_G$  na esfoliação cisalhante em líquido. Paton et al, 2014<sup>11</sup>.

Para compreender o resultado da razão de  $I_D/I_{D'}$ , Eckmann e colaboradores<sup>140</sup> demonstraram que a natureza do defeito pode ser classificada em três grupos: quando a natureza dos defeitos é predominantemente das arestas a razão é de 3,5; na presença de vacâncias no plano basal o valor se eleva para ~7; e com defeitos  $sp^3$  a razão é de ~13. Além disso, defeitos no plano basal levam a um alargamento do pico G, como encontrado em espectros de óxido de grafeno reduzido<sup>58</sup>.

Para a amostra de grafeno/FLG preparada com mPVOH o estreito pico G e a razão  $I_D/I_{D'}$  de aproximadamente 3 mostra a característica de defeitos de arestas. Porém para os surfactantes Tween 80 e Triton X-100, a presença de picos do surfactante nessa região impede a verificação correta da razão para as partículas geradas. Estes resultados estão em concordância com os obtidos por Varrla e colaboradores<sup>13</sup> e Yi e Shen<sup>58</sup>.

#### 4.6.2. Morfologia das Partículas

As dispersões de grafeno/FLG preparadas com o uso do liquidificador foram redispersas em água deionizada na proporção de 1:100 e gotejadas sobre *grids* recobertos com carbono amorfo. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão são mostradas na Figura 29. Não foram localizadas partículas de grafeno/FLG na amostra preparada com o surfactante Triton X-100.

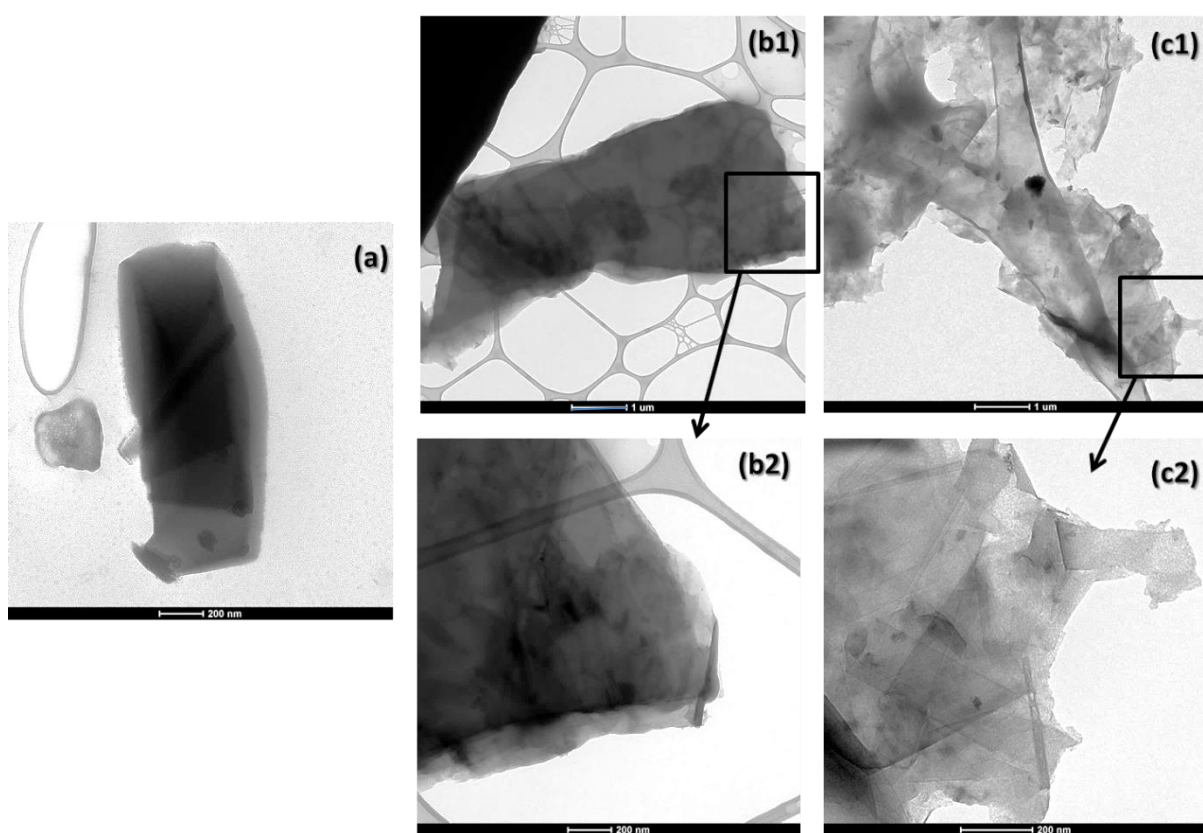


Figura 29: Micrografia de MET das partículas de grafeno produzidos pelo método do liquidificador e com diferentes surfactantes. (a) grafeno produzido com mPVOH – barra de escala 200nm. (b1) e (b2) grafeno produzido com Tween 80 – barras de escala de 1  $\mu\text{m}$  e 200nm, respectivamente. (c1) e (c2) grafeno produzido com SDBS – barras de escala de 1  $\mu\text{m}$  e 200nm, respectivamente.

A partir das micrografias, podem-se observar vários fenômenos importantes ocorrendo. Em (a) estão visíveis poucas folhas sobrepostas (FLG), no qual a inferior e a



superior estão em processo de enrolamento. As manchas na lateral esquerda podem ser resíduo de surfactante (escuro) e buraco do carbono amorfo (claro).

Nas imagens (b1) e (b2) é possível ver algumas camadas de grafeno empilhadas, porém permitindo a visão do *grid* abaixo da amostra, o que indica que o número de camadas é baixo (provavelmente entre 4 e 6). As manchas escuras são decorrentes de efeitos de polarização da amostra, o que causa perturbação do feixe de elétrons e contribuem para o escurecimento artificial da partícula. O enrolamento da amostra pode sugerir que a esfoliação possui o componente de delaminação, como apresentado na Figura 5.

Por outro lado, o uso do surfactante SDBS gerou partículas de grafeno com grande dimensão (Figura 29 (c1) e (c2)) pelo progressivo deslizamento das camadas, sem seu desprendimento completo. É possível ver que grafenos de diferentes orientações estão sobrepostos, podendo indicar que o deslizamento radial foi participante nesta partícula. As manchas negras circulares que essa partícula apresenta, principalmente em (c1) são oriundas da polarização das micelas de surfactante remanescentes na superfície da partícula. Este efeito já foi mostrado por outros autores, como Yeon e colaboradores (2015)<sup>36</sup>.

#### **4.6.3. Estabilidade da Suspensão**

Outro critério importante para suspensões de partículas é a sua estabilidade da suspensão líquido/partícula, medida na literatura por meio do valor do potencial zeta ( $\zeta$ ). A estabilidade da suspensão também oferece informações sobre a característica de tamanho e número de camadas, como apontado por Lotya e colaboradores (2009)<sup>107</sup>.

Dispersões de grafeno/FLG em água com o uso de surfactante são estabilizadas por repulsão eletrostática entre as partículas recobertas. Potencial zeta ( $\zeta$ ) é o potencial na interface entre as moléculas de surfactantes adsorvidas e a região de moléculas difusa<sup>107</sup>. Desta forma, ela é medida como a repulsão eletrostática entre partículas recobertas de surfactante.

A Figura 30 apresenta as medições em triplicata de  $\zeta$  para as amostras de três surfactantes. O valor de estabilidade coloidal aceito é de  $-25\text{mV}$ , onde a reagregação é minimizada <sup>107</sup>. Este valor só é inteiramente atingido pelos grafenos estabilizados com Triton X-100, onde os picos estão próximos do valor aceitável e um ombro é observado levemente nas medidas de menor valor.

As amostras de grafeno estabilizadas com o polímero mPVOH obtiveram os valores mais próximos de zero, o que indicaria uma maior tendência a reaglomeração ao longo do tempo. Entretanto, os frascos desta dispersão apresentaram menor precipitação ao longo das semanas. Esse efeito pode ser oriundo de diversos fatores, na maioria referentes ao experimento de medição de potencial zeta, e que não são satisfeitos pelas amostras. Neste caso, a estabilidade é atingida pelo aumento da viscosidade, grande volume hidrodinâmico da cadeia, o que impede a reaglomeração por impedimento estérico e enovelamento das cadeias, que gera uma rede física na aproximação de duas partículas recobertas. Sendo viscosidade do meio um valor de entrada no equipamento de medição, a possível utilização de valores abaixo do real pode ter levado a erros de medição.

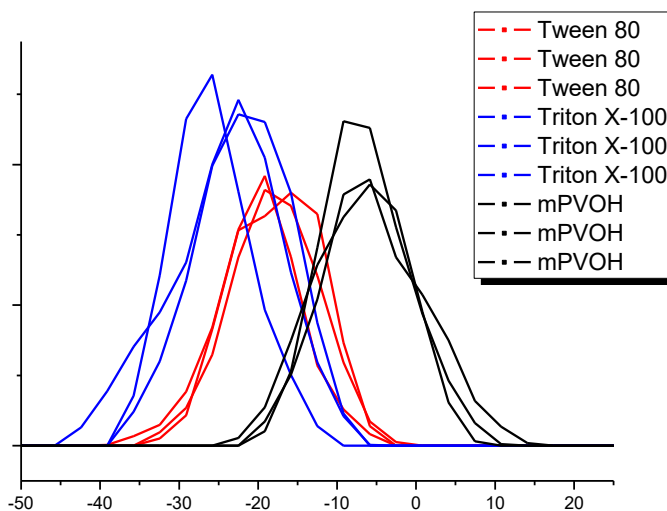


Figura 30: Potencial zeta de amostras preparadas com três surfactantes diferentes utilizando-se o liquidificador.

Após 8 meses da esfoliação do grafite por ambos os métodos (liquidificador e rotor-estator), as dispersões preparadas com os surfactantes Triton X-100, Tween 80 e SDBS apresentaram considerável precipitação e a formação de aglomerados visíveis no fundo do frasco, como pode ser visto no exemplo da Figura 31 (a) para o surfactante Tween 80. Após agitação a dispersão é novamente obtida, gerando um líquido de cor negra. Entretanto, a amostra produzida pelo surfactante polimérico apresenta excelente estabilidade, como visível na Figura 31 (b)

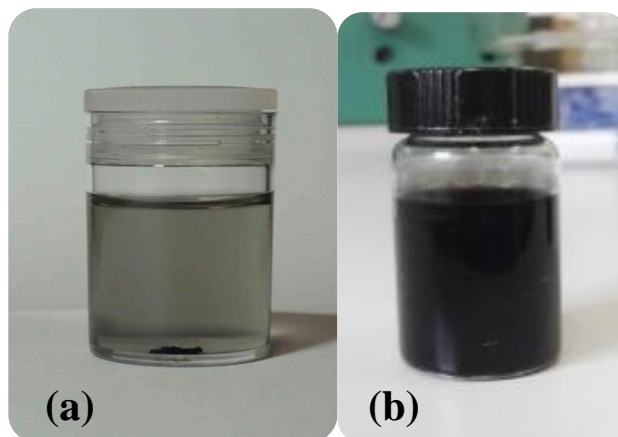


Figura 31: Estabilidade das dispersões após 8 meses de preparação para os surfactantes (a) Tween 80 e (b) mPVOH.

#### 4.7. ANÁLISE DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

O último parâmetro que deve ser atingido para avaliar a capacidade do método de produção de grafeno/FLG por esfoliação cisalhante em líquido é o tamanho das partículas geradas, sendo sua distribuição fator primordial para atingir diferentes aplicações <sup>141</sup>, principalmente para elevar as propriedades mecânicas e reduzir a permeabilidade aos gases de nanocompósitos poliméricos.

Os métodos mais empregados para a avaliação das dimensões de comprimento e largura dos grafenos produzidos são os visuais, como microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (MEV e MET) e microscopia de força atômica (AFM) e as de espalhamento de luz, como o espalhamento de luz dinâmico (DLS).

Devido às técnicas de MET e AFM mensurarem apenas pequenas áreas de amostra, alguns trabalhos realizaram medições em regiões aleatórias de *grids* (MET) e *waffer* de silício (AFM) para obter uma distribuição que melhor representasse a distribuição verdadeira da população de partículas<sup>11,64,142</sup>. O grupo de Coleman chegou a realizar a extensiva medição de 75 *grids* de uma mesma amostra para verificar os resultados comparados com o DLS<sup>143</sup>, sendo identificado que ambas técnicas geram resultados próximos.

Nas análises de MET apresentadas na Figura 29, percebe-se as dimensões das partículas. Em 21 (a), a partícula produzida com solução de mPVOH apresenta 1,7  $\mu\text{m}$  de comprimento por 400 nm de largura. A partícula vista em 21 (b1) possui 8  $\mu\text{m}$  de comprimento e 2,4  $\mu\text{m}$  de largura média.

Por fim, as partículas presentes em Figura 21 (c1) não foram possíveis de serem mensuradas com precisão, tendo uma área de aproximadamente  $140\mu\text{m}^2$ . É possível que aglomerados dessa dimensão não existam quando em dispersão, pois seriam separadas durante a centrifugação, e sejam resultados da transferência da amostra ao *grid*. Além disso, há uma tendência de buscar partículas maiores pela técnica de MET, pois são mais fáceis de serem localizadas.

Essa medida ajuda a compreender que os grafenos gerados podem atingir dimensões micrométricas, além de demonstrar que o recobrimento com evaporação da solução leva a uma sobreposição das folhas formando um *cluster*, como no caso da amostra preparada com SDBS (21 (c)).

#### **4.7.1. Espalhamento de Luz Dinâmico**

Uma das técnicas mais rápidas e que tem se mostrado precisa na avaliação de tamanho de grafenos/FLG em dispersão é o espalhamento de luz dinâmico (DLS)<sup>143</sup>. Quando comparadas com medições extensivas da mesma amostra realizadas por MET, apresentam resultado com baixa divergência, entretanto leva menos de 1 minuto para ser realizada e podem ser repetidas constantemente ao longo do tempo para mensurar a precipitação das partículas maiores.

O DLS analisa o movimento browniano de partículas em suspensão em um líquido à temperatura constante. O instrumento de DLS monitora a intensidade espacial da distribuição de luz espalhada de uma amostra ao longo do tempo. Esta distribuição constantemente flutua com as partículas difundindo pelo líquido. Pela mensuração da correlação entre a intensidade da distribuição em função do tempo é possível obter informações a respeito do movimento das partículas. A partir disso, o coeficiente de difusão translacional (D) de uma partícula pode ser calculado<sup>144</sup>. Em geral, as partículas movem-se através do meio líquido envolto por uma camada de fluido estático, que está parado em respeito à partícula<sup>145</sup>. Os parâmetros que controlam o raio hidrodinâmico da partícula são o seu tamanho e a dimensão da camada de líquido. Em uma partícula esférica, o diâmetro hidrodinâmico e o coeficiente de difusão translacional são determinados pela equação de Stokes-Einstein<sup>145</sup>:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_e} \quad \text{Equação 17}$$

onde k é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta e  $r_e$  é o raio da partícula esférica.

Três verificações foram feitas a partir desta análise. Primeiramente foi analisada a influência do tempo de processamento no tamanho dos grafenos/FLG. Para isso, amostras foram coletadas durante o preparo no liquidificador em tempos de 3 a 100 minutos, e posteriormente foram centrifugadas. A centrifugação remove as partículas mais pesadas, o que influencia na distribuição dependendo da velocidade rotacional.

Num segundo momento, avaliou-se o perfil de distribuição entre os métodos de rotor-estator e de liquidificador. Por fim, uma avaliação da influencia do surfactante também foi executada. Todas as medidas de DLS foram realizadas em triplicatas e amostras com desvio pronunciado entre si foram realizadas em quintuplicata, buscando uma maior precisão dos resultados obtidos. Outro fator que influencia fortemente nestes resultados é a idade da amostra, visto que algumas horas já são suficientes para precipitar partículas maiores<sup>19,125</sup>. Este efeito foi minimizado analisando-se as amostras com tempos de vida curtos e semelhantes entre os surfactantes testados.

A influência do tempo de processamento está representada nas distribuições da Figura 32. Fica evidente que mesmo tempos curtos de processamento (como 3 minutos) já são suficientes para gerar partículas de grafeno e FLG. Estes resultados corroboram

com os encontrados na análise de concentração por espectroscopia por luz UV-Vis, apresentada anteriormente. Além disso, essa distribuição aponta para uma esfoliação quase que totalmente por deslizamento, o que ainda é ponto sem consenso na literatura, visto que autores utilizando-se de micrografias de transmissão ou de força atômica apontam para explicações divergentes<sup>10,11,18,31,35,36,55,56,57</sup>.

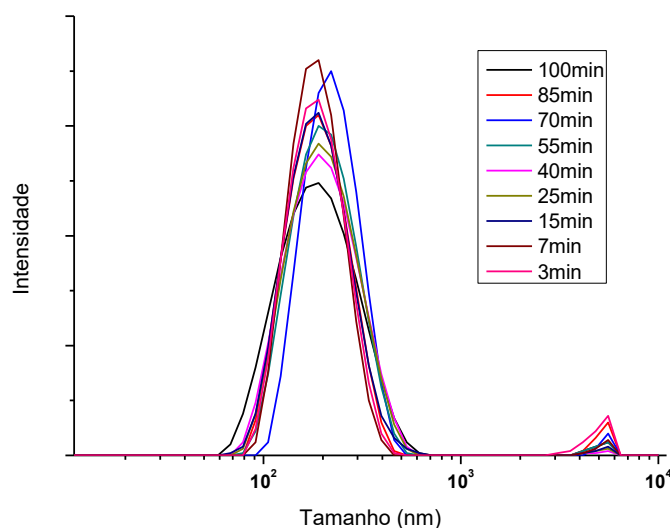


Figura 32: Distribuição de tamanho de partícula a diferentes tempos de processamento no liquidificador e com o uso de Triton X-100.

Quando são comparadas amostras preparadas por métodos diferentes percebe-se que seus perfis de distribuição apontam para rotas distintas de esfoliação (Figura 33). Como apresentado acima, o gráfico da amostra preparada no liquidificador possui estreita distribuição, com pico próximo de 200 nm para o Triton-X100. Essa característica é própria do deslizamento de folhas de grafeno sobrepostas e de forma gradual. Uma amostra semelhante preparada por rotor-estator apresentou um perfil mais amplo de distribuição de tamanhos de partículas, além de um tamanho médio maior para o mesmo surfactante. Essa característica induz ao entendimento de que os grafites sejam fragmentados em partes menores sucessivamente, até a obtenção de poucas camadas de grafeno. É possível que simultaneamente à fragmentação esteja em ação a delaminação e o deslizamento em virtude das altas velocidades geradas no *gap* do rotor-estator.

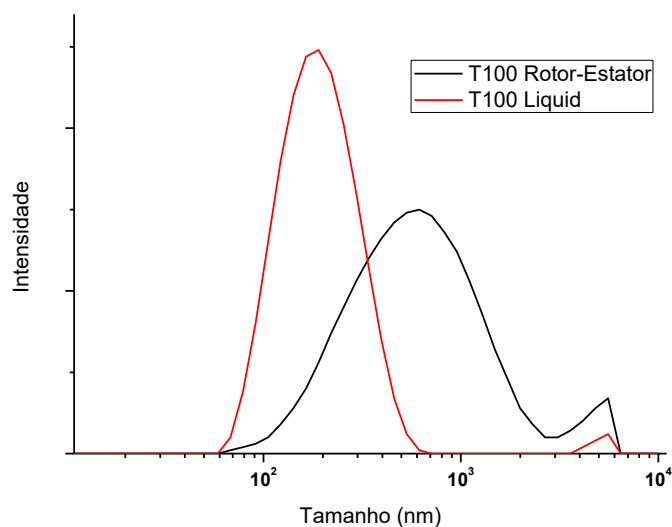


Figura 33: Distribuição de tamanho de partículas produzidas por Rotor-Estator (preto) e por Liquidificador (vermelho), ambas com o uso de Triton X-100.

Quando avaliada a influência do tipo de surfactante (Figura 34), uma diferença significativa é observada no raio hidrodinâmico do surfactante polimérico (mPVOH) em comparação com os não-iônicos (Triton X-100 e Tween 80) e pode estar associado ao comprimento de cadeia dessa molécula adsorvida às superfícies da partícula<sup>146,147</sup>, podendo ocupar um espaço de 40nm.

Para o grafeno preparado com o surfactante SDBS no método de rotor-estator, o tamanho médio da partícula é consideravelmente menor do que o preparado com Triton X-100 no mesmo método. A avaliação da energia de superfície da solução de água com os surfactantes encontrou valores mais próximos para o SDBS (como apresentado no tópico 4.1), podendo facilitar a delaminação e o deslizamento em detrimento da fragmentação, quando ocorre a concorrência entre ambos.

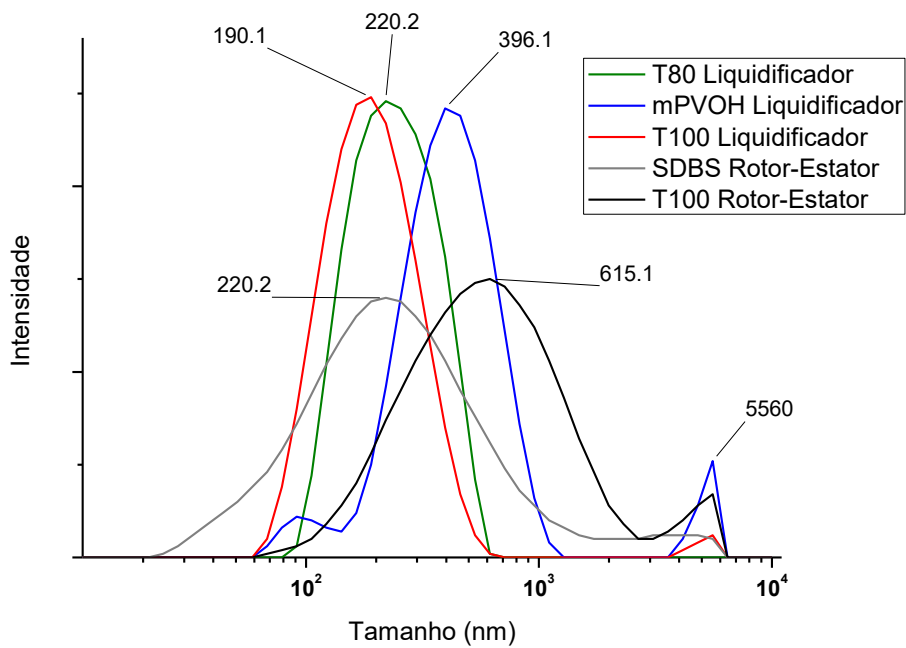


Figura 34: Distribuição de tamanho de partículas produzidas por diferentes surfactantes. Ambos os métodos de preparação estão representados.

Com a consistência dos resultados do liquidificador de baixo desvio-padrão comparados com rotor-estator, acredita-se que a concorrência entre os processos de deslizamento e delaminação com o de fragmentação seja afetada pelas forças de cisalhamento e pela pressão hidrodinâmica durante o processamento. O desenho esquemático (Figura 35) auxilia no entendimento desse conceito.

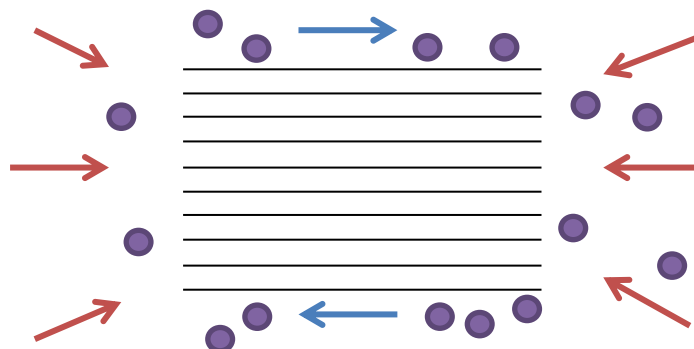


Figura 35: Ação das forças na esfoliação do grafite. Em azul estão as forças de cisalhamento. Em vermelho está representada a pressão hidrodinâmica sobre a partícula. O surfactante é apresentado na forma de círculos roxos.



As forças de cisalhamento no método de rotor-estator são mais altas, em virtude da alta rotação do rotor e do pequeno *gap* entre as paredes. As forças cisalhantes deslocam as camadas de grafite em um deslizamento de grandes blocos, gerando a fragmentação em partículas menores e que permanecem após a centrifugação, como representado pelo esquema da Figura 36.

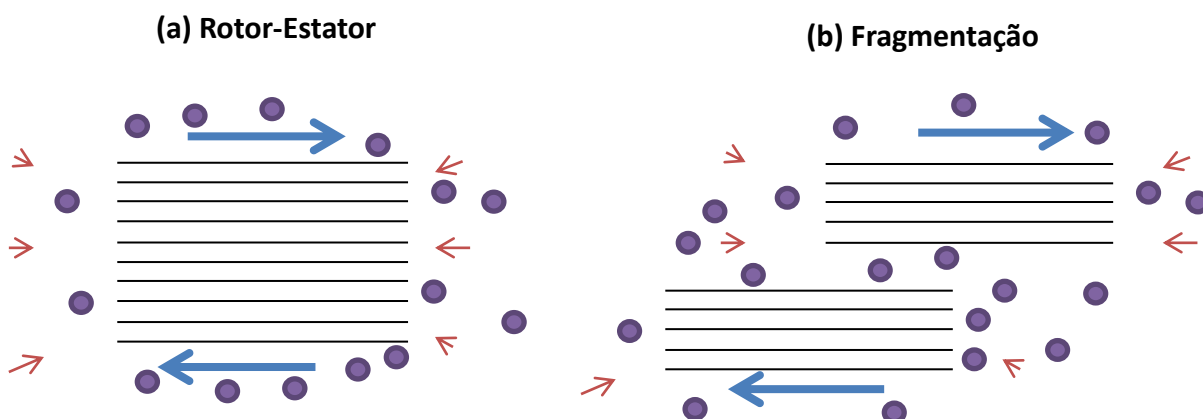


Figura 36: Mecanismo de esfoliação por rotor-estator. Nota-se que as forças de cisalhamento são superiores às de pressão hidrodinâmica (a), levando à fragmentação em partículas menores (b).

No método de processamento por liquidificador, as forças de cisalhamento são menores do que as forças hidrodinâmicas, sendo que estas possuem papel fundamental na separação de partículas nanométricas dispersas em líquidos <sup>111</sup>. Os autores apontam para a geração de flutuações de tensão hidrodinâmicas sobre as nanopartículas. Quando essas forças excedem as forças coesivas das ligações ocorre a separação. Hansen e Ottino (1996) denominam esse mecanismo de erosão, onde pequenas partes da partícula são arrancadas de partículas maiores <sup>148</sup>. Pelo entendimento trazido das análises de DLS, propõe-se o esquema (Figura 37) para explicar o fenômeno.

#### 4.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

O emprego de MEV como técnica de mensuração do tamanho de partícula não é usual, e é empregada raramente na literatura <sup>54</sup>. Entretanto, amostras de dispersão de grafeno/FLG preparados com T80 em liquidificador e filtrados em filtros de alumina geram um filme fino e flexível que pode ser facilmente aplicado sobre um *stub* e analisado <sup>11</sup>.

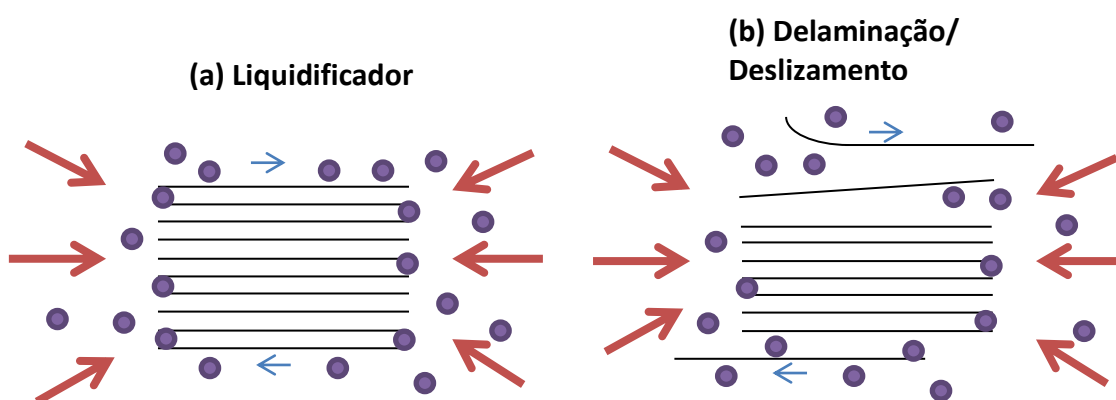


Figura 37: Mecanismo de esfoliação por liquidificador. As forças hidrodinâmicas são mais altas do que o cisalhamento sobre as partículas (a), levando ao deslizamento das folhas nas superfícies, bem como a delaminação das arestas (b).

Na Figura 38 encontra-se duas imagens de micrografia com o mesmo aumento. O filme filtrado produzido neste trabalho possui alguns grafenos paralelos ao plano de incidência do feixe de elétrons e está esbranquiçado por efeito de polarização, o que reduz o contraste da amostra. Apesar dessa condição, é visível a presença de grafenos empilhados e sobrepostos, com enrolamento em algumas extremidades e com certa irregularidade de sobreposição em alguns pontos. Na parte superior está um aglomerado de folhas que apresenta pontos negros e se refere aos canais de escoamento da água de lavagem dos filmes após filtragem.

Na figura adaptada de Paton e colaboradores (2014) <sup>11</sup>, a mesma sobreposição de folhas é observada, sendo a amostra preparada com n-metilpirrolidona (NMP) como solvente durante a esfoliação. Apesar da baixa resolução da figura publicada, as similaridades são evidentes.

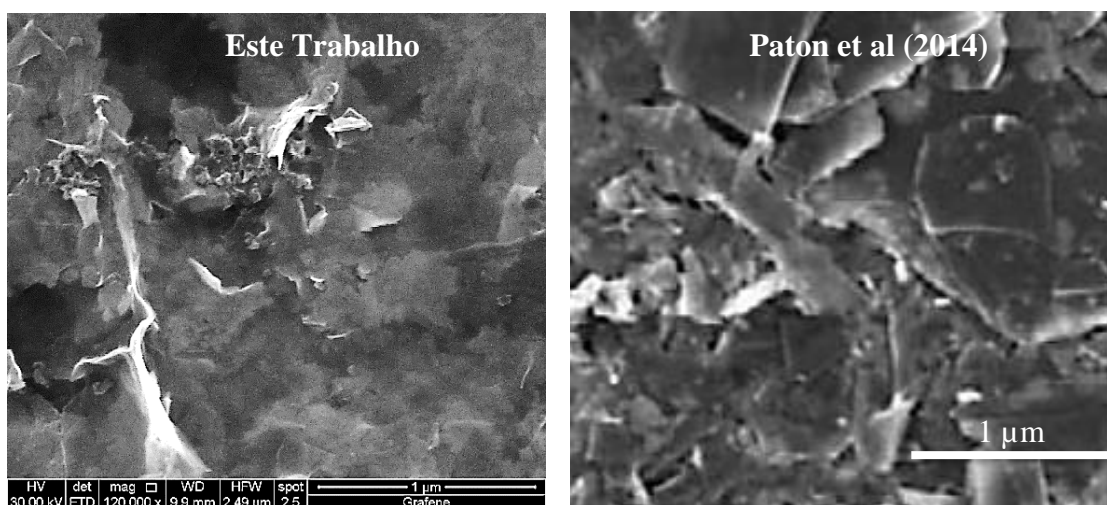


Figura 38: Micrografias de MEV de filmes de grafeno/FLG. À esquerda a imagem do filme produzido neste trabalho e à direita imagem de filme produzido pelo grupo de Coleman. Ambas as imagens estão na mesma escala.

#### 4.8. CARACTERIZAÇÃO DO *MASTERBATCH* DE GRAFENO/FLG

Nanocompósitos de polímero e grafeno/FLG são atualmente manufaturados por meio da polimerização *in situ* de grafenos modificados de forma covalente ou não covalente, em solução ou eventualmente em intercalação por fusão<sup>64,142,149</sup>. Entretanto, a forma mais comum na indústria de incorporar partículas em uma matriz polimérica é por meio de *masterbatch*.

Para a produção do *masterbatch* foram avaliadas as características das partículas geradas pelos dois métodos e quatro surfactantes, a fim de optar por àquele mais adequado em termos de rendimento e qualidade. O surfactante SDBS apresentou baixo rendimento, com apenas 0,18 mg ml<sup>-1</sup> e não foi possível avaliar sua qualidade (pela existência de picos do surfactante atrapalhando a identificação dos picos característicos do grafeno). Na imagem de microscopia MET um *cluster* de partículas foi identificado, mas não parece ser representativo, visto que por DLS o tamanho médio medido, utilizando o método de preparação de rotor-estator, ter sido 220nm, com grande distribuição de tamanhos de partícula.

O surfactante Triton X-100 apresentou um rendimento médio de  $0,51 \text{ mg ml}^{-1}$  com uma qualidade média, apesar de não ter sido confirmado por MET. A estabilidade das partículas foi baixa, levando à precipitação após 8 meses de preparação. Com DLS foi identificado que o tamanho médio das partículas preparadas no liquidificador é de 190nm, com estreita distribuição de tamanhos, enquanto que àquelas preparadas com o uso do rotor-estator possuem 615nm de tamanho médio, com larga distribuição de tamanhos.

Quando avaliado o Tween 80 como surfactante para esfoliação de grafite em grafeno e FLG, seu comportamento se mostrou muito semelhante ao do Triton X-100, com rendimento de  $0,60 \text{ mg ml}^{-1}$  e qualidade similar. Na microscopia eletrônica de transmissão foram identificados alguns FLG de poucas camadas (visto que o *grid* era visível sob a partícula). Sua estabilidade é comparável à dos dois surfactantes apresentados anteriormente, tendo um tamanho médio de partícula em 220nm.

O surfactante polimérico mPVOH apresentou resultados positivos em diversas variáveis medidas, fazendo dele o mais propício para a produção de um *masterbatch* de grafeno/FLG. Em primeiro lugar, o rendimento deste surfactante foi de  $1,04 \text{ mg ml}^{-1}$ , sendo 73% maior do que o surfactante com o segundo melhor rendimento. O espectro Raman mostrou uma boa qualidade dos FLG, com o pico 2D deslocado para comprimentos menores. Também na microscopia MET foi possível visualizar partículas com poucas camadas suficientemente finas para permitir a visão do *grid* sob a amostra. Em termos de média de tamanho das partículas, apresentou valores superiores aos demais preparados com o uso do liquidificador em 396nm e estreita distribuição. Por fim, após 8 meses de preparação permaneceu sem separação de partículas, em um líquido escuro.

A dispersão preparada com mPVOH foi liofilizada para a remoção da água e geração de um sólido polimérico com grande concentração de grafeno e FLG. O termograma para mPVOH processado de forma similar sem grafite e do *masterbatch* de grafeno/FLG é apresentado na Figura 39.

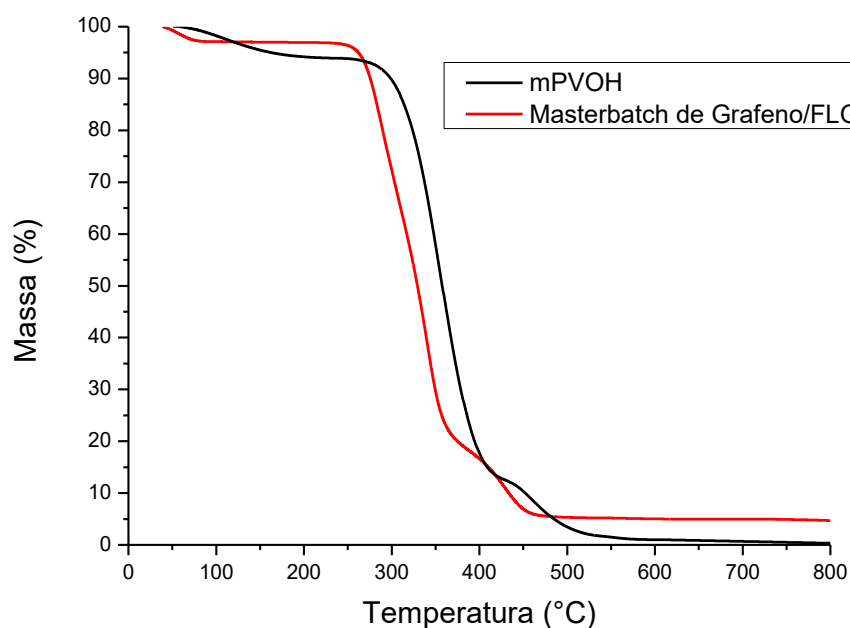


Figura 39: Termograma do mPVOH puro (preto) e do GrM (vermelho).

O resíduo à 750°C do *masterbatch* de grafeno/FLG é de 4,38%, muito acima do encontrado para o mPVOH puro (aproximadamente 0,001%), demonstrando a grande presença de partículas de grafeno e FLG na amostra liofilizada. Além disso, a presença de partículas dispersas na matriz polimérica reduziu a estabilidade térmica em cerca de 35°C, diferente do apontado por alguns trabalhos na literatura que indicaram aumento da estabilidade<sup>92,150</sup> para diversos termoplásticos. Essa condição pode ser originada pela grande porosidade do GrM, que facilita a saída dos gases de queima em conjunto com o aumento da condutividade térmica pela presença do grafeno/FLG. Kaczmarek e Podgórski (2007) encontraram resultado semelhante para nanocompósitos de PVOH com óxido de grafeno<sup>151</sup>.

#### 4.9. NANOCOMPÓSITOS OBTIDO COM *MASTERBATCH* DE GRAFENO/FLG

O *masterbatch* de grafeno/FLG (GrM) produzido com o auxílio do surfactante mPVOH foi testado em três diferentes matrizes poliméricas que são comumente aplicadas

na indústria de embalagens, em especial na produção de filmes monocamada ou multicamadas. As composições dos nanocompósitos de EGmPVOH, PEBD e PLA, a quantidade de masterbatch adicionado e a correspondente concentração final de grafeno e FLG é apresentado na Tabela 2.

Inicialmente foram avaliadas as propriedades mecânicas e de permeabilidade à água dos nanocompósitos com EGmPVOH, que corresponde ao mPVOH aditivado com estabilizantes térmicos e auxiliares de processamento, permitindo a extrusão. Este polímero é altamente compatível com o *masterbatch* de grafeno/FLG pois consiste em um *grade* de mPVOH aditivado. A Figura 40 mostra o gráfico de módulo de armazenamento para o polímero puro e seu nanocompósito. Para uma adição de 0,1% uma pequena elevação no módulo a baixas temperaturas é percebida, com um comportamento mais pronunciado à altas temperaturas. Quando 0.3% de partículas foram adicionadas, um aumento constante de aproximadamente 48% no módulo de armazenamento foi identificado à temperatura ambiente, com elevação em toda a faixa medida.

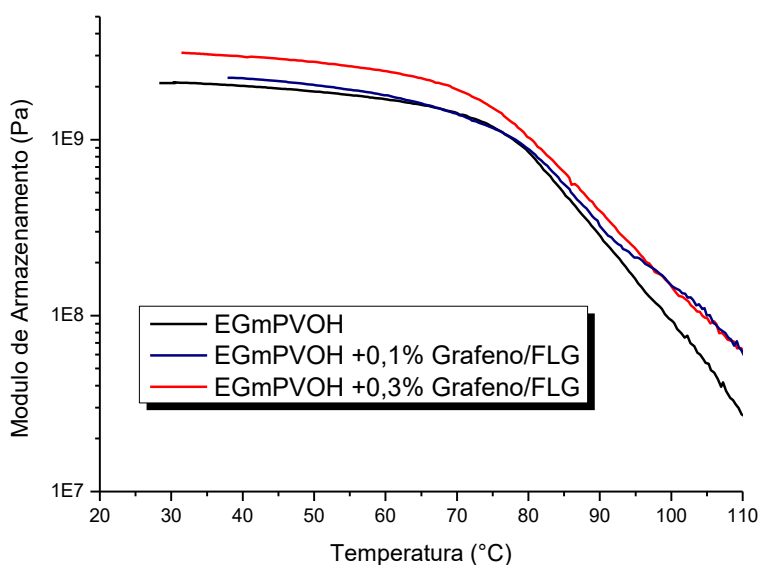


Figura 40: Análise Dinâmico-Mecânica do EGmPVOH e seus nanocompósitos.

Quando a permeabilidade à água foi medida (Figura 41), verificou-se a adição de 0,1% de partículas levou à uma redução de 53% em comparação com o polímero puro, com uma redução ainda maior de 78% para a adição de 0,3% de grafeno/FLG. Este efeito

é explicado pela geração de uma morfologia de longo caminho tortuoso que faz com que seja reduzida a capacidade das moléculas de água de difundirem no interior da amostra de filme<sup>105</sup>.

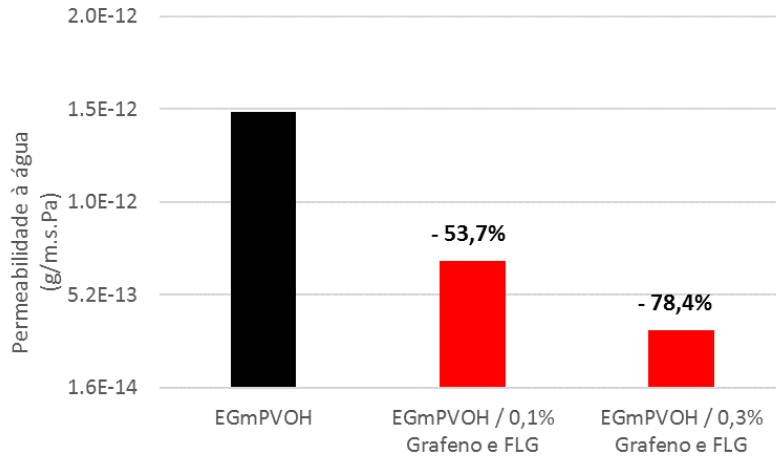


Figura 41: Permeabilidade à água de filmes de EGmPVOH (preto) e seus nanocompósitos (em vermelho).

Quando adicionado ao PEBD, um polímero não-polar, mPVOH puro não afeta a permeabilidade à água (Figura 42). Entretanto, uma redução de aproximadamente 21% pode ser obtida com a presença de 0,3% de partículas de grafeno/FLG introduzidas via *masterbatch*. Este resultado indica que o polímero base para o *masterbatch* não afeta a difusão das moléculas de água, que optam pelo trajeto mais fácil no interior do filme.

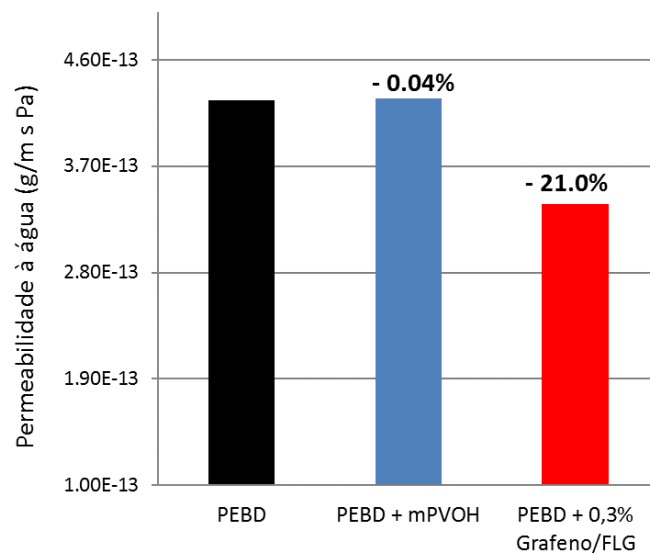


Figura 42: Efeito do grafeno/FLG na permeabilidade à água de filmes de PEBD.

Foram ainda avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas do PEBD com a adição do *masterbatch* (Figura 43 e Figura 44). Ambos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ) apresentaram um aumento acima de  $75^{\circ}\text{C}$ , relativo a alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do mPVOH, próxima à  $72^{\circ}\text{C}$ , próxima da temperatura de amolecimento do PEBD de  $78^{\circ}\text{C}$ . A adição das partículas de grafeno/FLG gerou uma pequena redução em todo o espectro de temperaturas analisado (Figura 43). Entretanto, não foi possível medir o comportamento mecânico a temperaturas negativas devido a limitações no equipamento utilizado.

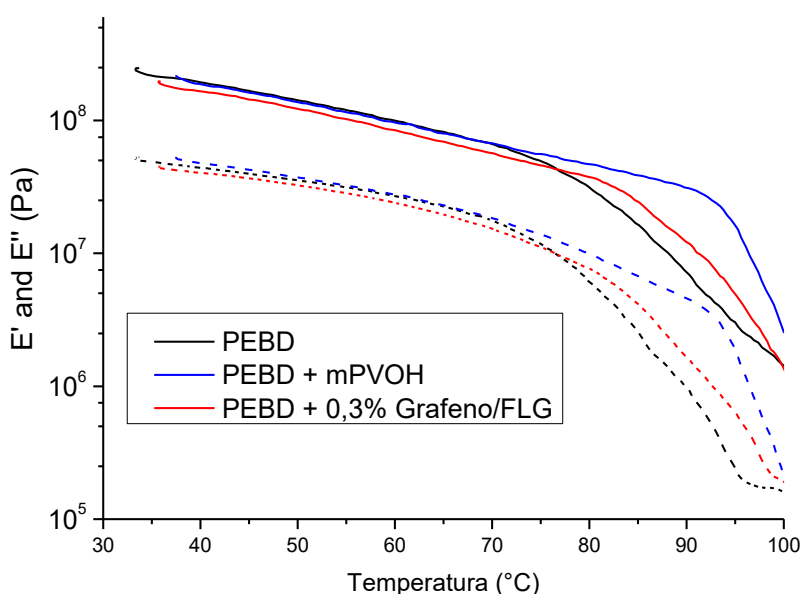


Figura 43: Módulo de Armazenamento -  $E'$  (linha contínua) e Módulo de Perda -  $E''$  (linha tracejada) do PEBD e seus nanocompósitos.

A energia necessária para fusão dos cristais na blenda PEBD/mPVOH (em azul), com entalpia de fusão ( $\Delta H$ )  $70,3 \text{ J/g}$ , ou no nanocompósito PEBD +  $0,3\%$  grafeno-FLG (em vermelho,  $\Delta H$   $71,0 \text{ J/g}$ ) mostrou-se similar àquela do PEBD puro (em preto,  $\Delta H$   $77,8 \text{ J/g}$ ), apresentado na Figura 44, sendo a diferença entre elas decorrente da presença do mPVOH amorfo. Checchetto e colaboradores (2014) também reportaram que a adição de nanopartículas de grafeno (GNP) não alterou a fração cristalina nem o tamanho dos cristalitos de PEBD<sup>104</sup>. Este resultado era esperado pois as partículas de grafeno/FLG



estão recobertas por uma camada de mPVOH, o qual não possui miscibilidade com polietileno.

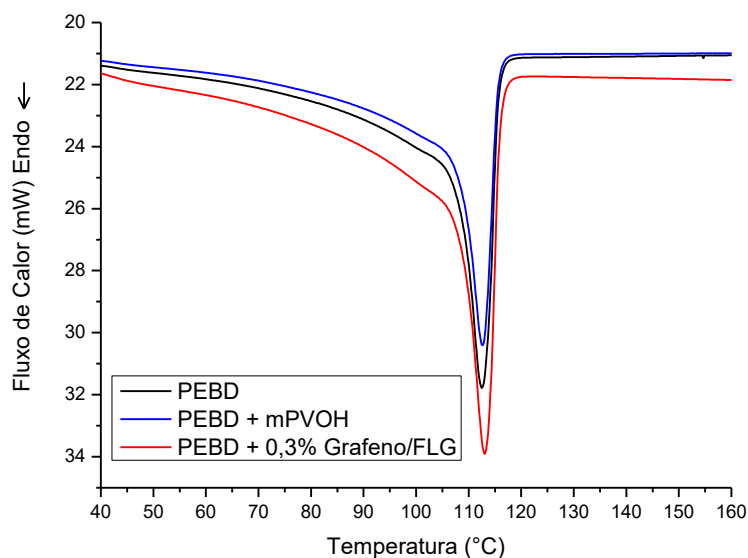


Figura 44: DSC do segundo aquecimento do PEBD e seus nanocompósitos.

Em PLA, um polímero polar semelhante ao mPVOH, a ação do *masterbatch* de grafeno/FLG foi avaliada em termos de permeabilidade à água, propriedades térmicas e mecânicas. Quando mPVOH foi adicionado ao PLA, uma melhora de cerca de 3,8% foi encontrada na propriedade de barreira à água. Com o uso do *masterbatch*, ao adicionar 0,3% de partículas uma redução maior de aproximadamente 10% foi percebida, podendo indicar uma interação entre os polímeros e consequente dispersão da carga inorgânica (Figura 45). Comparativamente, Ambrosio-Martín e colaboradores (2016) utilizando óxido de grafeno reduzido obtiveram resultados semelhantes, com uma redução da permeabilidade à água de aproximadamente 4% com 0,1% de partículas e 13% com 0,5%, respectivamente<sup>73</sup>.

PVOH e PLA possuem uma alta miscibilidade na faixa de composição utilizada (aproximadamente 94:6 PLA:mPVOH)<sup>152</sup>. Essa condição tem forte influência sobre as propriedades mecânicas da blenda e dos nanocompósitos, como pode ser visto na Figura 46. A adição de mPVOH eleva levemente o módulo de armazenamento ( $E'$ ), porém quando 0,3% de partículas de grafeno e FLG são introduzidas na matriz, uma elevação

de cerca de 520% é obtida em relação ao polímero puro, passando de menos de  $6.10^9$  Pa para aproximadamente  $4.10^{10}$  Pa.

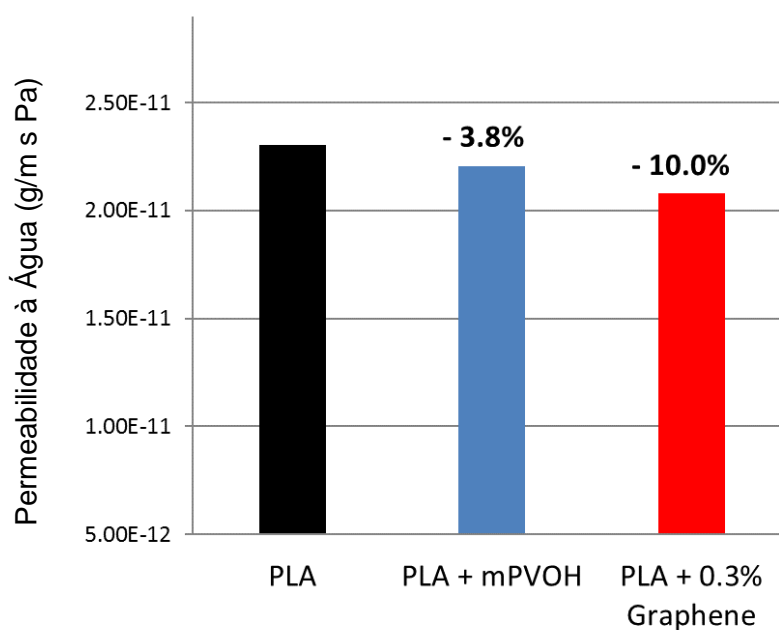


Figura 45: Efeito do grafeno/FLG na permeabilidade à água de filmes de PLA

Ao mesmo tempo, uma elevação na Tg foi identificada tanto por DMA (visto na Figura 46) quanto por DSC (na Figura 47). Com a primeira técnica a Tg do PLA puro foi identificada como  $69,1^{\circ}\text{C}$ , enquanto que o nanocompósito possui  $74,3^{\circ}\text{C}$ . Na segunda técnica, os valores medidos foram mais baixos, mas o efeito permaneceu, com uma Tg de aproximadamente  $55^{\circ}\text{C}$  para o PLA puro e  $61^{\circ}\text{C}$  em seu nanocompósito (mais próximo da Tg do mPVOH em  $69^{\circ}\text{C}$ ).

Estes resultados apontam para uma melhoria das propriedades dos nanocompósitos de três matrizes diferentes com o uso de 0,3% de partículas de grafeno e FLG incorporadas por intercalação no estado fundido diretamente do processo de esfoliação por meio da liofilização da dispersão.

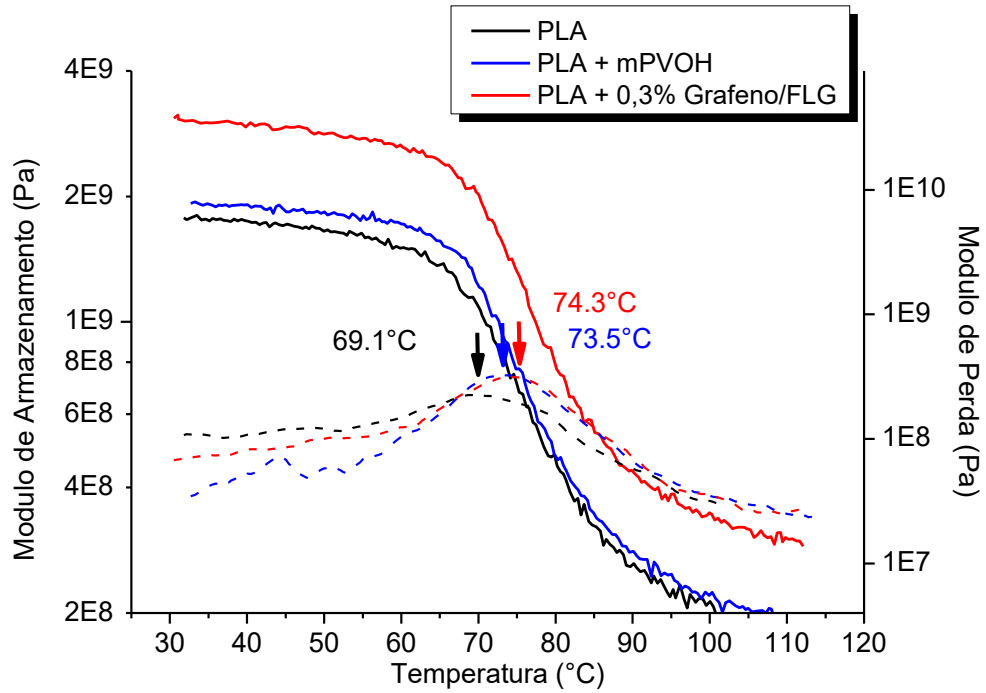


Figura 46: Módulo de Armazenamento -  $E'$  (linha contínua) e Módulo de Perda -  $E''$  (linha tracejada) do PLA e seus nanocompósitos.

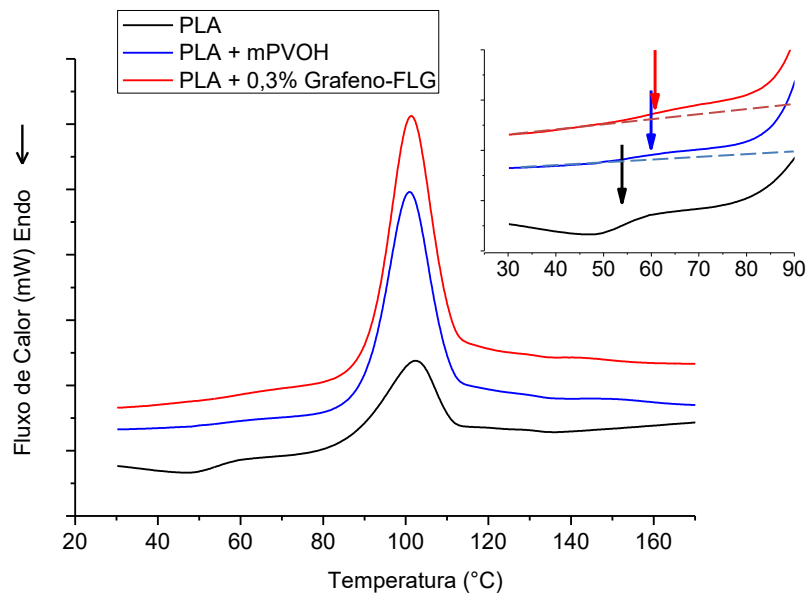


Figura 47: DSC do resfriamento do PLA e seus nanocompósitos.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas como as variáveis do processo de esfoliação do grafite em líquido afetam o rendimento, qualidade e distribuição de tamanho de grafenos. Quatro diferentes surfactantes foram empregados em dois sistemas diferentes para esfoliar grafites em meio aquoso. A partir da dispersão que apresentou melhores resultados foi produzido um *masterbatch* de grafeno e FLG que é aplicável na produção de nanocompósitos poliméricos por intercalação em estado fundido.

Os valores de energia de superfície das soluções de água deionizada e surfactante evidenciaram que o surfactante SDBS poderia promover condições mais propícias à estabilização das superfícies criadas durante separação das folhas de grafeno. Essa condição mostrou-se importante quando as medidas de dimensão de partícula foram realizadas. Amostras de grafeno preparadas com SDBS tiveram menores tamanhos médios de partículas, ou seja, maiores áreas de contato entre a partícula e a solução. Entretanto, com o aquecimento do solvente durante o processamento o rendimento mostrou-se substancialmente inferior aos demais.

Quando as energias geradas nos dois processos foram comparadas, mostrou-se que para a comparação adequada dos sistemas de liquidificador e de rotor-estator, a velocidade de rotação deveria ser diferente. Sendo que, no sistema de liquidificador maiores velocidades angulares são exigidas a fim de gerar energia turbulenta semelhante à energia cisalhante gerada no *gap* entre o rotor e o elemento estático.

O tempo de processamento é linearmente proporcional para a maioria dos surfactantes avaliados, quando mensurado o rendimento por meio de espectroscopia de UV-Vis. Quando medido o tamanho médio em relação ao tempo, as amostras de grafeno produzidas com Triton X-100 e sistema de liquidificador mostraram que a dimensão das partículas é constante e que mesmo a poucos minutos já ocorre a separação de grafenos e FLG das partículas de grafite.

A dissipação de energia em forma de calor mostrou que os dois processos produzem, num mesmo nível de cisalhamento, perfis de aumento de temperatura diferentes. No liquidificador são necessários menos de 20 minutos para atingir a

estabilização da temperatura à aproximadamente 90 °C, enquanto que mesmo após 100 minutos o sistema de rotor-estator ainda estava abaixo de 60 °C.

Durante a medição do rendimento do processamento por técnicas diferentes foi percebido que dependendo da técnica utilizada, os valores de rendimento obtidos poderiam ter variação de uma ordem de grandeza. Essa condição não foi previamente reportada na literatura, entretanto a discordância pelo valor adequado de  $\alpha$  (coeficiente de extinção) leva muitos trabalhos à superdimensionarem o rendimento de seus processos. Mostrou-se evidente que o surfactante mPVOH gerou um rendimento adequado para ser aplicado na produção de *masterbatch* de grafeno/FLG, com aproximadamente 1mg/ml de dispersão após a centrifugação.

A espectroscopia Raman mostrou que a qualidade do grafeno gerado é muito similar a outros trabalhos na literatura e que são consistentemente diferentes dos produzidos por outras técnicas. Esses resultados foram corroborados pelas imagens de MET onde folhas de grafenos empilhadas em poucas camadas são visíveis. Da mesma forma, a microscopia de MEV do filtrado de grafeno mostrou-se muito semelhante ao obtido por outros autores. A relação entre os picos D e G foi próxima à encontrada por outros pesquisadores, dependendo fortemente da velocidade de centrifugação imprimida à dispersão para a separação dos grafites não esfoliados ou dos GNP.

Quando os dois sistemas são confrontados em termos de tamanho de partícula, um padrão interessante surge levando a entender que a separação dos grafenos nos processos ocorre de forma diferente. Pela presença de forças cisalhantes no rotor-estator, a fragmentação do grafite levou a um perfil alargado e com média mais baixa do tamanho das partículas. Isso leva a crer que mesmo as partículas já fragmentadas são refragmentadas ao longo do processo.

Por outro lado, o perfil estreito e de tamanho médio mais alto do sistema de liquidificador leva a crer que o deslizamento e a delaminação de partículas de grafeno de dimensões semelhantes ocorra. Uma vez delaminada, a nova partícula tem menor tendência a ser reduzida.

Quando a dispersão de grafeno e FLG em água é sublimada em um liofilizador, obtém-se um *masterbatch* com boa concentração de partículas e que pode ser utilizado diretamente na intercalação por fusão para a produção de nanocompósitos poliméricos.

Os nanocompósitos preparados dessa forma apresentaram melhoria em permeabilidade à água (com forte redução para o polímero EGmPVOH) e ganho de módulo de armazenamento de 520% para o PLA, mesmo com a adição de concentrações baixas de partículas (0,3%). O surfactante remanescente do processo de esfoliação tornou-se o polímero base do *masterbatch* e não foram identificados efeitos negativos da sua presença em polímero apolar (PEBD) ou polar (PLA), permitindo uma aplicação ampla na indústria de transformação.

Dessa forma, o método proposto aumenta o escopo para a produção de grafeno por meio da esfoliação em fase líquida, permitindo a aplicação em larga escala. Essas características promovem o uso do grafeno por meio da adição *via masterbatch* a matrizes poliméricas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Novoselov, K.S., A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.a. Dubonos, I. Grigorieva and A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **2004**. 306(5696): p. 666-669.
2. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature materials*, **2007**. 6(3): p. 183-191.
3. Neto, A.C., F. Guinea, N. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim, The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, **2009**. 81(1): p. 109.
4. Nilsson, J., A.C. Neto, F. Guinea and N. Peres, Electronic properties of graphene multilayers. *Physical review letters*, **2006**. 97(26): p. 266801.
5. Bonaccorso, F., L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, R.S. Ruoff and V. Pellegrini, Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science*, **2015**. 347(6217): p. 1246501.
6. Bari, R., G. Tamas, F. Irin, A.J. Aquino, M.J. Green and E.L. Quitevis, Direct exfoliation of graphene in ionic liquids with aromatic groups. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2014**. 463: p. 63-69.
7. Losurdo, M., M.M. Giangregorio, P. Capezzuto and G. Bruno, Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**. 13(46): p. 20836-20843.
8. Sokolov, D.A., K.R. Shepperd and T.M. Orlando, Formation of graphene features from direct laser-induced reduction of graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2010**. 1(18): p. 2633-2636.
9. Stankovich, S., D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen and R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, **2007**. 45(7): p. 1558-1565.
10. Coleman, J.N., Liquid exfoliation of defect-free graphene. *Accounts of chemical research*, **2012**. 46(1): p. 14-22.
11. Paton, K.R., E. Varrla, C. Backes, R.J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O.M. Istrate and P. King, Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials*, **2014**. 13(6): p. 624-630.
12. Cui, X., C. Zhang, R. Hao and Y. Hou, Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. *Nanoscale*, **2011**. 3(5): p. 2118-2126.
13. Varrla, E., K.R. Paton, C. Backes, A. Harvey, R.J. Smith, J. McCauley and J.N. Coleman, Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender. *Nanoscale*, **2014**. 6(20): p. 11810-11819.
14. Ferrari, A.C., F. Bonaccorso, V. Fal'Ko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F.H. Koppens, V. Palermo and N. Pugno, Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, **2015**. 7(11): p. 4598-4810.
15. Li, Y., H. Zhang, M. Crespo, H. Porwal, O. Picot, G. Santagiuliana, Z. Huang, E. Barbieri, N.M. Pugno and T. Peijs, In Situ Exfoliation of Graphene in Epoxy Resins: A Facile Strategy to Efficient and Large Scale Graphene Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**. 8(36): p. 24112-24122.

16. Hsieh, A.G., S. Korkut, C. Punckt and I.A. Aksay, Dispersion Stability of Functionalized Graphene in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions. *Langmuir*, **2013**. 29(48): p. 14831-14838.
17. Pu, N.-W., C.-A. Wang, Y.-M. Liu, Y. Sung, D.-S. Wang and M.-D. Ger, Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2012**. 43(1): p. 140-146.
18. Carrasco, P.M., S. Montes, I. García, M. Borghei, H. Jiang, I. Odriozola, G. Cabañero and V. Ruiz, High-concentration aqueous dispersions of graphene produced by exfoliation of graphite using cellulose nanocrystals. *Carbon*, **2014**. 70: p. 157-163.
19. Lotya, M., P.J. King, U. Khan, S. De and J.N. Coleman, High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS Nano*, **2010**. 4(6): p. 3155-3162.
20. Ali, M.N., H. Alamri and A. Wahab. *Conductive Nanocomposite fabrication by Graphene enriched Polypropylene Master Batch*. in *International Journal of Engineering Development and Research*. **2015**. IJEDR.
21. Bao, C., L. Song, W. Xing, B. Yuan, C.A. Wilkie, J. Huang, Y. Guo and Y. Hu, Preparation of graphene by pressurized oxidation and multiplex reduction and its polymer nanocomposites by masterbatch-based melt blending. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**. 22(13): p. 6088-6096.
22. Mittal, V. and A.U. Chaudhry, Polyethylene-thermally reduced graphene nanocomposites: comparison of masterbatch and direct melt mixing approaches on mechanical, thermal, rheological, and morphological properties. *Colloid and Polymer Science*, **2016**. 294(10): p. 1659-1670.
23. He, F., G. Mensitieri, M. Lavorgna, M.S. de Luna, G. Filippone, H. Xia, R. Esposito and G. Scherillo, Tailoring gas permeation and dielectric properties of bromobutyl rubber–Graphene oxide nanocomposites by inducing an ordered nanofiller microstructure. *Composites Part B: Engineering*, **2016**.
24. Stankovich, S., D.A. Dikin, G.H. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen and R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials. *Nature*, **2006**. 442(7100): p. 282-286.
25. Lee, C., X. Wei, J.W. Kysar and J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, **2008**. 321(5887): p. 385-388.
26. Pimenta, M., G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L. Cancado, A. Jorio and R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics*, **2007**. 9(11): p. 1276-1290.
27. Allen, M.J., V.C. Tung and R.B. Kaner, Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, **2009**. 110(1): p. 132-145.
28. Morozov, S., K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J. Jaszczak and A. Geim, Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical review letters*, **2008**. 100(1): p. 016602.
29. Balandin, A.A., S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, **2008**. 8(3): p. 902-907.
30. Falkovsky, L. *Optical properties of graphene*. in *Journal of Physics: Conference Series*. **2008**. IOP Publishing.
31. Yi, M. and Z. Shen, A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, **2015**. 3(22): p. 11700-11715.



32. Gong, L., R.J. Young, I.A. Kinloch, I. Riaz, R. Jalil and K.S. Novoselov, Optimizing the reinforcement of polymer-based nanocomposites by graphene. *ACS Nano*, **2012**. 6(3): p. 2086-2095.
33. Kalantari, B., M. Mojtahedi, M. Reza, F. Sharif and R. Semnani Rahbar, Effect of graphene nanoplatelets presence on the morphology, structure, and thermal properties of polypropylene in fiber melt-spinning process. *Polymer Composites*, **2015**. 36(2): p. 367-375.
34. Novoselov, K.S., V. Fal, L. Colombo, P. Gellert, M. Schwab and K. Kim, A roadmap for graphene. *Nature*, **2012**. 490(7419): p. 192-200.
35. Abdelkader, A., A. Cooper, R. Dryfe and I. Kinloch, How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite. *Nanoscale*, **2015**. 7(16): p. 6944-6956.
36. Yeon, C., S.J. Yun, K.-S. Lee and J.W. Lim, High-yield graphene exfoliation using sodium dodecyl sulfate accompanied by alcohols as surface-tension-reducing agents in aqueous solution. *Carbon*, **2015**. 83: p. 136-143.
37. Obraztsov, A.N., Chemical vapour deposition: making graphene on a large scale. *Nature nanotechnology*, **2009**. 4(4): p. 212-213.
38. Wang, Y., Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Q. Bao, J. Lu and K.P. Loh, Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: toward the recyclable use of copper catalyst. *ACS nano*, **2011**. 5(12): p. 9927-9933.
39. Suk, J.W., A. Kitt, C.W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A.K. Swan, B.B. Goldberg and R.S. Ruoff, Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. *ACS nano*, **2011**. 5(9): p. 6916-6924.
40. El-Kady, M.F., V. Strong, S. Dubin and R.B. Kaner, Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, **2012**. 335(6074): p. 1326-1330.
41. Zhang, H. and Y. Miyamoto, Graphene production by laser shot on graphene oxide: An ab initio prediction. *Physical Review B*, **2012**. 85(3): p. 033402.
42. Pham, V.H., T.V. Cuong, S.H. Hur, E.W. Shin, J.S. Kim, J.S. Chung and E.J. Kim, Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating. *Carbon*, **2010**. 48(7): p. 1945-1951.
43. Robinson, B.J., N.D. Kay and O.V. Kolosov, Nanoscale interfacial interactions of graphene with polar and nonpolar liquids. *Langmuir*, **2013**. 29(25): p. 7735-7742.
44. Boehm, H., A. Clauss, G. Fischer and U. Hofmann. *Surface properties of extremely thin graphite lamellae*. in *proceedings of the fifth conference on carbon*. **1962**. Pergamon Press.
45. He, H., J. Klinowski, M. Forster and A. Lerf, A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, **1998**. 287(1): p. 53-56.
46. Hummers Jr, W.S. and R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, **1958**. 80(6): p. 1339-1339.
47. Kovtyukhova, N.I., P.J. Ollivier, B.R. Martin, T.E. Mallouk, S.A. Chizhik, E.V. Buzaneva and A.D. Gorchinskiy, Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chemistry of Materials*, **1999**. 11(3): p. 771-778.
48. Gao, W., L.B. Alemany, L. Ci and P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*, **2009**. 1(5): p. 403-408.
49. Ciesielski, A. and P. Samorì, Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society reviews*, **2014**. 43(1): p. 381-398.

50. Buzaglo, M., M. Shtein, S. Kober, R. Lovrinčić, A. Vilan and O. Regev, Critical parameters in exfoliating graphite into graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**. 15(12): p. 4428-4435.
51. Halim, U., C.R. Zheng, Y. Chen, Z. Lin, S. Jiang, R. Cheng, Y. Huang and X. Duan, A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid–solid interaction. *Nature communications*, **2013**. 4.
52. Biswas, S. and L.T. Drzal, A novel approach to create a highly ordered monolayer film of graphene nanosheets at the liquid– liquid interface. *Nano letters*, **2008**. 9(1): p. 167-172.
53. Khan, U., A. O'Neill, M. Lotya, S. De and J.N. Coleman, High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. *Small*, **2010**. 6(7): p. 864-871.
54. Texter, J., Graphene dispersions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2014**. 19(2): p. 163-174.
55. Khan, U., A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz and J.N. Coleman, Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon*, **2012**. 50(2): p. 470-475.
56. Nicolosi, V., M. Chhowalla, M.G. Kanatzidis, M.S. Strano and J.N. Coleman, Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, **2013**. 340(6139): p. 1226419.
57. Alaferdov, A., A. Gholamipour-Shirazi, M. Canesqui, Y.A. Danilov and S. Moshkalev, Size-controlled synthesis of graphite nanoflakes and multi-layer graphene by liquid phase exfoliation of natural graphite. *Carbon*, **2014**. 69: p. 525-535.
58. Yi, M. and Z. Shen, Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene. *Carbon*, **2014**. 78: p. 622-626.
59. Hernandez, Y., M. Lotya, D. Rickard, S.D. Bergin and J.N. Coleman, Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. *Langmuir*, **2009**. 26(5): p. 3208-3213.
60. Khan, U., H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May and J.N. Coleman, Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration. *Langmuir*, **2011**. 27(15): p. 9077-9082.
61. Park, S., J. An, I. Jung, R.D. Piner, S.J. An, X. Li, A. Velamakanni and R.S. Ruoff, Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano letters*, **2009**. 9(4): p. 1593-1597.
62. Hansen, C.M., *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. **2007**: CRC press.
63. Guadagno, L., M. Raimondo, L. Vertuccio, M. Mauro, G. Guerra, K. Lafdi, B. De Vivo, P. Lamberti, G. Spinelli and V. Tucci, Optimization of graphene-based materials outperforming host epoxy matrices. *RSC Advances*, **2015**. 5(46): p. 36969-36978.
64. Istrate, O.M., K.R. Paton, U. Khan, A. O'Neill, A.P. Bell and J.N. Coleman, Reinforcement in melt-processed polymer–graphene composites at extremely low graphene loading level. *Carbon*, **2014**. 78: p. 243-249.
65. Tang, Q., Z. Zhou and Z. Chen, Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization. *Nanoscale*, **2013**. 5(11): p. 4541-4583.
66. Kalantari, B., M.R.M. Mojtahedi, F. Sharif and R.S. Rahbar, Flow-induced crystallization of polypropylene in the presence of graphene nanoplatelets and relevant mechanical properties in nanocomposite fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2015**. 76: p. 203-214.
67. Yuan, B., B. Wang, Y. Hu, X. Mu, N. Hong, K.M. Liew and Y. Hu, Electrical conductive and graphitizable polymer nanofibers grafted on graphene nanosheets:

- improving electrical conductivity and flame retardancy of polypropylene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2016**. 84: p. 76-86.
68. Frasca, D., D. Schulze, V. Wachtendorf, C. Huth and B. Schartel, Multifunctional multilayer graphene/elastomer nanocomposites. *European Polymer Journal*, **2015**. 71: p. 99-113.
  69. Galindo, B., A. Benedito, E. Gimenez and V. Compañ, Comparative study between the microwave heating efficiency of carbon nanotubes versus multilayer graphene in polypropylene nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, **2016**. 98: p. 330-338.
  70. Frasca, D., D. Schulze, V. Wachtendorf, M. Morys and B. Schartel, Multilayer graphene/chlorine-isobutene-isoprene rubber nanocomposites: the effect of dispersion. *Polymers for Advanced Technologies*, **2016**.
  71. Bian, J., H.L. Lin, F.X. He, X. Zhou, Z.J. Wang and X.W. Zhao, A facile approach to selective reduction and functionalization of graphene oxide and its application in fabrication of multifunctional polypropylene nanocomposites. *Polymer Composites*, **2015**.
  72. Rashmi, B., K. Prashantha, M.F. Lacrampe and P. Krawczak, Scalable Production of Multifunctional Bio-Based Polyamide 11/Graphene Nanocomposites by Melt Extrusion Processes Via Masterbatch Approach. *Advances in Polymer Technology*, **2016**.
  73. Ambrosio-Martín, J., A. López-Rubio, M. José Fabra, M. Angel López-Manchado, A. Sorrentino, G. Gorrasi and J.M. Lagarón, Synergistic effect of lactic acid oligomers and laminar graphene sheets on the barrier properties of polylactide nanocomposites obtained by the in situ polymerization pre-incorporation method. *Journal of Applied Polymer Science*, **2016**. 133(2).
  74. Wei, P. and S. Bai, Fabrication of a high-density polyethylene/graphene composite with high exfoliation and high mechanical performance via solid-state shear milling. *RSC Advances*, **2015**. 5(114): p. 93697-93705.
  75. Shen, Y., T.T. Zhang, J.H. Yang, N. Zhang, T. Huang and Y. Wang, Selective localization of reduced graphene oxides at the interface of PLA/EVA blend and its resultant electrical resistivity. *Polymer Composites*, **2015**.
  76. Mohamadi, S. and N. Sharifi-Sanjani, Crystallization of PVDF in graphene-filled electrospun PVDF/PMMA nanofibers processed at three different conditions. *Fibers and Polymers*, **2016**. 17(4): p. 582-592.
  77. Pawar, S.P., S. Stephen, S. Bose and V. Mittal, Tailored electrical conductivity, electromagnetic shielding and thermal transport in polymeric blends with graphene sheets decorated with nickel nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**. 17(22): p. 14922-14930.
  78. Zhu, Y., Y. Shi, Z. Huang, L. Duan, Y. Hu and X. Gong, Preparation of Schiff base decorated graphene oxide and its application in TPU with enhanced thermal stability. *RSC Advances*, **2016**. 6(93): p. 90018-90023.
  79. Wegrzyn, M., B. Galindo, A. Benedito and E. Gimenez, Morphology, thermal, and electrical properties of polypropylene hybrid composites co-filled with multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Journal of Applied Polymer Science*, **2015**. 132(46).
  80. Tiwari, R.R. and D.R. Paul, Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 1. Morphology. *Polymer*, **2011**. 52(21): p. 4955-4969.
  81. Yu, C.-R., D.-M. Wu, Y. Liu, H. Qiao, Z.-Z. Yu, A. Dasari, X.-S. Du and Y.-W. Mai, Electrical and dielectric properties of polypropylene nanocomposites based

- on carbon nanotubes and barium titanate nanoparticles. *Composites Science and Technology*, **2011**. 71(15): p. 1706-1712.
82. Burgentzlé, D., J. Duchet, J.F. Gérard, A. Jupin and B. Fillon, Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**. 278(1): p. 26-39.
  83. Rousseaux, D.D.J., M. Sclavons, P. Godard and J. Marchand-Brynaert, Tuning the functionalization chemistry of polypropylene for polypropylene/clay nanocomposites. *Reactive and Functional Polymers*, **2012**. 72(1): p. 17-24.
  84. Bischoff, E., T. Daitx, D.A. Simon, H.S. Schrekker, S.A. Liberman and R.S. Mauler, Organosilane-functionalized halloysite for high performance halloysite/heterophasic ethylene-propylene copolymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, **2015**. 112: p. 68-74.
  85. Bischoff, E., K.S.d. Santos, S.A. Liberman and R.S. Mauler, Estudo da dispersão de argilas organofílicas em nanocompósitos de polipropileno obtidos pelo método em solução com auxílio de ultrassom. *Polimeros*, **2013**.
  86. Bischoff, E., D. Simon, H. Schrekker, M. Lavorgna, L. Ambrosio, S. Liberman and R. Mauler, Ionic liquid tailored interfaces in halloysite nanotube/heterophasic ethylene-propylene copolymer nanocomposites with enhanced mechanical properties. *European Polymer Journal*, **2016**. 82: p. 82-92.
  87. Chen, J., Y. Cui, X. Wang, M. Zhi, M. Lavorgna, A.P. Baker and J. Wu, Fabrication of hierarchical porous cobalt manganese spinel graphene hybrid nanoplates for electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **2016**. 188: p. 704-709.
  88. Bischoff, E., Morfologia de nanocompósitos de polipropileno modificados com resina hidrocarbônica. **2012**.
  89. Alexandre, M. and P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **2000**. 28(1-2): p. 1-63.
  90. Dias, M.L., R.M. Fernandes, R.H. Cunha, S. Jaconis and A.C. Silvino, Highly filled clay polypropylene nanocomposites prepared by in situ polymerization with clay-supported magnesium/titanium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **2011**. 403(1-2): p. 48-57.
  91. Toth, R., A. Coslanich, M. Ferrone, M. Fermiglia, S. Pricl, S. Miertus and E. Chiellini, Computer simulation of polypropylene/organoclay nanocomposites: characterization of atomic scale structure and prediction of binding energy. *Polymer*, **2004**. 45(23): p. 8075-8083.
  92. Potts, J.R., D.R. Dreyer, C.W. Bielawski and R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, **2011**. 52(1): p. 5-25.
  93. Choudalakis, G. and A. Gotsis, Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *European Polymer Journal*, **2009**. 45(4): p. 967-984.
  94. Wu, C.S., Y.L. Liu, Y.C. Chiu and Y.S. Chiu, Thermal stability of epoxy resins containing flame retardant components: an evaluation with thermogravimetric analysis. *Polymer degradation and stability*, **2002**. 78(1): p. 41-48.
  95. Wang, X., S. Zhou, W. Xing, B. Yu, X. Feng, L. Song and Y. Hu, Self-assembly of Ni-Fe layered double hydroxide/graphene hybrids for reducing fire hazard in epoxy composites. *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**. 1(13): p. 4383-4390.
  96. Singhi, M. and M. Fahim, Comparative Rheology of Graphene-PS and Graphene-PMMA nanocomposites.

97. Ansari, S. and E.P. Giannelis, Functionalized graphene sheet—Poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2009**. 47(9): p. 888-897.
98. Kim, H. and C.W. Macosko, Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. *Polymer*, **2009**. 50(15): p. 3797-3809.
99. Mark, J.E., *Physical properties of polymers handbook*. **2007**: Springer Verlag.
100. Villaluenga, J., M. Khayet, M. Lopez-Manchado, J. Valentin, B. Seoane and J. Mengual, Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes. *European Polymer Journal*, **2007**. 43(4): p. 1132-1143.
101. Mirzadeh, A. and M. Kokabi, The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films. *European Polymer Journal*, **2007**. 43(9): p. 3757-3765.
102. Bharadwaj, R.K., Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, **2001**. 34(26): p. 9189-9192.
103. Biscarat, J., M. Bechelany, C. Pochat-Bohatier and P. Miele, Graphene-like BN/gelatin nanobiocomposites for gas barrier applications. *Nanoscale*, **2015**. 7(2): p. 613-618.
104. Checchetto, R., A. Miotello, L. Nicolais and G. Carotenuto, Gas transport through nanocomposite membrane composed by polyethylene with dispersed graphite nanoplatelets. *Journal of Membrane Science*, **2014**. 463: p. 196-204.
105. Cui, Y., S. Kundalwal and S. Kumar, Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon*, **2016**. 98: p. 313-333.
106. Coleman, J.N., M. Lotya, A. O'Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De and R.J. Smith, Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, **2011**. 331(6017): p. 568-571.
107. Lotya, M., Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z. Wang and I. McGovern, Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**. 131(10): p. 3611-3620.
108. Floriano, M. and C. Angell, Surface tension and molar surface free energy and entropy of water to -27.2. degree. C. *Journal of Physical Chemistry*, **1990**. 94(10): p. 4199-4202.
109. *Overview of G-Polymer Properties, disponível em [www.g-polymer.com/eng/](http://www.g-polymer.com/eng/). (acesso em October)*
110. Marchisio, D.L., M. Soos, J. Sefcik and M. Morbidelli, Role of turbulent shear rate distribution in aggregation and breakage processes. *AIChE journal*, **2006**. 52(1): p. 158-173.
111. Xie, L., C. Rielly, W. Eagles and G. Özcan-Taşkin, Dispersion of nano-particle clusters using mixed flow and high shear impellers in stirred tanks. *Chemical Engineering Research and Design*, **2007**. 85(5): p. 676-684.
112. Wengeler, R. and H. Nirschl, Turbulent hydrodynamic stress induced dispersion and fragmentation of nanoscale agglomerates. *Journal of colloid and interface science*, **2007**. 306(2): p. 262-273.
113. Wu, H. and G. Patterson, Laser-Doppler measurements of turbulent-flow parameters in a stirred mixer. *Chemical Engineering Science*, **1989**. 44(10): p. 2207-2221.
114. Bakker, A. and L.E. Gates, Properly choose mechanical agitators for viscous liquids. *Chemical engineering progress*, **1995**. 91(12): p. 25-34.
115. Metzner, A. and R. Otto, Agitation of non-Newtonian fluids. *AIChE Journal*, **1957**. 3(1): p. 3-10.

116. Kim, K.S., Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi and B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, **2009**. 457(7230): p. 706-710.
117. He, Q., H.G. Sudibya, Z. Yin, S. Wu, H. Li, F. Boey, W. Huang, P. Chen and H. Zhang, Centimeter-long and large-scale micropatterns of reduced graphene oxide films: fabrication and sensing applications. *Acs Nano*, **2010**. 4(6): p. 3201-3208.
118. Konios, D., M.M. Stylianakis, E. Stratakis and E. Kymakis, Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, **2014**. 430: p. 108-112.
119. Dreyer, D.R., S. Park, C.W. Bielawski and R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, **2010**. 39(1): p. 228-240.
120. Hernandez, Y., V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne and Y.K. Gun'Ko, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, **2008**. 3(9): p. 563-568.
121. Ramalingam, P., S.T. Pusuluri, S. Periasamy, R. Veerabahu and J. Kulandaivel, Role of deoxy group on the high concentration of graphene in surfactant/water media. *RSC Advances*, **2013**. 3(7): p. 2369-2378.
122. Paredes, J., S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso and J. Tascon, Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, **2008**. 24(19): p. 10560-10564.
123. Hamilton, C.E., J.R. Lomeda, Z. Sun, J.M. Tour and A.R. Barron, High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene. *Nano letters*, **2009**. 9(10): p. 3460-3462.
124. Damm, C., T.J. Nacken and W. Peukert, Quantitative evaluation of delamination of graphite by wet media milling. *Carbon*, **2015**. 81: p. 284-294.
125. Tkalya, E., M. Ghislandi, R. Otten, M. Lotya, A. Alekseev, P. van der Schoot, J. Coleman, G. de With and C. Koning, Experimental and theoretical study of the influence of the state of dispersion of graphene on the percolation threshold of conductive graphene/polystyrene nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces*, **2014**. 6(17): p. 15113-15121.
126. Wang, X., P.F. Fulvio, G.A. Baker, G.M. Veith, R.R. Unocic, S.M. Mahurin, M. Chi and S. Dai, Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids. *Chem. Commun.*, **2010**. 46(25): p. 4487-4489.
127. Wu, W., Q. Yu, P. Peng, Z. Liu, J. Bao and S.-S. Pei, Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes. *Nanotechnology*, **2012**. 23(3): p. 035603.
128. Yang, P. and F. Liu, Understanding graphene production by ionic surfactant exfoliation: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Applied Physics*, **2014**. 116(1): p. 014304.
129. Zhu, Y., S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts and R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, **2010**. 22(35): p. 3906-3924.
130. TA\_Instruments, *TGA Brochure*, disponível em [www.tainstruments.com/pdf/brochure/2011%20TGA%20Brochure.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2011%20TGA%20Brochure.pdf). (acesso em 12/10/2015)
131. Rastogi, R., R. Kaushal, S. Tripathi, A.L. Sharma, I. Kaur and L.M. Bharadwaj, Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of colloid and interface science*, **2008**. 328(2): p. 421-428.

132. Molitor, F., J. Güttinger, C. Stampfer, S. Dröscher, A. Jacobsen, T. Ihn and K. Ensslin, Electronic properties of graphene nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2011**. 23(24): p. 243201.
133. Stoller, M.D., S. Park, Y. Zhu, J. An and R.S. Ruoff, Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, **2008**. 8(10): p. 3498-3502.
134. Ramanathan, T., A. Abdala, S. Stankovich, D. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. Piner, D. Adamson, H. Schniepp, X. Chen and R. Ruoff, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature nanotechnology*, **2008**. 3(6): p. 327-331.
135. Ferrari, A., J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov and S. Roth, Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, **2006**. 97(18): p. 187401.
136. Malard, L., M. Pimenta, G. Dresselhaus and M. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, **2009**. 473(5): p. 51-87.
137. Ni, Z., Y. Wang, T. Yu and Z. Shen, Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*, **2008**. 1(4): p. 273-291.
138. Wang, Y.Y., Z.H. Ni, T. Yu, Z.X. Shen, H.M. Wang, Y.H. Wu, W. Chen and A.T. Shen Wee, Raman studies of monolayer graphene: the substrate effect. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**. 112(29): p. 10637-10640.
139. Calizo, I., W. Bao, F. Miao, C.N. Lau and A.A. Balandin, The effect of substrates on the Raman spectrum of graphene: Graphene-on-sapphire and graphene-on-glass. *Applied Physics Letters*, **2007**. 91(20): p. 201904.
140. Eckmann, A., A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov and C. Casiraghi, Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano letters*, **2012**. 12(8): p. 3925-3930.
141. Lu, J., J.-x. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang and K.P. Loh, One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. *ACS nano*, **2009**. 3(8): p. 2367-2375.
142. Scherillo, G., M. Lavorgna, G.G. Buonocore, Y.H. Zhan, H.S. Xia, G. Mensitieri and L. Ambrosio, Tailoring assembly of reduced graphene oxide nanosheets to control gas barrier properties of natural rubber nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces*, **2014**. 6(4): p. 2230-2234.
143. Lotya, M., A. Rakovich, J.F. Donegan and J.N. Coleman, Measuring the lateral size of liquid-exfoliated nanosheets with dynamic light scattering. *Nanotechnology*, **2013**. 24(26): p. 265703.
144. Badaire, S., P. Poulin, M. Maugey and C. Zakri, In situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering. *Langmuir*, **2004**. 20(24): p. 10367-10370.
145. Atkins, P. and J. De Paula, Atkins' physical chemistry. *New York: WH Freeman*, **2006**.
146. Lin, Y.-H., *Polymer viscoelasticity: basics, molecular theories, experiments, and simulations*. **2011**: World Scientific.
147. Macosko, C.W. and R.G. Larson, Rheology: principles, measurements, and applications. **1994**.
148. Hansen, S. and J. Ottino, Agglomerate erosion: A nonscaling solution to the fragmentation equation. *Physical Review E*, **1996**. 53(4): p. 4209.
149. Zhan, Y., M. Lavorgna, G. Buonocore and H. Xia, Enhancing electrical conductivity of rubber composites by constructing interconnected network of self-assembled graphene with latex mixing. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**. 22(21): p. 10464-10468.

150. Kim, S., I. Do and L.T. Drzal, Thermal stability and dynamic mechanical behavior of exfoliated graphite nanoplatelets-LLDPE nanocomposites. *Polymer composites*, **2010**. *31*(5): p. 755-761.
151. Kaczmarek, H. and A. Podgórski, Photochemical and thermal behaviours of poly (vinyl alcohol)/graphite oxide composites. *Polymer Degradation and Stability*, **2007**. *92*(6): p. 939-946.
152. Gajria, A.M., V. Dave, R.A. Gross and S.P. McCarthy, Miscibility and biodegradability of blends of poly (lactic acid) and poly (vinyl acetate). *Polymer*, **1996**. *37*(3): p. 437-444.