

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

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIETILENO/NANOLÂMINAS DE GRAFENO OBTIDOS
ATRAVÉS DE POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Fabiana de Carvalho Fim

Tese de Doutorado
Porto Alegre, março de 2012

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

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIETILENO/NANOLÂMINAS DE GRAFENO OBTIDOS
ATRAVÉS DE POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Fabiana de Carvalho Fim

Tese realizada sob a orientação da Prof^a.
Dr^a. Griselda B. Galland e coorientação da
Prof^a. Dr^a. Nara R. S. Basso, 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

2012

AGRADECIMENTOS

Às professoras Dr^a. Griselda B. Galland e Dr^a. Nara R. de S. Basso pela orientação e coorientação neste trabalho, por tudo que me ensinaram e pela amizade e confiança, meu muito obrigada a vocês;

Ao amor da minha vida Wilson por estar sempre ao meu lado com entusiasmo, alegria, dedicação e amor;

Ao meu pai Mário, minhas irmãs Adriana e Taís, meus cunhados Alexandre e Sérgio e meu amado sobrinho Raphael pelo carinho e incentivo;

Ao professor Dr. João Henrique pelos ensinamentos no laboratório e nos seminários;

À banca examinadora, prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto (COPPE/UFRJ), prof^a. Dr^a. Susana Alcira Liberman (UFRGS), prof^a. Dr^a. Sônia B. Nachtigall (UFRGS) e prof^a. Dr^a. Naira Balzaretto (UFRGS), por participarem desta defesa de tese.

À professora Dr^a. Naira Balzaretto pelas inúmeras conversas sobre a grafite, pelas análises de Raman, por ter participado da banca do exame de qualificação e por sempre responder minhas dúvidas e questões com muito carinho.

Ao professor Dr. Raúl Quijada da Universidad de Chile pelas análises de GPC e também pela participação na banca do exame de qualificação;

À professora Dr^a. Sônia B. Nachtigall pela participação na banca do exame de qualificação e pelos ensinamentos no estágio supervisionado;

Aos amigos de encontros gastronômicos: Adriana Nicolini, Adriana Simanke, Daniela Bianchini, Fernando Silveira e Sílvia Rodrigues.

Aos compadres Angélica e Deze pelo convite para sermos os padrinhos da querida Cecília, mas sem esquecer o pimentinha Emanuel;

À eterna amiga Karine, pela amizade, risadas e festas e também pela acolhida em Floripa;

A todos os colegas do K-106, aos que partiram e aos que permanecem, bem como aos alunos da prof^a. Nara Basso do LOR;

A todas as pessoas e amigos que de alguma forma estiveram comigo durante esta jornada, meu muito obrigado a todos vocês.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Fim, Fabiana De C.; Guterres, Jonathan M.; Basso, Nara R. S.; Galland, Griselda B. Polyethylene/graphite nanocomposites obtained by polymerization. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, v. 48, p. 692-698, **2010**.

Fim, Fabiana De C.; Graebin, A. P.; Basso, Nara R. S.; Azambuja, D. S.; Galland, Griselda B. Thermal, Electrical and Mechanical Properties of Polyethylene-Graphene Nanocomposites obtained by *in situ* polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* in press.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 GRAFITE	4
2.2 GRAFENO	6
2.2.1 Métodos de Obtenção de Grafeno	8
2.2.1.1 Obtenção de Grafeno a Partir da Grafite	9
2.2.1.2 Obtenção de Grafeno a Partir do Óxido de Grafite	12
2.3 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)	18
2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	19
2.4.1 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos	21
2.4.2 Nanocompósitos de polietileno/grafite.....	23

2.5 COMENTÁRIOS FINAIS	25
3 PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	26
3.2 PREPARAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFENO (NG).....	27
3.2.1 Preparação da Grafite Intercalada.....	27
3.2.2 Preparação da Grafite Expandida	27
3.2.3 Obtenção das Nanolâminas de Grafeno.....	27
3.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIETILENO/NANOLÂMINAS DE GRAFENO	27
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFENO	28
3.4.1 Difração de Raios-X (DRX).....	29
3.4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)	29
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	30
3.4.5 Densidade das NG	30
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	30
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	31
3.5.2 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).....	31
3.5.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	31
3.6 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS	32
3.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	32
3.6.2 Resistência Mecânica	32
3.6.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	32
3.6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	33
3.7 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE.....	34
3.7.1 Redução do óxido de grafite por tratamento térmico	35

3.8 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE	35
3.8.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	35
3.8.2 Análise Elementar (CHN)	35
3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura-Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV-EDX)	35
3.8.4 Microscopia Eletrônica de Trasmissão (MET).....	36
3.8.5 Espectroscopia Raman (FT-Raman).....	36
3.8.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFENO	37
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	43
4.3 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS	53
4.3.1. Estabilidade Térmica	53
4.3.2. Propriedades Dinâmico-Mecânicas	55
4.3.3. Propriedades Mecânicas	59
4.3.4. Morfologia das superfícies de fratura sob tração.....	61
4.3.5 Propriedades Elétricas	63
4.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE.....	67
4.5 COMENTÁRIOS FINAIS	81
5 CONCLUSÕES.....	82
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
6 REFERÊNCIAS	84
7 ANEXOS	89
7.1 ANEXO A: TEORIA DA PERCOLAÇÃO.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da estrutura da grafite.....	4
Figura 2: Formação dos orbitais híbridos do carbono sp^2	5
Figura 3: Estados de hibridização de alguns materiais a base de carbono.....	5
Figura 4: Construção de materiais com outras dimensionalidades a partir de uma monocamada de grafeno.....	6
Figura 5: Métodos <i>top-down</i> para a produção de grafeno ou grafeno modificado.	9
Figura 6: Estrutura de estágios no GIC.	10
Figura 7: Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de grafite expandida.	11
Figura 8: Modelos de estruturas de óxido de grafite propostos na literatura.	14
Figura 9: Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafite.	14
Figura 10: Diferença estrutural entre o óxido de grafite e o óxido de grafeno após esfoliação.....	15
Figura 11: Proposta de mecanismo de reação entre a hidrazina e os grupos epóxi do óxido de grafeno.	16
Figura 12: Imagens de óxido de grafeno termicamente reduzido. A) Micrografia eletrônica de varredura de um aglomerado de óxido de grafeno, B) Micrografia eletrônica de transmissão.	18
Figura 13: Os diferentes tipos de estruturas possíveis para uma nanocarga.	20
Figura 14: Morfologia os nanocompósitos.	21
Figura 15: Esquema do processo de reação de polimerização.....	28

Figura 16: Esquema de preparação do óxido de grafite, seguindo o protocolo de Staudenmaier.	34
Figura 17: Esquema da modificação da estrutura da grafite após os diferentes tratamentos	38
Figura 18: DRX: (a) Floco de grafite ($2\theta = 26,67^\circ$), (b) NG ($2\theta = 26,52^\circ$).	39
Figura 19: AFM das NG: a- Micrografia de AFM das NG no plano; b- Distância interlamelar; c- Micrografia das NG em profundidade e d- Espessura de uma lamela.....	41
Figura 20: Micrografias de MET das NG: (a) distribuição uniforme das nanolâminas e (b) distribuição desordenada das nanolâminas.....	42
Figura 21: Histograma da distância entre as lâminas de grafeno da NG.	43
Figura 22: Curvas de distribuição de massa molar determinadas por GPC: a) polietileno puro; b) nanocompósitos PE/1,2%NG.....	46
Figura 23: Difratoogramas de raios-X das NG, do polietileno puro e dos nanocompósitos PE/1,2%NG e PE/5,6%NG.....	47
Figura 24: Micrografias de AFM: a) polietileno puro, b) tamanho de partícula do polietileno puro, c) PE/5,6%NG e d) tamanho de partícula do nanocompósito.....	50
Figura 25: Imagens de MEV – A e A’ polietileno puro; B e B’ PE/1,2%NG; C e C’ PE/2,8%NG; De D’ PE/5,6%NG.	51
Figura 26: Micrografias de MET dos nanocompósitos: a e b) PE/2,8%NG; c) PE/5,6%NG	53
Figura 27: Curvas de TGA do polietileno puro e dos nanocompósitos: (a) TG e (b) DTG.	54
Figura 28: Variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura do polietileno puro e dos nanocompósitos.	56
Figura 29: Variação do módulo de perda (E'') com a temperatura do polietileno puro e dos nanocompósitos.....	57

Figura 30: Variação da $\tan \delta$ com a temperatura do polietileno puro e dos nanocompósitos.	58
Figura 31: Variação das curvas tensão x deformação do polietileno puro e dos nanocompósitos: (a) curvas inteiras e (b) curvas ampliadas.	59
Figura 32: Efeito das NG na resistência à tração dos nanocompósitos: A- percentual de NG calculado a partir do resíduo de TGA e B- percentual de NG calculado a partir do rendimento da reação de polimerização.	60
Figura 33: Dependência do polietileno puro e dos nanocompósitos com a quantidade de grafite: percentual de NG calculado a partir do rendimento da reação de polimerização (a) módulo elástico e (b) alongação na ruptura e percentual de NG calculado a partir do resíduo de TGA (c) módulo elástico e (d) alongação na ruptura.....	61
Figura 34: Imagens de MEV da secção quebrada por tensão na mesma magnificação de a) PE puro, b) PE/1,2% NG, c) PE/2,8% NG, d) PE/5,6% NG; e na magnificação maior: e)PEe/2,8% NG e f) PE/5,6% NG.	62
Figura 35: Diagramas de Nyquist para o polietileno puro e para os nanocompósitos com 2,8, 5,6 e 14,3% (p/p) de NG.....	63
Figura 36: Circuito elétrico equivalente proposto para esse estudo.....	64
Figura 37: Ddependência da condutividade elétrica com a variação das NG.....	65
Figura 38: Difratomogramas de raios-X de NG, NG24, NG70 e GO.....	67
Figura 39: Imagens de MEV e seus respectivos espectros de EDX: a- NG; b- NG24; c- NG70 e d- GO	69
Figura 40: Imagem de MET de alta resolução do GO e seu respectivo espectro de EDX.	70
Figura 41: Difratomogramas de raios-X das amostras de óxido de grafite oxidado: GO, GO6, GO7, GO10 e GO10-U.....	71
Figura 42: Imagens de MEV das amostras de óxido de grafite: a- GO e de óxido de grafite reduzido: b- GO6, c- GO7 e d- GO10.	74

Figura 43: Imagens de MET de GO10.....	75
Figura 44: Imagens de MET de alta resolução da amostra de óxido de grafite reduzido a 1000 °C.....	76
Figura 45: Espectro de FTIR das amostras: NG, GO, GO6, GO7 e GO10.....	77
Figura 47: Espectro de Raman: NG, GO, GO6, GO7, GO10 e GO10-U.	80
Figura 48: Análise de TGA das amostras de NG, óxidos de grafite e óxidos de grafite reduzidos: a- TG e b- DTG.....	81
Figura A-1: Sistema de percolação com diferentes concentrações de carga: a) $p = 0,25$; b) $p = 0,50$ e c) $p = 0,75$	89

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Solventes e reagentes utilizados.....	26
Tabela II: Parâmetros de dados de DRX do floco de grafite e da NG.....	40
Tabela III: Quantidade de grafite nos nanocompósitos e atividade catalítica.	44
Tabela IV: Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c).	45
Tabela V: Parâmetros de DRX dos nanocompósitos com 1,2 e 5,6% (p/p) de NG.	48
Tabela VI: Parâmetros dos picos de difração dos planos (110) e (200) do polietileno.	48
Tabela VII: Propriedades térmicas do PE puro e dos nanocompósitos.....	55
Tabela VIII: Variação da temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos e do polietileno puro.....	58
Tabela IX: Condutividade elétrica dos nanocompósitos e os valores correspondentes das NG em % vol. e % p/p.....	65
Tabela X: Dados de DRX, CHN e EDX/MEV das amostras de óxido de grafite.....	68
Tabela XI: Dados das análises de DRX, CHN e EDX/MEV das amostras de óxido de grafite.....	72

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Símbolo	Descrição
β	largura da meia altura
σ	condutividade elétrica
C	tamanho do cristal
d_{002}	distância interlamelar entre os planos 002
E'	módulo de armazenamento
E''	módulo de perda
Mw	massa molar ponderal média
Mw/Mn	polidispersão
θ	ângulo de Bragg
Tc	temperatura de cristalização
Tg	temperatura de transição vítrea
Tm	temperatura de fusão
Tmáx	temperatura máxima de velocidade de degradação
Tonset	temperatura inicial de degradação
Xc	cristalinidade

RESUMO

A síntese de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno através de polimerização *in situ* foi alcançada utilizando o sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO (dicloro bis(ciclopentadienil)zircônioIV)/metilaluminoxano(MAO). Grafite com dimensões nanométricas, previamente tratada com MAO foi adicionada no reator como carga em percentuais que variaram de 1,2 até 20,9% (p/p). A análise de difração de raios-X (DRX) mostrou que os tratamentos térmico e físico empregados preservaram a estrutura das lâminas de grafite. A formação de nanolâminas de grafeno (NG) e dos nanocompósitos foi confirmada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (AFM). As micrografias de MET mostraram que o polietileno cresce entre as NG, resultando em nanocompósitos intercalados e esfoliados. As propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas, mecânicas e elétricas foram investigadas por análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA), resistência à tração e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), respectivamente. As NG aumentaram a estabilidade térmica do polietileno em 30 °C. Uma leve diminuição na resistência à tração foi verificada com a adição das NG à matriz polimérica. A adição de grafite ao polietileno aumentou o módulo de armazenamento, assim como o valor da temperatura de transição vítrea. A condutividade elétrica apresentou um limite de percolação de 3,8% vol. (8,4% p/p) de NG. Todos os resultados mostraram que o polietileno tornou-se mais rígido e termicamente mais estável e passou de um material isolante para semicondutor na presença das nanolâminas de grafeno. Com o objetivo de estudar outros caminhos para obter grafeno foi estudada a síntese de óxido de grafite (GO) que foi realizada através do protocolo de Staudenmaier. O grafite oxidado foi reduzido nas temperaturas de 600, 700 e 1000 °C. A melhor temperatura de redução foi de 700 °C, pois nessa temperatura a análise de espectroscopia Raman mostrou a presença de grafenos.

ABSTRACT

The synthesis of polyethylene/graphene nanosheet (PE/GNS) nanocomposites by *in situ* polymerization was achieved using the catalytic system $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV) dichloride)/methylaluminoxane(MAO). Graphite with nano dimensions (GNS), previously treated with MAO, was added into the reactor as filler at percentages from 1.2 to 20.9% (w/w). X-ray diffraction analysis (XRD) showed that the chemical and thermal treatments employed preserved the structure of the graphite sheets. The formation of graphene nanosheets and nanocomposites was confirmed by TEM and AFM. TEM micrographs showed that the polyethylene grew between the graphene nanosheets, giving intercalated and exfoliated graphite nanocomposites. The thermal, dynamic mechanical, mechanical and electrical properties were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), dynamic-mechanical analysis (DMA), tensile strength and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), respectively. The GNS increased the thermal stability of polyethylene in 30 °C. A slight decrease in tensile strength was observed with the addition of GNS to the polymer matrix. The addition of graphite to the polyethylene increased the storage modulus, as well as the glass transition temperature. The electrical conductivity showed a percolation threshold of 3.8 vol%. (8.4% w/w) of GNS. All results showed that the polyethylene became stiffer and thermally more stable and it could be transformed from an insulator to a conductor material in the presence of GNS. In order to study other path to obtain graphene, the synthesis of graphite oxide (GO) was performed using the Staudenmaier protocol. The oxidized graphite was reduced at temperatures of 600, 700 and 1000 °C. The best reduction temperature was 700 °C because Raman spectroscopy analysis showed the presence of graphene.

1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos constituem um dos ramos mais importantes da nanotecnologia atual e da ciência dos materiais. A fabricação dos mesmos é fundamental para a geração de novos materiais com alto desempenho e multifuncionalidades. A incorporação de cargas nanométricas em uma matriz polimérica combina a leveza, flexibilidade e transparência de polímeros com as excelentes propriedades mecânicas, físicas e outras das nanocargas.

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos à base de grafite tem sido um tema de pesquisa bastante investigado nos últimos anos. A investigação relevante tem crescido especialmente depois que uma monolâmina de grafeno foi isolada com sucesso em 2004. Muitos estudos têm sido realizados sobre a preparação de monolâminas de grafeno e grafite com pequeno empilhamento de lâminas de grafeno, ou óxidos correspondentes, como uma maneira de explorar todo o potencial dessas nanocargas gráficas em nanocompósitos poliméricos. O grande desafio tecnológico é o isolamento de grafeno em quantidades razoáveis e a baixo custo para aplicações industriais.

Uma das rotas para a obtenção do grafeno é a partir da grafite, que é um material de baixo custo (*commodity*). Mas, apesar de possuírem ótimas propriedades, tanto a grafite quanto o grafeno apresentam alguns aspectos negativos que devem ser contornados para a aplicação como novos materiais tecnológicos que são: a baixa processabilidade e a perda da eficiência quando em contato com outros materiais.

As propriedades ideais do grafeno estão disponíveis apenas quando ele está isolado, quando agregado a outro material essas propriedades diminuem. Para obter o rendimento máximo do grafeno é necessário entender como as suas propriedades se alteram quando ele entra em contato com outros materiais. Por causa da sua pouca processabilidade é imprescindível a presença de um substrato/matriz capaz de agregar propriedades que o torne passível de sofrer um processo industrial.

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um dos polímeros termoplásticos mais produzidos e comercializados no mundo. Isso se deve à sua fácil processabilidade, baixo custo e ser ambientalmente amigável, já que é facilmente reciclável (formado apenas por carbono e hidrogênio). O PEAD é utilizado para embalagens, filmes, tubos e brinquedos, entre outros. Isso mostra a grande versatilidade desse polímero. Mas, por outro lado, ele não é utilizado em aplicações que necessitem propriedades de condução, como térmica e

elétrica. Ao invés disso, é um material extremamente isolante. Por isso, a incorporação de uma carga com propriedades condutoras como a grafite pode ampliar a sua aplicabilidade. Este material teria grande potencial para ser utilizado em dispositivos eletrônicos flexíveis, sensores, células solares, assim como em materiais de grande resistência e leveza para as indústrias automobilística e aeronáutica. A possibilidade de juntar a processabilidade das poliolefinas com as propriedades mecânicas e condutoras da grafite faz sonhar com materiais com propriedades nunca vistas anteriormente.

No entanto, há um número muito pequeno de publicações envolvendo a produção e caracterização de nanocompósitos de polietileno de alta densidade e grafite. Entre essas pesquisas, a grande maioria se refere à síntese dos nanocompósitos por fusão da matriz polimérica (intercalação por fusão). Poucos trabalhos envolvendo o método de polimerização *in situ* têm sido relatados na literatura com o PEAD e grafite. A polimerização *in situ* facilita a dispersão da carga na matriz polimérica porque o polímero cresce entre as lâminas de grafeno, auxiliando a esfoliação das mesmas.

Já a grafite deve sofrer alguns tratamentos para que sua utilização seja mais proveitosa, uma vez que é formada por um empilhamento de lâminas de grafeno extremamente compactadas.

Por isso, este trabalho estuda diversos tratamentos na grafite, desde tratamentos químicos e físicos, até a síntese de óxido de grafite e posterior redução para a obtenção de lâminas de grafeno. Estuda-se também a síntese de nanocompósitos de PEAD/nanolâminas de grafeno através do método de polimerização *in situ* utilizando um catalisador metalocênico.

O Capítulo 2 desta tese apresenta uma breve revisão sobre a grafite e o grafeno, com um enfoque maior para os nanocompósitos poliméricos. O Capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados na obtenção da nanocarga e na síntese dos nanocompósitos. Os resultados obtidos são discutidos no Capítulo 4; e por fim, a conclusão desta tese é apresentada no Capítulo 5.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar as potencialidades e limitações do desenvolvimento de nanocompósitos polietileno/nanolâminas de grafeno por meio da polimerização *in situ* de etileno, utilizando um sistema catalítico metaloceno/MAO.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver metodologia para a obtenção de grafeno;
- Caracterizar a nanocarga;
- Desenvolver metodologia para a síntese dos nanocompósitos através de polimerização *in situ*;
- Caracterizar os nanocompósitos obtidos;
- Investigar as propriedades dos nanocompósitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GRAFITE

A grafite é um mineral cinza metálico encontrado na natureza na forma de flocos ou em pó com vários tamanhos de partícula. O Brasil é o terceiro produtor mundial de grafite, precedido pela China e Índia, possuindo grandes reservas naturais¹. A grafite é uma modificação do carbono, assim como o diamante e o fulereno, que se apresenta na forma de cristais hexagonais e estrutura em camadas. A estrutura consiste no empilhamento de camadas planares dentro da qual cada átomo de C tem três vizinhos mais próximos a $1,42 \text{ \AA}^2$. Cada camada que compõe a grafite é formada por lâminas de grafeno, conforme pode ser visto na Figura 1.

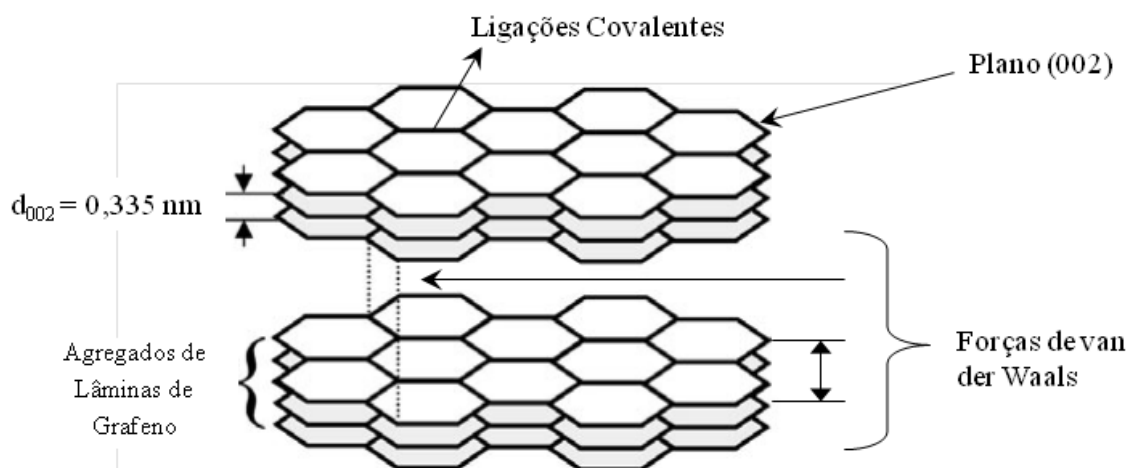


Figura 1: Esquema da estrutura da grafite².

Uma lâmina de grafeno é formada por carbonos hibridizados sp^2 , que estão ligados covalentemente de modo hexagonal. Entre essas lâminas atuam forças de van der Waals^{3,4}. A distância entre as lâminas de grafeno (correspondente ao plano 002) é da ordem de $0,335 \text{ nm}$. A formação dos orbitais híbridos do carbono sp^2 é mostrada na Figura 2.

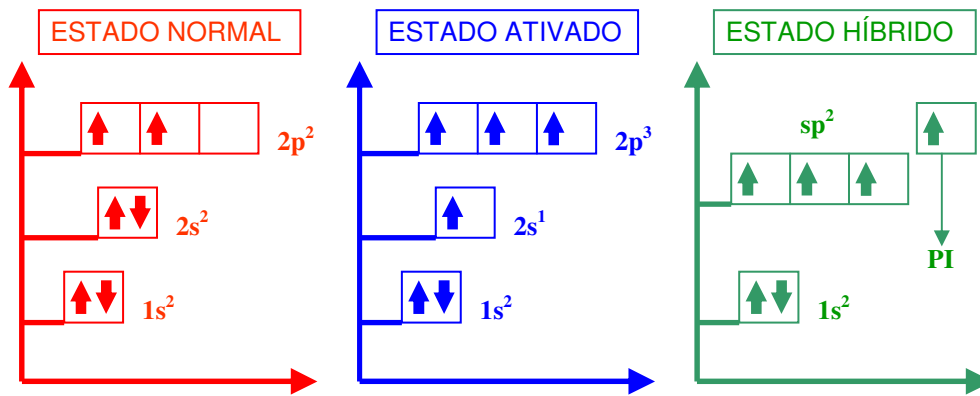


Figura 2: Formação dos orbitais híbridos do carbono sp^2 .

A configuração dos orbitais do carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. O estreito gap^i de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ facilita a promoção de um elétron do orbital $2s$ para um orbital vacante de maior energia: $2p$. Esta promoção de elétrons permite ao carbono hibridizar nas configurações sp , sp^2 e sp^3 , resultando em diversas estruturas moleculares. A Figura 3 apresenta os estados de hibridização de alguns materiais à base de carbono. A configuração sp dá origem a estruturas do tipo cadeia; a configuração sp^2 , a estruturas planares; e a configuração sp^3 , a estruturas tetraédricas⁵.

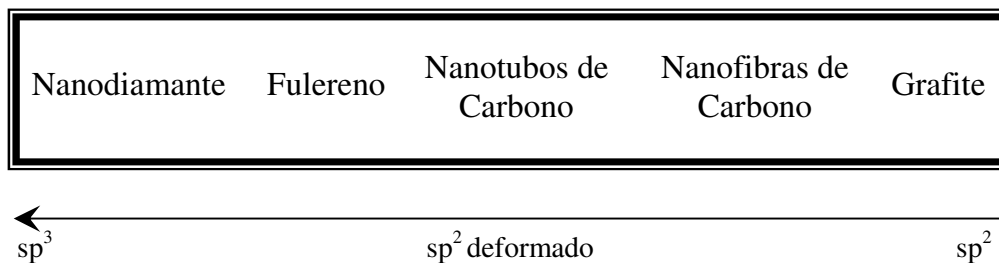


Figura 3: Estados de hibridização de alguns materiais a base de carbono⁵.

A estrutura especial da grafite a torna interessante para várias aplicações devido a sua ótima condutividade elétrica e térmica, excelentes propriedades lubrificantes e resistência a altas temperaturas. A condutividade elétrica e térmica da grafite se deve às ligações π deslocalizadas (Fig.2), resultado da hibridização sp^2 ; assim como a maciez e a

ⁱ Gap de energia: é a "quantidade" de energia necessária para que o elétron efetue a transição de um orbital para o outro.

ação lubrificante se devem às fracas ligações entre as lâminas de grafeno², que facilitam o deslizamento dessas lâminas umas sobre as outras.

A anisotropiaⁱⁱ extrema torna a grafite um mineral de propriedades únicas, pois a grafite apresenta condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza dos condutores metálicos (10^4 S/cm)⁶ no sentido paralelo aos planos e uma condutividade 10^5 vezes menor no sentido perpendicular aos planos⁷. A grafite, portanto, se comporta como um semicondutor no sentido perpendicular aos planos e um condutor metálico no sentido paralelo aos planos.

Recentemente, o interesse industrial na grafite tem crescido muito, pois a partir desse material é possível obter o grafeno.

2.2 GRAFENO

O grafeno é o nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional (2D). A partir dele é possível contruir materiais com outras dimensionalidades, como: enrolar para obter nanotubos (1D) ou embrulhar para obter fulerenos (0D)⁸, como mostra a Figura 4.

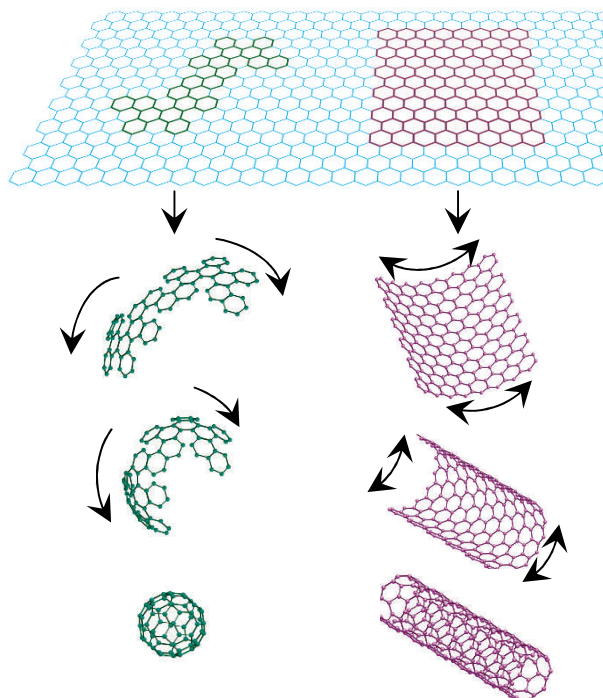


Figura 4: Construção de materiais com outras dimensionalidades a partir de uma monocamada de grafeno⁸.

ⁱⁱ Anisotropia é a característica que uma substância possui em que uma determinada propriedade física varia com a direção.

Os professores da Universidade de Manchester, Andre Geim e Konstantin Novoselov obtiveram o Prêmio Nobel de Física 2010⁹ por suas experiências inovadoras sobre o grafeno¹⁰. Isso fez com que a pesquisa envolvendo o grafeno se intensificasse, porque ficou demonstrado o interesse comercial nesse novo material devido às suas excelentes propriedades. Além disso, a partir das pesquisas de Geim e Novoselov, ficou comprovado que um cristal bidimensional como o grafeno pode existir no estado livre e que ele não é termodinamicamente instável, como até então era considerado.

Efetivamente, o grafeno, como condutor de eletricidade, é similar ao cobre, como condutor de calor, supera todos os outros materiais conhecidos. É mais forte e mais duro que o diamante, mas pode ser esticado 25% de seu comprimento.

O potencial de filmes finos de óxido de grafeno altamente reduzido foi avaliado como condutores transparentes por Chen¹¹ e colaboradores. Nesse estudo eles identificaram condições de grafitação que produzem filmes com níveis de resistência e transparência de lâminas de grafeno comparáveis às redes de nanotubos de carbono. Os filmes foram obtidos a partir de óxido de grafeno reduzido por tratamentos químico e térmico. Esses filmes apresentaram condutividade elétrica da ordem de 10^3 S/cm, com 80% de transmitância de luz.

A condutividade térmica de uma monolâmina de grafeno foi estudada por Balandin¹² e colaboradores, que encontraram o valor de aproximadamente 5.000 W/mK. Comparando com os nanotubos de carbono de parede simples (2.980 W/mK), esse valor é muito superior.

Lee¹³ e colaboradores analisaram as propriedades mecânicas de uma monolâmina de grafeno e mediram o módulo de Young na ordem de $1,0 \pm 0,1$ TPa e a resistência à tração na ordem de 130 ± 10 GPa com a deformação correspondente de 0,25. Este estudo foi realizado por meio da técnica de nanoindentação por força atômica e comprovam o quão forte e resistente pode ser o grafeno.

Uma vasta variedade de aplicações do grafeno parece possível, incluindo a criação de novos materiais e a fabricação de produtos eletrônicos inovadores, devido as suas excelentes propriedades elétricas. O grande desafio tecnológico é o isolamento do grafeno em quantidades razoáveis e a baixo custo para aplicações industriais.

2.2.1 Métodos de Obtenção de Grafeno

Atualmente as rotas de produção de grafeno incluem os processos *bottom-up* e *top-down*. Os processos *bottom-up* estão relacionados com a síntese do material; já os processos *top-down* estão relacionados com fragmentação do material até alcançar a escala desejada.

Nos processos *bottom-up*, o grafeno pode ser sintetizado através de vários métodos, como por exemplo, deposição química de vapor (CVD)¹⁴, crescimento epitaxial em substrato isolante¹⁵, redução de CO¹⁶ e descarga de arco¹⁷.

Os métodos CVDⁱⁱⁱ e de crescimento epitaxial^{iv} normalmente produzem lâminas de grafeno livres de defeito que são utilizadas para estudos fundamentais e aplicações eletrônicas. Esses métodos possuem a desvantagem de produção em pequena escala, o que não é favorável para a síntese de nanocompósitos poliméricos²⁰. Isso porque é necessária uma grande quantidade de lâminas de grafeno para a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Portanto, para utilizar lâminas de grafeno na obtenção de nanocompósitos poliméricos, a melhor opção são os métodos dos processos *top-down*.

Nos processos *top-down*, o grafeno pode ser obtido pela separação/esfoliação da grafite. Também é possível obter lâminas de grafeno modificado se o material de partida for o óxido de grafite. Esses métodos oferecem a vantagem de partir de um material de baixo custo (*commodity*) como a grafite. Além disso, é possível ter uma produção em larga escala, o que é interessante para a aplicação em nanocompósitos poliméricos²⁰.

Este estudo trata apenas dos processos *top-down*, de maneira que a descrição desses métodos é mais aprofundada. A Figura 5 apresenta um diagrama com as principais rotas de produção de grafeno ou grafeno modificado a partir da grafite ou óxido de grafite.

ⁱⁱⁱ Método CVD: baseia-se na saturação de um metal transição com carbono após a exposição a um gás de hidrocarbonetos a alta temperatura¹⁸.

^{iv} Método crescimento epitaxial: o grafeno resulta da redução em alta temperatura do carbeto de silício (SiC)¹⁸ ou carbeto de titânio (TiC) e tântalo (TaC)¹⁹.

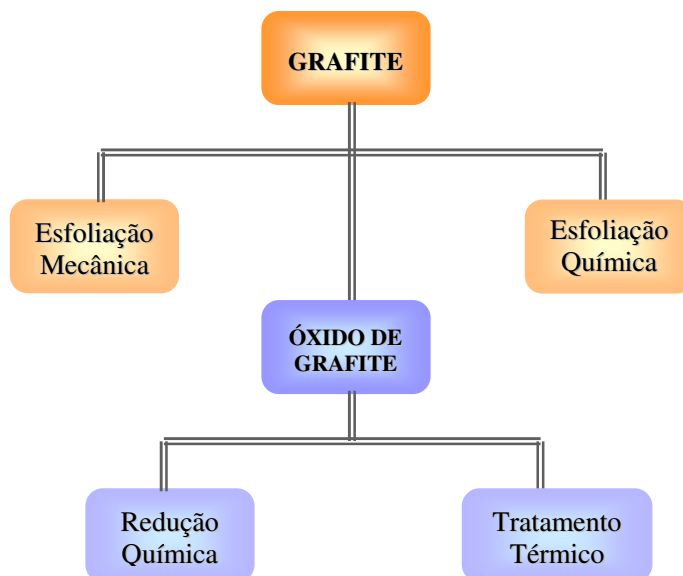


Figura 5: Métodos *top-down* para a produção de grafeno ou grafeno modificado.

2.2.1.1 Obtenção de Grafeno a Partir da Grafite

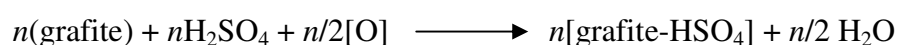
O grafeno pode ser obtido a partir da grafite por meio de métodos de esfoliação, seja mecânico ou químico. O método de esfoliação mecânica está relacionado com a descamação das lâminas de grafeno do floco de grafite com o uso de uma fita adesiva¹⁰. Esse método baseia-se em repetições de movimentos de cola e descola, em que a fita adesiva é mergulhada em acetona. Junto a esse banho é colocado um substrato de Si dopado com uma camada de SiO₂ (sílica) em cima. As lâminas de grafeno ficam retidas na superfície da sílica, sendo utilizado ultrassom com solução de propanol para retirar os flocos mais grossos de grafeno. Para selecionar os filmes com apenas algumas camadas de grafeno ($d < 50$ nm), é utilizada uma combinação de sensores ópticos, feixe de elétrons e microscopia de força atômica²¹. Apesar da aparente simplicidade desse método, ele não é satisfatório do ponto de vista de produção, pois resulta em quantidades de grafeno muito pequenas.

O método de esfoliação química consiste na modificação da estrutura da grafite por meio de tratamentos químicos e físicos. Normalmente o material de partida usado para a síntese de grafeno ou de grafite com um pequeno empilhamento de camadas de grafeno é o composto de grafite intercalado (GIC).

Composto de Grafite Intercalado (GIC)

Os GICs são compostos de grafite com átomos ou moléculas intercaladas entre as camadas de grafeno. Na estrutura da grafite, os átomos de carbono de uma mesma camada estão fortemente ligados por ligações σ e os átomos de carbono das camadas adjacentes estão fracamente ligados por forças de van der Waals. Como resultado, um agente intercalante ocupa e, assim, amplia o espaçamento interplanar dos cristais de grafite sem interromper ou destruir as camadas de carbono²².

A grafite intercalada pode ser preparada por tratamentos químico^{3,23,24} ou eletroquímico²⁵ nos flocos de grafite com ácidos nítrico e sulfúrico concentrados, ou outros compostos oxidantes, como ácido perclórico e dicromato de potássio²⁶. A reação que ocorre entre a grafite e o ácido sulfúrico concentrado pode ser expressa da seguinte forma²⁷:



onde O é o oxidante e grafite-HSO₄ representa o GIC.

O número de camadas de grafeno entre as camadas intercalantes é conhecido como estágio. O número de n estágios designa o número de lâminas de grafeno que separam as camadas intercaladas adjacentes. A estrutura de estágio de grafite é fortemente dependente das condições de intercalação²⁸. A Figura 6 ilustra a estrutura de estágios da grafite após o tratamento químico.

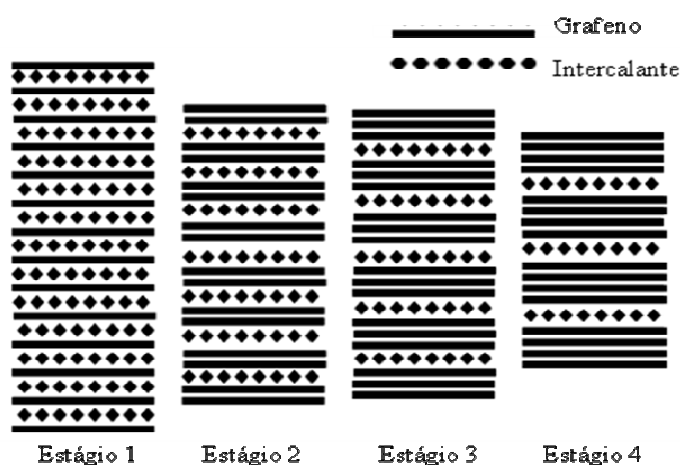


Figura 6: Estrutura de estágios no GIC²⁸.

O número de estágios é importante no momento da esfoliação porque quanto mais estágios o GIC tiver, mais lâminas de grafeno empilhadas sem o agente intercalante há no composto, o que está diretamente relacionado como o grau de esfoliação. Isso quer dizer que menor será a separação entre as lâminas de grafeno.

A intercalação da grafite facilita sua esfoliação, que pode ocorrer por meio de métodos mecânicos ou térmicos. O uso de radiação microonda para promover a esfoliação da grafite também tem sido utilizada²⁹.

Grafite Expandida

Quando a grafite intercalada é aquecida muito rapidamente a uma determinada temperatura, a decomposição do agente intercalante (HSO_4^-) resulta em grafite expandida. O choque térmico causa um aumento na dimensão perpendicular das camadas de carbono de cada partícula de GIC, esfoliando a grafite. A esfoliação envolve uma grande expansão devido à tendência do agente intercalante, que está fixado entre as lâminas de grafeno, em decompor e gerar vapores. Isso ocorre devido à formação de bolsões de gás que podem ou não se romperem. A expansão dos bolsões de gás é possível por causa do cisalhamento das camadas de grafite em respeito uma às outras²². Esse aumento da dimensão perpendicular das camadas de carbono produz uma grafite com a forma de lagarta, como ilustra a Figura 7.

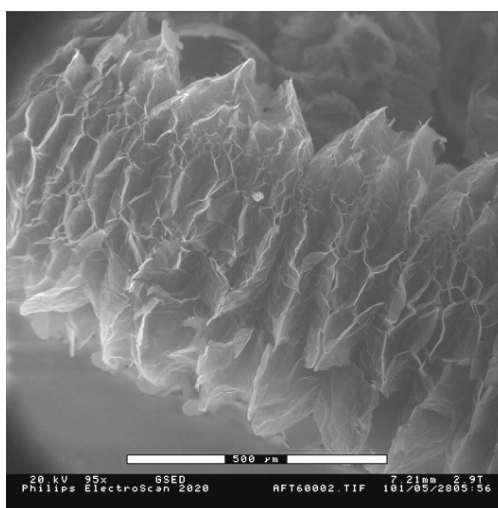


Figura 7: Micrografia Eletrônica de Varredura de uma amostra de grafite expandida³⁰.

A estrutura da grafite expandida é basicamente formada por lâminas paralelas que colapsaram e se deformaram aleatoriamente, resultando em poros com diferentes tamanhos²³. O aumento, tanto em comprimento quanto em espessura, depende do floco da grafite original e da eficiência do mecanismo de formação do GIC e de sua expansão. Quanto menor o número de estágios do GIC, mais afastadas as lâminas de grafeno estarão uma das outras.

Pode-se diminuir o empilhamento de lâminas de grafeno na grafite expandida, chegando a até 10 nm de espessura, com auxílio de um processo utilizando ultrassom³⁰. Essa espessura corresponde a aproximadamente 30 lâminas de grafeno, baseado em um espaçamento interlamelar de 3,4 Å³¹.

2.2.1.2 Obtenção de Grafeno a Partir do Óxido de Grafite

A esfoliação de grafite a partir do óxido de grafite tem sido muito estudada devido à alta produção de monocamadas de óxido de grafeno, com dimensões de até algumas centenas de micra que são solúveis em solventes comuns, como a água³².

Óxido de grafite normalmente é preparado por tratamento dos flocos de grafite com ácidos e oxidantes fortes. A primeira publicação a respeito da síntese de óxido de grafite data de aproximadamente 150 anos atrás, quando Brodie³³ estava estudando a reatividade do floco de grafite. Brodie adicionou clorato de potássio (KClO₃) a uma lama de grafite e ácido nítrico fumegante (HNO₃) e determinou que o material resultante dessa reação era formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, o que proporcionou um aumento na massa global de grafite. Além disso, ele verificou que sucessivos processos de oxidação resultavam em um aumento no teor de oxigênio, até atingir um limite após quatro reações consecutivas.^{5,20,34}

Em 1898, Staudenmaier³⁵ melhorou o protocolo de Brodie utilizando ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) para aumentar a acidez da mistura, além do ácido nítrico fumegante e do clorato de potássio. A mudança se deveu, além da entrada de outro ácido, da adição do clorato em múltiplas alíquotas no decorrer da reação. Esta modificação do procedimento fez com que se obtivesse óxido de grafite altamente oxidado em uma única etapa, não sendo mais necessário fazer reações de oxidação consecutivas para alcançar um alto teor de oxigênio. Isso tornou o procedimento mais prático³⁶.

O HNO₃ é um agente oxidante conhecido por reagir fortemente com superfícies de carbono aromático. Além disso, essa reação libera gases tóxicos como NO₂ (óxido nítrico)

e N_2O_4 (peróxido de nitrogênio). Da mesma forma o KClO_3 é um forte agente oxidante, muito usado em materiais explosivos. O KClO_3 pode liberar o gás ClO_2 , que também é muito tóxico. Normalmente o KClO_3 é uma fonte *in situ* de dióxigênio, que atua como a espécie reativa. Estas condições de reação estão entre as condições mais fortes conhecidas na época e continuam a ser uma das mais fortes utilizadas nos dias de hoje³⁴.

Em 1958, Hummers³⁷ publicou o método mais usado nos dias de hoje para a produção do óxido de grafite: a grafite é oxidada pelo tratamento com permanganato de potássio (KMnO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3) em ácido sulfúrico concentrado³⁶. Este é o método mais rápido e seguro para a produção de óxido de grafite. Apesar de o permanganato ser um oxidante muito usado, a espécie ativa é o heptaóxido de dimanganês (Mn_2O_7) que é formado a partir da reação do KMnO_4 com H_2SO_4 ³⁴.

Esses são os três principais procedimentos para a síntese de óxido de grafite e todos eles envolvem a geração de gases tóxicos e explosivos, sendo o método de Hummers mais seguro porque não há a liberação de ClO_2 , apenas dos gases NO_2 e N_2O_4 .

Análogo à grafite, que é composta por um empilhamento de lâminas de grafeno, o óxido de grafite é composto por um empilhamento de lâminas de óxido de grafeno ou lâminas de grafeno modificadas. As lâminas de óxido de grafeno são fortemente hidrofílicas, devido à intercalação de moléculas de água entre elas. A distância interlamelar entre as lâminas aumenta de 6 a 12 Å, de acordo com o aumento relativo de umidade^{20,38}.

As reações de oxidação rompem a estrutura eletrônica deslocalizada da grafite e fornecem uma variedade de funcionalidades químicas à base de oxigênio à superfície da grafite³⁹. O óxido de grafite pode conter quantidades variáveis de oxigênio, dependendo das condições de oxidação durante o processo de preparação. O menor teor de carbono, e, conseqüentemente, o maior teor de oxigênio, normalmente é encontrado nas amostras preparadas pelo método de Staudenmeier. Os menores teores são obtidos pelo método de Brodie. No entanto, há também uma grande dispersão de procedimentos dentro de um método de preparação devido a diferenças no tamanho das partículas de grafite, variação nos tempos de reação e detalhes de processamento³⁸.

Apesar da extensa pesquisa para representar a estrutura química do óxido de grafite, vários modelos estão sendo ainda debatidos na literatura, sem que um deles seja plenamente aceito. A Figura 8 apresenta alguns desses modelos propostos para a estrutura do óxido de grafite.

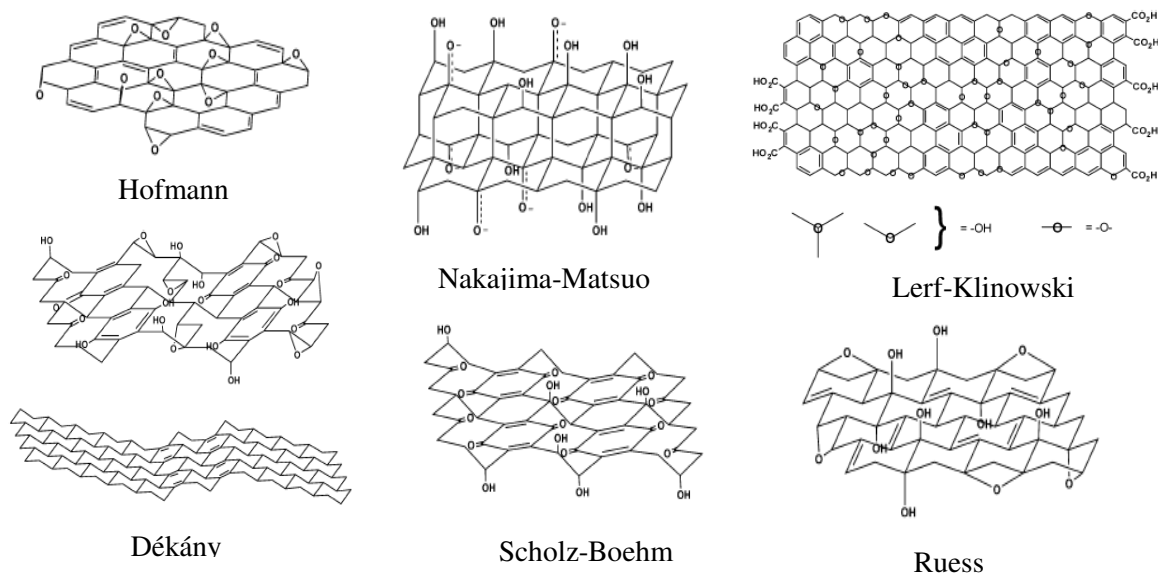


Figura 8: Modelos de estruturas de óxido de grafite propostos na literatura³⁴.

Quase todos os modelos levam em consideração a existência de grupos hidroxila e/ou epóxi em maior concentração no plano basal. O modelo de Lerf-Klinowski coloca grupos de ácido carboxílico e/ou carbonila em torno da periferia das lâminas de grafeno. O modelo de Lerf-Klinowski é o mais citado nas publicações sobre a estrutura de óxido de grafite. De acordo com esse modelo, o carbono sp^2 da rede da grafite é fortemente perturbado e uma significativa fração desta rede de carbono é ligada a grupos hidroxila e epóxi. Menores quantidades de grupos carboxílico e/ou carbonila estão presentes para preencher as bordas das lâminas de grafeno⁴⁰. A Figura 9 mostra uma representação mais simplificada dessa proposta de estrutura.

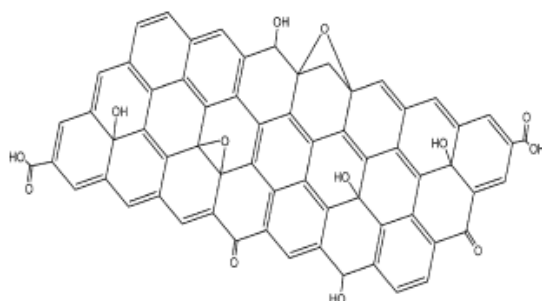


Figura 9: Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafite⁵.

No entanto, a identidade exata e a distribuição dos grupos funcionais na estrutura do óxido de grafite dependem fortemente do método de oxidação empregado.

O óxido de grafite pode ser esfoliado usando uma variedade de métodos. A esfoliação à base de solventes e técnicas de esfoliação térmica tem surgido como duas rotas preferidas para esta etapa. Na primeira rota, a natureza hidrofílica e o maior espaçamento interlamelar do óxido de grafite facilitam a esfoliação por métodos mecânicos, como o ultrassom e/ou agitação mecânica. Na segunda rota, o método utilizado é o tratamento térmico em temperaturas extremamente altas. Acredita-se que o rápido aquecimento provoca a liberação de pequenas moléculas como CO, CO₂ e água forçando as lâminas a se separarem, produzindo um material com alta área superficial e com baixa densidade³⁹.

Após a esfoliação, obtêm-se lâminas de grafeno funcionalizadas ou quimicamente modificadas, como mostra a Figura 10.

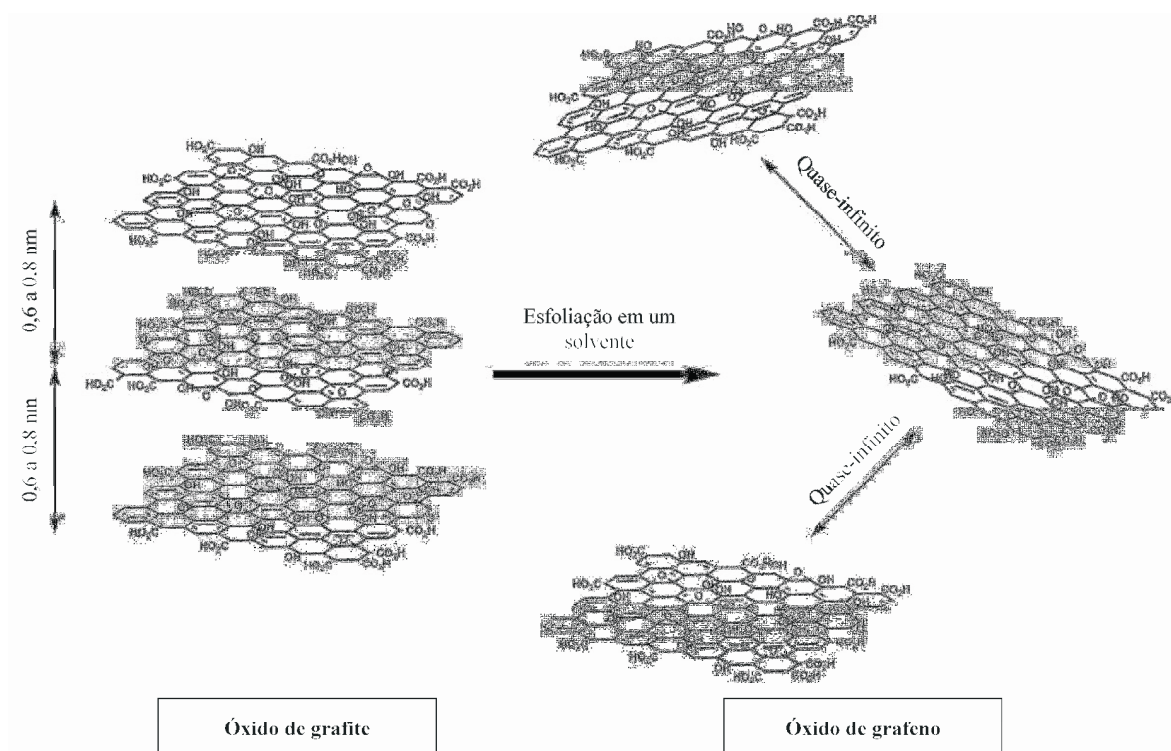


Figura 10: Diferença estrutural entre o óxido de grafite e o óxido de grafeno após esfoliação³⁹.

O esquema da Figura 10 ilustra a obtenção de monolâminas de grafeno após a esfoliação do óxido de grafite. O termo "quimicamente modificadas" é escolhido porque a

esfoliação completa do óxido de grafeno para grafeno ainda não foi observada²⁰. Quimicamente o óxido de grafeno é similar, se não idêntico, ao óxido de grafite, mas estruturalmente é muito diferente. Ao invés de manter uma estrutura de lâminas empilhadas, o óxido de grafeno é esfoliado em monolâminas ou poucas camadas de lâminas³⁴.

Tanto o óxido de grafite quanto o óxido de grafeno são materiais eletricamente isolantes devido à mudança de hibridização dos átomos de carbono oxidado de sp^2 para sp^3 . Por intermédio do processo de redução, é possível restaurar a rede π e restabelecer a condutividade elétrica do material, tornando o óxido de grafeno reduzido semelhante ao grafeno puro. Por isso que essa reação de redução está entre as mais importantes reações do óxido de grafeno^{34,41}.

A redução do óxido de grafeno pode ser realizada por redução química ou redução térmica.

Redução Química do Óxido de Grafeno

O método de redução química do óxido de grafeno baseia-se na elaboração de uma dispersão coloidal estável, seguida da redução, por uma variedade de meios químicos, das lâminas de óxido de grafeno esfoliadas. Óxido de grafeno pode ser reduzido quimicamente utilizando hidrazina⁴², dimetilidrazina⁴³, boridreto de sódio seguido de hidrazina⁴⁴ e hidroquinona⁴⁵, entre outros.

Uma das desvantagens do uso de métodos químicos de redução, em particular a hidrazina, é a introdução de impurezas heteroatômicas. A Figura 11 mostra uma proposta de mecanismo de reação da hidrazina como agente redutor do óxido de grafite. Neste mecanismo, a estrutura inicial produzida pela abertura do anel epóxido com hidrazina reage por intermédio da formação de uma molécula de aminoaziridina, que então sofre a eliminação térmica de diimida para formar uma ligação dupla⁴⁶.

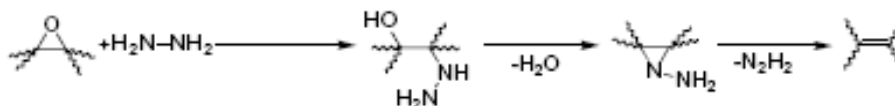


Figura 11: Proposta de mecanismo de reação entre a hidrazina e os grupos epóxi do óxido de grafeno⁴⁶.

Embora seja eficaz na remoção de átomos de oxigênio, o nitrogênio tende a permanecer ligado covalentemente à superfície do óxido de grafeno. Provavelmente o nitrogênio se liga ao material na forma de hidrazonas, aminas, aziridinas ou outras estruturas similares. O boridreto de sódio funciona mais efetivamente que a hidrazina como agente redutor do óxido de grafeno³⁴.

Redução Térmica do Óxido de Grafeno

A redução térmica do óxido de grafeno se baseia no rápido aquecimento do óxido sob um gás inerte e em altas temperaturas. O aquecimento do óxido de grafeno em atmosfera inerte a 1000 °C durante 30 s promove a redução e esfoliação do óxido, produzindo lâminas de grafeno termicamente reduzidas. Cerca de 30% da perda de peso é associada com a decomposição dos grupos oxigenados e evaporação de água. Essa decomposição pode ser responsável pelos defeitos estruturais que podem surgir, prejudicando a planaridade das lâminas de grafeno. Além disso, os defeitos inevitavelmente afetam as propriedades eletrônicas do material resultante, diminuindo o comprimento do caminho para o transporte de elétrons e introduzindo sítios de dispersão. No entanto, a redução térmica é eficiente como método de redução e restauração dos planos da estrutura eletrônica. Embora não tenha sido estudado até o momento, esses defeitos também podem exercer um efeito sobre as propriedades mecânicas do material resultante. Outra consequência que os defeitos causam é deixar as lâminas altamente enrugadas^{20,34,47}.

A Figura 12 mostra imagens de óxido de grafeno termicamente reduzido. Os autores atribuem o enrugamento das lâminas de óxido de grafeno à ruptura da estrutura planar das camadas de carbono sp^2 pela introdução de carbono hibridizado sp^3 pelo processo de oxidação⁴⁸.

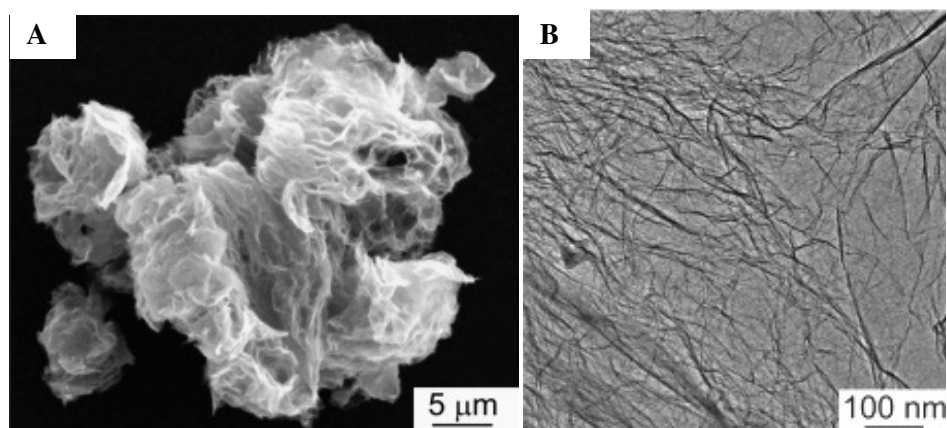


Figura 12: Imagens de óxido de grafeno termicamente reduzido. A) Micrografia eletrônica de varredura de um aglomerado de óxido de grafeno, B) Micrografia eletrônica de transmissão⁴⁸.

A vantagem do método de redução térmica é a capacidade de produzir lâminas de grafeno quimicamente modificados sem a necessidade de dispersão em um solvente, como no caso do método de redução química²⁰.

2.3 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O polietileno é um dos principais polímeros produzidos no mundo devido ao seu baixo custo, capacidade de reciclagem, fácil processamento e versatilidade. Entre os polietilenos, o polietileno de alta densidade (PEAD) destaca-se pela alta massa molar e baixo teor de ramificação. O baixo teor de ramificações faz com que o PEAD tenha maior densidade, fazendo com que o alinhamento, a orientação e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes. Isso tem como consequência uma intensificação das forças intermoleculares, produzindo maior cristalinidade e aumento na temperatura de fusão do polímero^{49,50}.

O PEAD contém menos que uma cadeia lateral (ramificação) por 200 átomos de carbono da cadeia principal. Sua temperatura de fusão cristalina é igual a aproximadamente 132 °C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm³. A massa molar numérica média fica na faixa de 50.000 a 250.000 g/mol⁵⁰.

O PEAD pode ser obtido a partir de catalisadores Ziegler-Natta e catalisadores metalocênicos. Mas a maioria das indústrias utiliza os catalisadores Ziegler-Natta em suas plantas industriais.

Embora os polímeros produzidos por catalisadores metallocênicos tenham excelentes propriedades mecânicas e ópticas, eles apresentam limitações em relação ao seu processamento. Isso se deve a estreita distribuição de massa molar ($M_w/M_n \sim 2$), que aumenta a viscosidade dos polímeros, aumentando também o tempo e a energia de processamento, principalmente para injeção e sopro. Por outro lado, polímeros produzidos por catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta têm vantagens no processamento devido à larga polidispersão ($M_w/M_n \sim 5$ à 10)⁵¹.

A massa molar tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e na morfologia da amostra. O PEAD de baixa massa molar é frágil e quebra sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” no ensaio de tração. Na faixa de massa molar entre 80.000 e 1.200.000 g/mol, típica para PEAD comercial, sempre ocorre formação de “pescoço”. O aumento do teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração. Portanto, as propriedades mecânicas são bastante afetadas pela massa molar e pelo teor das ramificações, além da orientação das cadeias poliméricas. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e conseqüentemente aumenta a rigidez do polímero^{50,52}.

Comparado a outros tipos de polietileno, o PEAD tem a resistência à tração bastante elevada. Por outro lado, para o transporte de gás em tubulações, bem como para fabricação de embalagens de alimentos e embalagens de medicamentos, a permeabilidade a gás é uma das propriedades a serem consideradas. O PEAD oferece uma boa barreira para a umidade, mas é facilmente permeado pelo oxigênio⁵³.

Em relação às propriedades elétricas, o PEAD é um material completamente isolante, tanto que é muito utilizado no revestimento de fios e cabos. Além disso, o PEAD tem uma alta ductibilidade e boa processabilidade⁵⁴.

2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos formados por uma matriz polimérica orgânica e por uma carga inorgânica dispersa que tem pelo menos uma

dimensão na faixa nanométrica⁵⁵.

As cargas podem ser classificadas de acordo com suas dimensões nanométricas. Se as três dimensões são de ordem nanométrica, trata-se de partículas isodimensional, como nanopartículas de sílica esférica. Se duas dimensões estão na escala nanométrica e a terceira dimensão é maior, forma-se uma estrutura alongada, chamada de nanotubos, como por exemplo, nanotubos de carbono. Por fim o terceiro tipo de carga é caracterizado por apenas uma dimensão na escala nanométrica. Neste caso, a carga tem estrutura na forma de lâminas (lamelar ou em camadas), como argila e grafite⁵⁶. A Figura 13 mostra a estrutura dos diferentes tipos de carga.

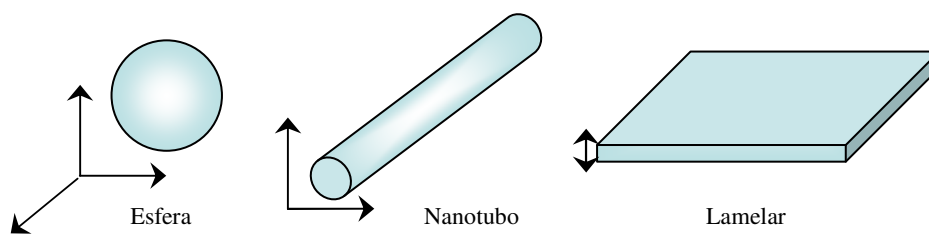


Figura 13: Os diferentes tipos de estruturas possíveis para uma nanocarga.

Quando se utiliza uma carga do tipo lamelar em associação a um polímero, podem-se obter três tipos de compósitos, dependendo da natureza dos componentes usados e do método de preparação: microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado⁵⁶. A Figura 14 mostra os tipos de compósitos obtidos e as diferenças na interação entre a carga e o polímero.

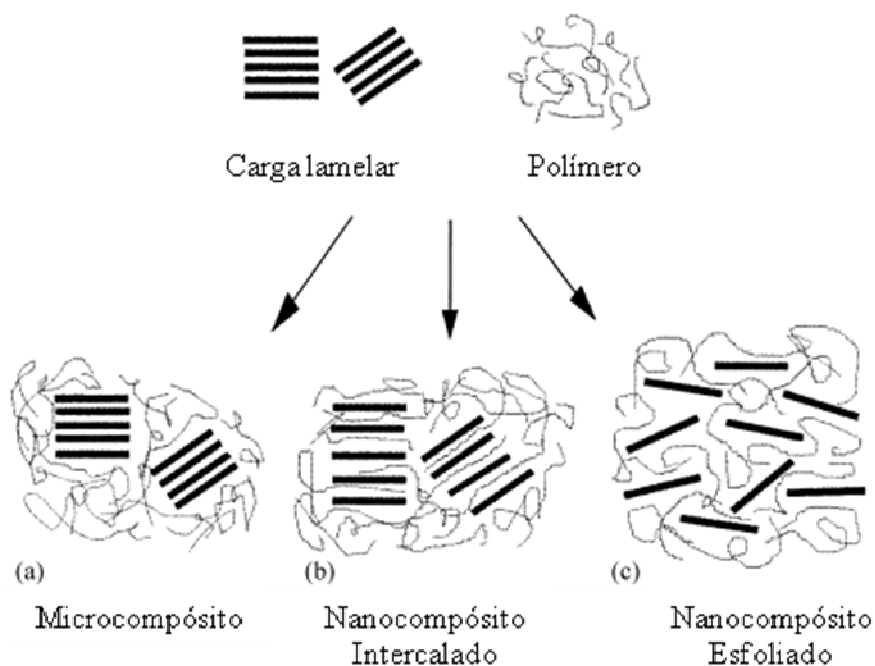


Figura 14: Morfologia os nanocompósitos⁵⁶.

Nos microcompósitos (Fig. 14-a), o polímero é incapaz de penetrar nas lâminas da carga, constituindo um composto formado por agregados de carga (ou seja, não há separação das lâminas da carga). Nesse caso, apenas a superfície externa da carga interage com a matriz polimérica^{56,57}. No nanocompósito intercalado (Fig. 14-b), as cadeias de polímero se interpõe entre as lâminas da carga, resultando em uma estrutura bem ordenada de múltiplas lâminas, construída com camadas alternadas de polímeros e carga. Quando a carga lamelar está completa e uniformemente dispersa e distribuída na matriz polimérica, o que se obtém é uma estrutura de nanocompósito esfoliada (Fig. 14-c)⁵⁶.

2.4.1 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos

A síntese de nanocompósitos poliméricos envolve a escolha de um método adequado de mistura para alcançar uma dispersão satisfatória das cargas nanométricas na matriz polimérica. A dispersão da carga é um passo crucial para a produção de nanocompósitos poliméricos, pois, quando bem dispersa, garante uma máxima área superficial reforçada, o que afeta as cadeias poliméricas vizinhas e, conseqüentemente, as propriedades de toda a matriz. Portanto, grandes esforços têm sido feitos para a obtenção de um sistema homogêneo e bem disperso.

Os três principais métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos são: intercalação em solução, intercalação por fusão e polimerização *in situ*.

Intercalação em solução

A intercalação em solução é baseada em um sistema de solvente em que o polímero ou pré-polímero é solubilizado e a carga é dispersa na solução resultante. As cadeias poliméricas começam a penetrar na carga. Após a completa mistura entre eles, o solvente é removido. Pode ser usado um não solvente, para que o polímero precipite, fazendo com que as cadeias poliméricas encapsulem a carga quando ocorre a precipitação e o composto precipitado possa ser extraído, seco e processado. Alternativamente, o solvente pode ser removido por evaporação. No entanto, quando se emprega a evaporação, pode ocorrer uma agregação da carga no compósito, o que é prejudicial às propriedades do mesmo. Quando o solvente é removido, a carga tende a se acomodar entre as cadeias poliméricas, formando assim o nanocompósito^{5,39,58}.

Devido à simplicidade do procedimento, espera-se que compósitos de grafite e/ou grafeno/polímero continuem a ser desenvolvidos utilizando esta metodologia. No entanto, deve-se ter cautela com esse procedimento porque tem sido relatado que solventes orgânicos comuns são fortemente adsorvidos nas galerias da grafite e também do óxido de grafite de maneira permanente⁵⁹.

Intercalação por fusão

Na intercalação por fusão não é necessário o uso de solvente e a carga é misturada com a matriz polimérica no estado fundido. O polímero é misturado mecanicamente com a carga em temperaturas elevadas usando métodos convencionais, como por exemplo, extrusão. As cadeias poliméricas são intercaladas ou esfoliadas para formar o nanocompósito. Este é um método comum para a preparação de nanocompósitos cuja matriz polimérica é um termoplástico. Apesar de ser considerado um método econômico, por não usar solvente, estudos sugerem que esse método não fornece o mesmo nível de dispersão da carga, como no método de intercalação em solução ou o método de polimerização *in situ*^{39,58}. Este grau de dispersão reduzido pode resultar em propriedades mecânicas mais pobres, bem como menor condutividade elétrica⁵⁹.

Polimerização in situ

O método de polimerização *in situ* para a produção de nanocompósitos poliméricos envolve a mistura da carga no monômero puro (ou monômeros múltiplos), ou uma solução de monômeros, seguida pela polimerização, na presença do sistema catalítico e da carga dispersa. Depois de decorrido o tempo de polimerização, o nanocompósito é precipitado em um solvente adequado, para posterior lavagem e secagem³⁹.

O monômero incha a carga, seguindo-se a polimerização, que promove a esfoliação na matriz polimérica. Além disso, a formação da cadeia polimérica na presença da carga confere fortes interações entre carga e fase polimérica⁵.

Este método de síntese de nanocompósitos muitas vezes é chamado de polimerização de intercalação, porque a cadeia polimérica se forma entre a carga e dessa maneira promove naturalmente a esfoliação. Por isso, a polimerização *in situ* tem sido usada para esfoliar GIC e grafite expandida e para promover a dispersão de pequenos empilhamentos de lâminas de grafeno na matriz polimérica. No entanto, ainda não se sabe se a polimerização ocorre na superfície do GIC ou entre as lâminas de grafeno. De qualquer modo, a polimerização *in situ* na presença de GIC tem sido relacionada com a esfoliação do GIC em pequenos empilhamentos de lâminas. Além do GIC, a polimerização *in situ* também tem sido utilizada para esfoliar a grafite expandida, embora a esfoliação em monolâminas de grafeno ainda não tenha sido relada³⁹.

2.4.2 Nanocompósitos de polietileno/grafite

Grafite é quimicamente similar aos nanotubos de carbono e estruturalmente análoga aos silicatos em camada⁶⁰, sendo por isso uma nanocarga potencial para uso em materiais poliméricos.

A grafite tem sido na matriz de polietileno ou polipropileno para formar compósitos ou nanocompósitos por intercalação por fusão^{30,61,62} e intercalação em solução^{63,64}. No entanto, a polimerização *in situ* só foi usada para obter compósitos^{65,66}.

Jérome⁶⁵ e colaboradores prepararam compósitos de polietileno/grafite (8-83% p/p de teor de grafite), utilizando polimerização *in situ* com um catalisador titanoceno com geometria restrita. A grafite não foi esfoliada e o compósito foi preparado por polimerização direta sobre a superfície em que o catalisador foi suportado. Eles realizaram uma série de experimentos usando grafite e grafite previamente tratada com MAO (metilaluminoxano). Os resultados mostraram que é possível fixar uma quantidade

relativamente alta de MAO na grafite, devido às interações entre o alumínio (MAO) do ácido de Lewis e a superfície de grafite, rica em elétrons. Os autores sugerem que as interações da grafite tratada com MAO e do complexo titanoceno seguem o mesmo mecanismo proposto para a polimerização de sistemas catalíticos suportados em sílica. No caso da grafite não tratada com MAO, observou-se que o aumento de grafite no compósito diminuiu significativamente a produção de polietileno, indicando que os grupos funcionais na superfície da grafite são venenos para o catalisador. Estes compósitos têm um alto teor de alumínio residual, que pode catalisar a degradação do polímero⁶⁷.

Em outro estudo, Jérôme⁵⁴ e colaboradores compararam as propriedades elétricas de compósitos de polietileno/grafite obtidos por polimerização *in situ* (com grafite tratada e não tratada com MAO) com compósitos obtidos por intercalação por fusão (com grafite não tratada). Eles verificaram que a resistividade elétrica dos compósitos não diminuiu com o aumento do teor de grafite. A explicação para isso é a interação de vários fatores, como tipo, forma, habilidade de estruturação e propriedades de superfície da carga, além das propriedades químicas e físicas da matriz polimérica. Além disso, nos compósitos cuja grafite não foi tratada é que se obteve a menor resistividade (resistividade dos compósitos: *in situ* com grafite não tratada < fusão < *in situ* com grafite tratada). Já para esse caso, os autores afirmam que a maior resistividade para os compósitos obtidos *in situ* com grafite tratada é consistente com a dispersão fina e homogênea e com a ausência de orientação preferencial. Já os outros dois tipos de compósitos apresentaram uma orientação preferencial (as lâminas em paralelo), o que diminuiu a resistividade. O compósito obtido por fusão mostrou agregados de grafite, mas orientados na mesma direção. Isso justifica a menor resistividade do compósito de fusão em relação ao compósito *in situ* obtido com grafite tratada.

Wong⁶⁸ e colaboradores prepararam compósitos de polietileno de alta densidade por intercalação por fusão usando dois tipos diferentes de grafite: grafite não tratada e grafite expandida. As propriedades elétricas e mecânicas dos compósitos foram avaliadas e comparadas. O composto com grafite expandida mostrou uma melhoria na condutividade elétrica e rigidez, em comparação com o PEAD original.

Algumas propriedades, tais como as propriedades mecânicas, dependem de uma boa dispersão da carga na matriz polimérica. Assim, muitos autores usaram um agente de acoplamento para obter uma boa dispersão da grafite em polietileno. Nanocompósitos de PEAD/grafite misturados em alta velocidade foram preparados por Wang e Chen⁶⁹ utilizando um surfactante, para prevenir a agregação da nanolâminas de grafite. Eles

obtiveram um aumento de 290% no alongamento na ruptura com 10% (p/p) de grafite modificada. Em um trabalho⁷⁰ recente foi usado um silano como agente de acoplamento, para obter nanocompósitos de PEBD/grafite em solução de tolueno. O reforço de grafeno resultou no aumento de até 27,0 e 92,8% na resistência à tração e módulo de Young dos nanocompósitos, respectivamente, em comparação com PEBD puro.

Por outro lado, algumas propriedades, tais como propriedades elétricas, são melhoradas quando a carga está mais aglomerada. Materiais compósitos de rede segregados apresentaram início de percolação mais baixo, quando comparados com os compósitos com cargas condutoras distribuídas aleatoriamente⁷¹. Um compósito de polietileno de ultra alta massa molar com grafite com uma estrutura de segregação foi fabricado usando uma dispersão de água/etanol e compressão a quente a 200 °C. Limites de percolação tão baixos quanto 0,07% vol. foram alcançados devido à formação de uma rede bidimensional condutora⁷².

2.5 COMENTÁRIOS FINAIS

Em suma, os estudos envolvendo grafeno estão voltados para a obtenção dessa carga em grande quantidade com um baixo custo. A principal opção para isso é a partir da grafite e do óxido de grafite. O óxido de grafite pode resultar em monolâminas de grafeno mais facilmente que a partir da grafite. Dessa maneira, o grafeno pode ser usado para a produção de materiais que necessitam uma grande quantidade de carga, como nanocompósitos poliméricos.

Em relação aos nanocompósitos poliméricos, o interesse está voltado para a obtenção de materiais que preservem ao máximo as propriedades do grafeno. Com isso, esses materiais aumentam a aplicabilidade do polímero de origem.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os solventes e as soluções, para as reações de polimerização, foram manuseados sob atmosfera inerte de argônio. As reações foram executadas seguindo a técnica padrão de Schlenk. Os solventes foram secos de acordo com os métodos descritos na literatura⁷³. A Tabela I relaciona os solventes e reagentes utilizados e suas características.

Tabela I: Solventes e reagentes utilizados.

Produto	Procedência	Grau de pureza	Método de Purificação
Ácido clorídrico	Merck	P.A.	Usado como recebido
Ácido nítrico	Nuclear	P.A.	Usado como recebido
Ácido sulfúrico	Mallinckok	P.A.	Usado como recebido
Argônio	White Martins	Grau analítico	Usado como recebido
Benzofenona	Aldrich	-	Usado como recebido
Clorato de potássio	Vetec	P.A.	Usado como recebido
Dicloro bis(ciclopentadienil)zircônio (IV)	Sigma-Aldrich	-	Usado como recebido
Etanol	Nuclear	P.A.	Usado como recebido
Etileno	White Martins	Grau polímero	Usado como recebido
Grafite em flocos	Nacional de Grafite Ltda.	99,6%	Usada como recebida
Grafite Micrograf HC11	Nacional de Grafite Ltda.	-	Usada como recebida
Metilaluminoxano (MAO)	Witco	Concentração 12,9% p/p Al em solução de tolueno	Usado como recebido
Sódio metálico	Merck	-	Usado como recebido
Tolueno	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com sódio e benzofenona

3.2 PREPARAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFENO (NG)

3.2.1 Preparação da Grafite Intercalada

Em um Erlenmeyer de 125 mL colocaram-se 10 g de grafite em flocos, a qual foi misturada com 120 mL de ácido sulfúrico e 30 mL de ácido nítrico concentrados, sendo utilizada uma proporção de 4:1 (v/v) respectivamente, em temperatura ambiente. A suspensão foi colocada sob agitação magnética, por um período de 24 horas. Após a agitação, a suspensão foi filtrada em funil de Büchner. Em seguida, a grafite intercalada foi lavada com água deionizada até atingir pH neutro. A grafite intercalada foi seca em uma estufa a vácuo a 100°C por um período de 3 horas, para remover o excesso de água^{74,75}.

3.2.2 Preparação da Grafite Expandida

Em um forno pré-aquecido (Fornos Jung, nº1583, Ano 1992, Modelo 3012) a temperatura de 1000°C, foi colocado um tubo de quartzo contendo uma pequena quantidade da grafite intercalada por um período de 30 segundos, obtendo-se partículas de grafite expandida com dimensões micrométricas.

3.2.3 Obtenção das Nanolâminas de Grafeno

Em um erlenmeyer de 125 mL foi feita uma suspensão com a grafite expandida e etanol 70% em quantidade suficiente para que a grafite ficasse completamente imersa no álcool. Essa suspensão foi colocada em um banho de ultrassom (Maxiclean 1450, Marca: Unique) por 8 h para a obtenção das nanolâminas de grafeno (NG). Após esse tempo a grafite foi lavada com água deionizada e seca sob vácuo a 110°C.

3.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIETILENO/NANOLÂMINAS DE GRAFENO

Para a preparação dos nanocompósitos foi utilizada a grafite Micrograf HC11, com a qual foi realizada apenas a etapa de obtenção das nanolâminas de grafeno (item 3.2.3).

Uma suspensão com as NG e 15% (p/p) de MAO em tolueno foi preparada e agitada durante 30 min.

As reações de polimerização foram realizadas em um reator PARR de 100 ml. Tolueno foi usado como solvente, MAO (metilaluminoxano) como cocatalisador (Al/Zr = 1000) e Cp_2ZrCl_2 (diclorobis(ciclopentadienil)zircônioIV) como catalisador (2 μmol). Esse catalisador foi usado por ser o catalisador metalloceno mais simples e com menor custo. Além disso, esse catalisador produz polietileno com bom rendimento.

As reações foram feitas a 70 °C, usando uma pressão de etileno de 2,8 bar durante 30 min. Tanto a temperatura (70°C) quanto a razão Al/Zr (1000) foram escolhidas após um estudo comprovar o melhor rendimento de polímero nessas condições. As NG, previamente tratadas com MAO, foram adicionadas no reator como carga, usando quantidades variáveis. A Fig. 15 ilustra um esquema do processo de polimerização.

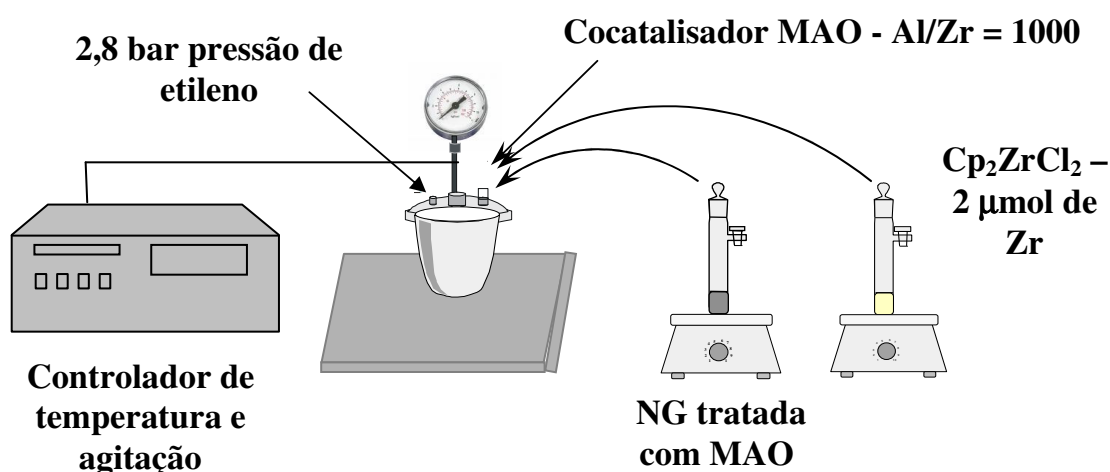


Figura 15: Esquema do processo de reação de polimerização.

As reações de polimerização foram realizadas em triplicata e com os valores de rendimento mais próximos foi realizada uma média, sendo descartados aqueles muito distantes (acima de 10% de diferença).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFENO

A maioria das análises de caracterização, tanto das NG, nanocompósitos e óxido de grafite, foi realizada em equipamentos disponíveis na UFRGS (IQ, IF, CME, LAMAT). Aquelas realizadas em outras instituições têm o local descrito no texto.

3.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku (DMAX 2200) equipado com um tubo de Cu e um monocromador secundário. O goniômetro usado foi Siemens D500 e o detector foi o cintilador (NaI e Tl). As amostras foram analisadas na forma de pó a temperatura ambiente. A distância interlamelar (d_{002}) entre as lâminas de grafeno foi calculada utilizando a Lei de Bragg, descrita a seguir:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

onde d é a distância interlamelar, λ é o comprimento de onda da radiação de Cu (0,154 nm) e θ é o ângulo de Bragg no do plano referente ao pico.

A dimensão do cristal (C) foi calculado pela equação de Scherrer, descrita a seguir:

$$C = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos\theta}$$

onde C é o tamanho do cristal, λ é o comprimento de onda da radiação de Cu (0,154 nm), β é a largura na meia altura em nanometro e θ é o ângulo de Bragg no do plano referente ao pico.

A largura na meia altura sofreu alguns artifícios matemáticos para se obter em nanometro, descrito a seguir:

$$\beta = \frac{\beta' \times 2 \times \pi}{360}$$

onde β é a largura na meia altura em nanometro e β' é a largura na meia altura em grau ($^\circ$).

3.4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A análise de microscopia de força atômica (MFA) foi feita em um microscópio Nanoscope IIIa®, operando no modo contato e usando *probes* de nitrato de sílica. O

tratamento das imagens foi realizado com o programa WS M 4.0 da Nanotec Eletronic S.L. As amostras de grafite foram analisadas como pastilhas fragmentadas.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com um microscópio Phillips, modelo XL30, operando a 20 kV. As amostras foram preparadas pela deposição do material em pó em um *stub* de alumínio e metalizadas com ouro. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da grafite foram obtidas usando um microscópio JEOL 2010 operando a 200 kV. As amostras foram suspensas em acetona e posteriormente colocadas em um banho de ultrassom por 15 min. Uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre de 300 mesh coberta com um filme de carbono amorfo.

3.4.5 Densidade das NG

A densidade ou massa específica das nanolâminas de grafeno foi medida com auxílio de um picnômetro, segundo a norma NBR 11.936. A temperatura padrão utilizada neste método foi de 30 °C. O líquido utilizado foi o álcool etílico, que possui uma massa específica de 0,810 g/mL. Para a determinação da densidade da amostra foram pesados aproximadamente 0,15 g do material, fracionando em três partes de cerca de 0,05 g. Para cada amostra foram feitas três medidas de densidade.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos de polietileno/grafite foram caracterizados por: difração de raios-X, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura e densidade nos mesmos equipamentos e condições que as nanolâminas de grafeno (já descritos anteriormente) na forma de pó. As demais caracterizações serão descritas a seguir.

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens dos nanocompósitos foram obtidas em um microscópio JEOL 1011 operando a 100 kV. As amostras foram suspensas em decalina a 160 °C. Uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre de 300 mesh coberta com um filme de carbono amorfo. Essas análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

3.5.2 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

A temperatura de fusão e a cristalinidade dos nanocompósitos foram medidas em um calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer, modelo DSC-4 com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e uma faixa de temperatura de 30 a 160°C. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes para eliminar a história térmica do material, mas apenas os resultados do segundo aquecimento foram considerados. As cristalinidades dos polímeros foram calculadas a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100$$

em que X_c representa o teor de cristalinidade, ΔH_f é o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_f° é o calor de fusão do polietileno completamente cristalino (64,5 cal/g ou 269,9 J/g)⁷⁶.

3.5.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de massas molares foram realizadas em um cromatógrafo da Waters modelo Alliance GPC 2000, equipado com um refratômetro diferencial e três colunas Styragel HT (HT3, HT5, HT6E) que foram previamente calibradas com padrões de poliestireno. Como solvente foi utilizado 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) a 135°C. As amostras dos nanocompósitos foram colocadas em um extrator soxhlet com decalina, sob refluxo por 8h na temperatura de 160 °C. A suspensão de decalina e polímero foi resfriada

até a temperatura ambiente e filtrada. O polímero foi lavado com etanol e depois com água deionizada e seco em estufa a vácuo durante 4h. Essas análises foram realizadas no Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas da Universidad de Chile y CIMAT, em Santiago – Chile.

3.6 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

3.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi determinada por análise termogravimétrica (TGA) com um analisador Universal V2.6D (TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras (de 10 a 15 mg) foram aquecidas de 25 a 800°C usando atmosfera inerte de N_2 .

3.6.2 Resistência Mecânica

Os testes de tensão para determinar a resistência à tensão e módulo foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 tipo V, utilizando uma máquina de teste universal modelo EMIC DL 10000 a uma velocidade de ensaio de $30\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ a temperatura ambiente. Os nanocompósitos foram injetados-moldados a 165°C com pressão de 250 bar durante 4s, em uma mini-injetora Haake, modelo miniJet.

3.6.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos foram obtidas usando um analisador DMA da TA Instrument modelo Q800. As amostras foram analisadas em modo único cantiliver a uma frequência de 1 Hz, um nível de deformação de 0,1 % na faixa de temperatura de -140 a 120°C . A taxa de aquecimento foi de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os testes foram realizados utilizando uma barra retangular com dimensões de $17 \times 13 \times 3\text{ mm}$. As dimensões de cada amostra foram medidas antes de cada análise.

3.6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de impedância foram obtidas com filmes dos nanocompósitos colocados entre dois eletrodos de aço inoxidável montados em um suporte de resina epóxi. A espessura dos filmes foi de 50 a 70 μm e a área foi de 1,5 cm^2 . Estes filmes foram preparados em um prensa Carver a 160°C, com uma força de 5 ton.cm durante 3 min. As medidas de impedância foram realizadas em um AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2 com uma faixa de frequência de 1 MHz a 100 mHz e a amplitude de voltagem sinusoidal foi 20 mV.

O tratamento dos dados de EIE foi feito por intermédio da análise do plano complexo (diagramas de Nyquist) para posterior aquisição de um circuito elétrico equivalente que corresponde a um ajuste satisfatório dos dados experimentais.

A impedância CPE é dada por:

$$Z_{CPE} = \left[Q(j\omega)^n \right]^{-1}$$

onde CPE representa um capacitor para $n = 1$, um resistor quando $n = 0$ e quando $n = 0,5$, o CPE está associado com um processo difusional; ω é a frequência angular, j é a raiz de menos um e $Q = CPE$. A combinação paralela de R_b e CPE_2 corresponde às propriedades da massa e os efeitos das relaxações elétricas, enquanto o CPE_1 representa a capacitância de dupla camada de uma superfície de eletrodos não homogênea⁷⁸. Assim, a condutividade elétrica do filme polimérico pode ser calculada pela equação que segue:

$$\delta = \frac{1}{R_b} \times \frac{d}{S}$$

onde δ é a condutividade elétrica, d é a espessura do filme, S é a área de contato dos eletrodos com o filme polimérico e R_b é a resistência em massa. A condutividade elétrica dos nanocompósitos PE/NG foi determinada a partir dos valores ajustados de R_b .

O limite de percolação foi obtido através do programa de estatística SPSS por análise de regressão não linear.

3.7 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE

A síntese do óxido de grafite segue o protocolo de Staudenmaier e a grafite de partida para esta síntese foi constituída pelas nanolâminas de grafeno (NG), obtidas a partir da grafite Micrograf HC11. A rota de preparação do óxido de grafite está ilustrada na Figura 16.

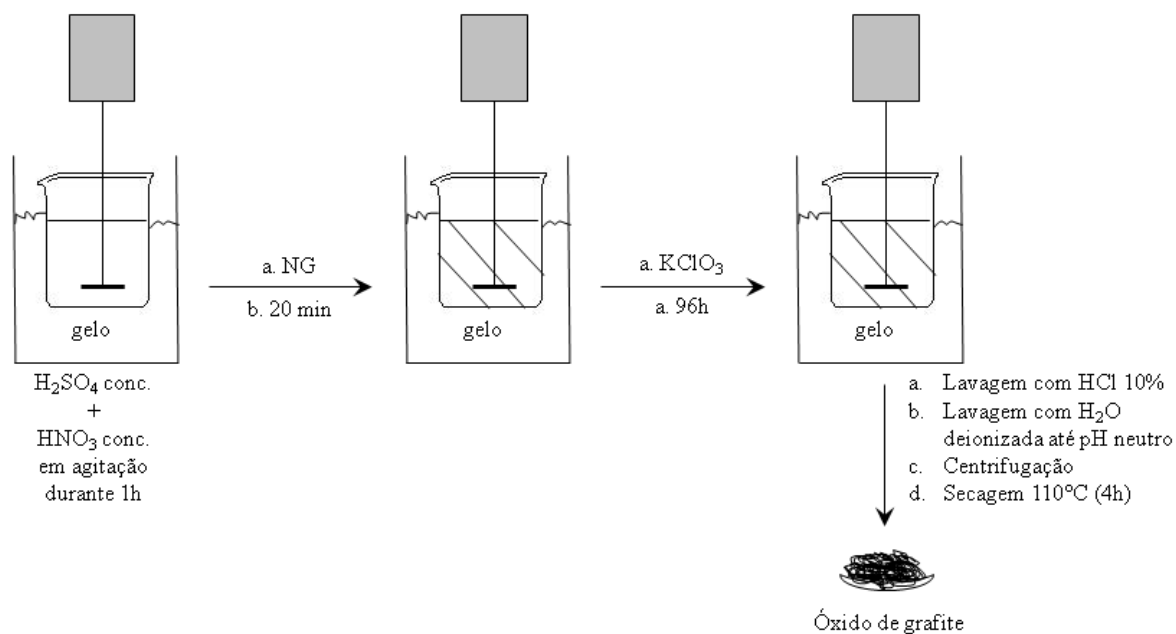


Figura 16: Esquema de preparação do óxido de grafite, seguindo o protocolo de Staudenmaier.

Em um béquer foram adicionados 48 mL de ácido sulfúrico concentrado e 27 mL de ácido nítrico concentrado e foram deixados em agitação mecânica e banho de gelo durante 1h. Após esse período foram adicionadas 3 g de NG e depois de 20 min foi adicionado 33 g de clorato de potássio aos poucos, mantendo a agitação mecânica e o banho de gelo. A adição de clorato de potássio não foi tão violenta quanto se esperava, apesar de desprender vapores verdes. O banho de gelo foi suficiente para manter a temperatura por volta de $10^\circ C$. Essa reação permaneceu por 96h sob agitação mecânica. Passado esse tempo, o óxido de grafite foi lavado com ácido clorídrico 10%. A lavagem seguiu com água deionizada até pH neutro e então o óxido foi centrifugado e seco a $110^\circ C$.

3.7.1 Redução do óxido de grafite por tratamento térmico

O óxido de grafite foi separado em três amostras e colocado no forno por 30 s em diferentes temperaturas: 600, 700 e 1000°C. A amostra reduzida a 1000 °C foi colocada em um banho de ultrassom por 8h, em uma suspensão de etanol 70%. As amostras foram lavadas, filtradas e secas sob vácuo.

3.8 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE

As amostras de óxido de grafite foram caracterizadas por difração de raios-X no mesmo equipamento e condições que as nanolâminas de grafite (já descritos anteriormente). As caracterizações diferentes serão descritas a seguir.

3.8.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As amostras foram analisadas na temperatura ambiente em um espectrofotômetro Varian FTIR (640-IR), acumulando 32 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram preparadas como pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. A diluição de cerca de 1% foi realizada com KBr.

3.8.2 Análise Elementar (CHN)

As frações de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras de óxido de grafite foram realizadas em triplicatas em um analisador Perkin-Elmer MCHNSO/2400. A massa de amostra utilizada em cada análise foi de aproximadamente 2 mg.

3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura-Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV-EDX)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com um microscópio Phillips, modelo XL30, operando a 20 kV. As amostras foram preparadas pela deposição do material em um *stub* de alumínio e metalizadas com ouro. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS.

3.8.4 Microscopia Eletrônica de Trasmisão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de óxido de grafite foram obtidas usando um microscópio JEM1200 EXII operando a 100 kV. As amostras foram suspensas em acetona e posteriormente colocadas em um banho de ultrassom por 15 min. Uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre de 300 mesh coberta com um filme de carbono amorfo.

3.8.5 Espectroscopia Raman (FT-Raman)

As análises de Raman foram realizadas na temperatura ambiente em um Microscópio Olympus acoplado a um espectrômetro Jobin Yvon IH320 e detector do tipo CCD (charged coupled device) refrigerado a nitrogênio líquido. A fonte de excitação foi laser HeNe (632,8 nm) e o tempo de aquisição das medidas foi de 20s.

3.8.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos óxidos de grafite foi determinada por análise termogravimétrica (TGA) com um analisador Universal V2.6D (TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. As amostras (de 10 a 15 mg) foram aquecidas de 25 a 800°C usando atmosfera inerte de N₂.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFENO

A Figura 17 mostra um diagrama que relaciona a modificação da estrutura da grafite, desde os flocos de grafite até a obtenção das nanolâminas de grafeno (NG), após os diferentes tratamentos químicos e físicos aplicados. O esquema relaciona as imagens de MEV obtidas em cada etapa do processo com a estrutura cristalina da grafite. A Fig. 17-a apresenta a imagem de um floco de grafite, mostrando que no floco as lâminas estão muito fechadas, parecendo até uma única camada.

Quando o floco é tratado quimicamente com H_2SO_4/HNO_3 , produz-se um composto de grafite intercalado, podendo ser observado que o floco é formado por várias camadas (Fig. 17-b). O agente intercalante que é inserido entre as camadas da grafite causa uma pequena separação entre elas. O tratamento químico também causa a formação de grupos polares, devido à oxidação das ligações duplas das lâminas de grafeno.

A intercalação da grafite é muito importante no processo de preparação das NG porque isso está diretamente relacionado com a expansão da grafite. Os agentes intercalantes se decompõem quando a grafite é aquecida em alta temperatura, o que resulta em uma grande separação de suas lâminas. Como pode ser visto na Fig. 17-c, a grafite expandida é formada basicamente de camadas paralelas com poros de diferentes tamanhos. A aparência da grafite expandida lembra a forma de uma lagarta, com as lâminas mais afastadas e dispostas irregularmente. A grafite com dimensões nanométricas foi obtida após a exposição da grafite expandida em um banho de ultrassom por 8 h (Fig. 17-d). As fracas ligações entre os grafenos são quebradas pela energia vibracional ultrasônica, separando as camadas para a obtenção de lâminas com espessura nanométrica. Este diagrama também mostra que o tratamento químico e térmico não destrói a estrutura das lâminas de grafeno, mas auxilia na separação delas.

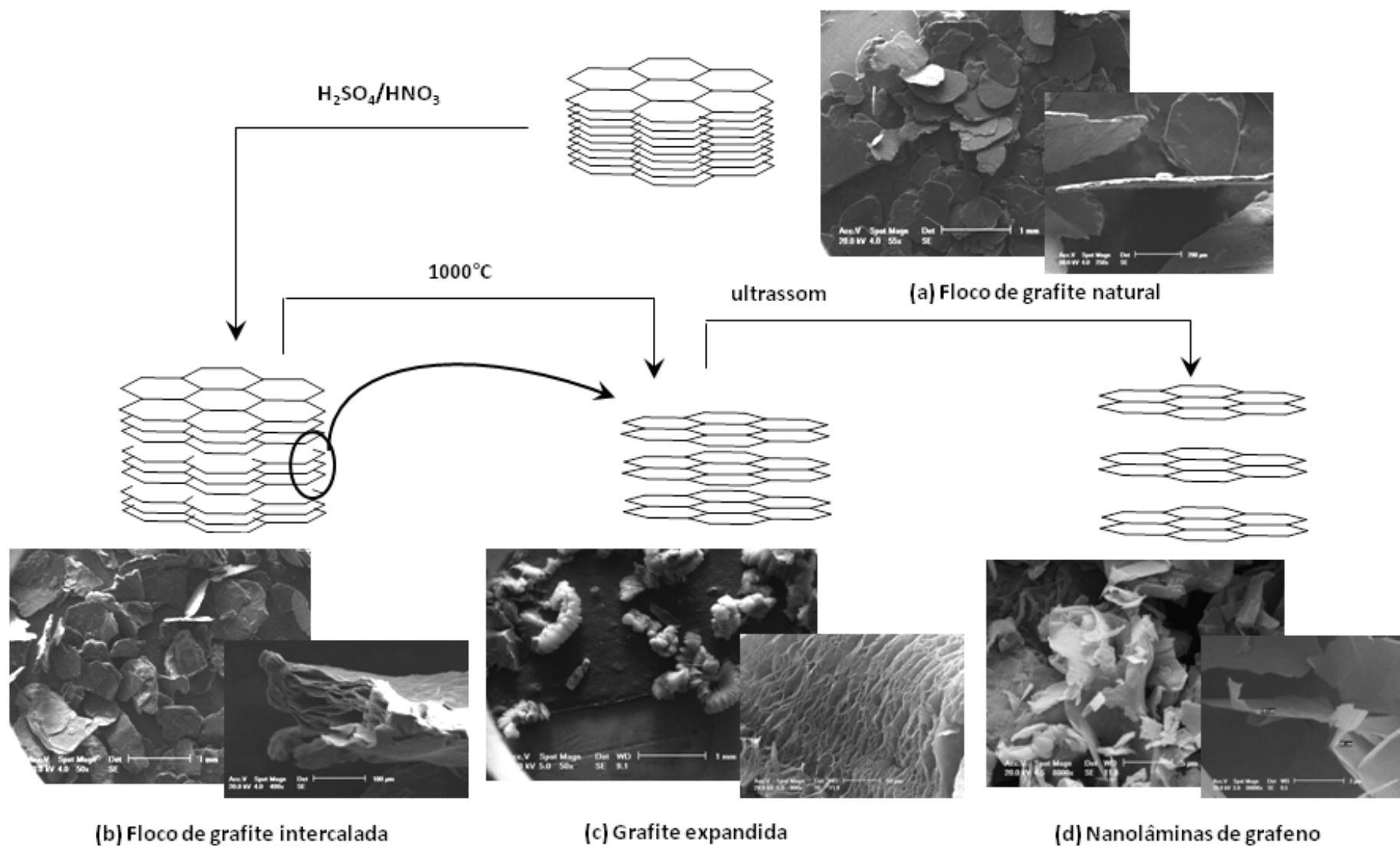


Figura 17: Esquema da modificação da estrutura da grafite após os diferentes tratamentos.

As estruturas do cristal dos flocos de grafite e das NG foram investigadas por DRX. A Figura 18 mostra o pico (002) nas duas amostras de grafite, que representa o plano c-axial, perpendicular aos planos hexagonais da grafite.

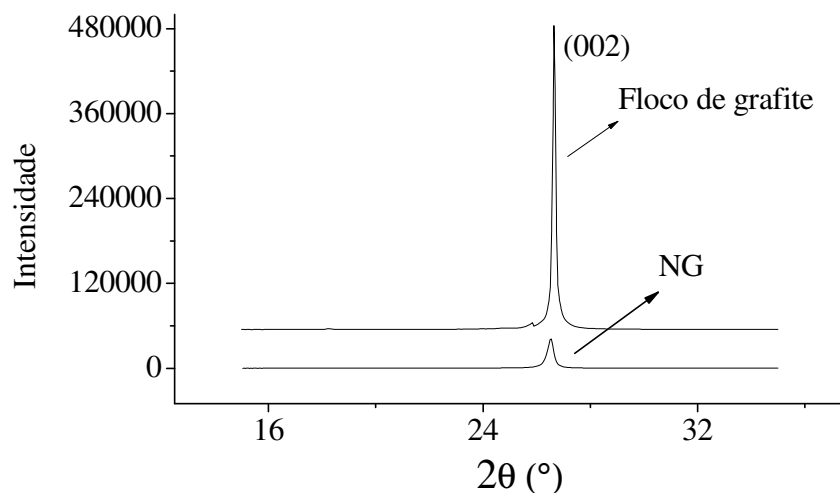


Figura 18: DRX: (a) Floco de grafite ($2\theta = 26,67^\circ$), (b) NG ($2\theta = 26,52^\circ$).

O difratograma (Fig. 18) confirma que os tratamentos não destroem a estrutura lamelar da grafite, como mostrado nas imagens de MEV. Além disso, a comparação entre os dois difratogramas (obtidos para massas iguais das amostras) mostra uma diminuição na intensidade do pico da NG, um alargamento e um deslocamento do pico para ângulos menores. Os dois primeiros efeitos (diminuição na intensidade e alargamento do pico da NG) indicam uma menor organização da NG, comparada com o floco de grafite. Este comportamento é resultado de defeitos no cristal e podem ser causados pela distorção da orientação das lâminas de grafeno. Algumas lâminas de grafeno ainda existem como agregados, não houve total esfoliação.

A distância interlamelar (d_{002}) entre as lâminas de grafeno e o tamanho do cristal (C) foram estimados usando a Lei de Bragg e a Equação de Scherrer, respectivamente, para as duas amostras de grafite. Estes parâmetros estão listados na Tabela II, bem como a largura na meia altura (β) de cada amostra.

O fator β está relacionado com a cristalinidade da amostra. No caso de grafite, pode-se relacionar esse fator com o fato das lâminas estarem empilhadas de forma organizada ou não. Em outras palavras, os hexágonos que compõem uma lâmina de grafeno podem não coincidir com os hexágonos que compõem a lâmina de grafeno

adjacente e assim por diante. Dessa maneira o empilhamento no cristal de grafite não está necessariamente organizado.

Tabela II: Parâmetros de dados de DRX do floco de grafite e da NG.

Amostra	2θ (°)	d002 (nm)	C (nm)	β (nm)
Floco de grafite	26,67	0,333	58,38	0,00244
NG	26,52	0,336	28,15	0,00506

De acordo com a Tab. II os tratamentos químico, térmico e físico aumentaram levemente a distância interlamelar da grafite, que é a distância entre as lâminas de grafeno. Verificando os valores de β , constata-se que esse fator dobra, ao mesmo tempo em que C diminui à metade, pois são inversamente proporcionais. Nesse caso, a diminuição no tamanho do cristal reflete a desorganização das NG, não a diminuição do número de lâminas empilhadas.

A dimensão nanométrica das NG foi confirmada pela análise de AFM, conforme mostra a Figura 19. As Fig. 19-A e 19-C mostram que as NG mantêm sua morfologia lamelar.

No gráfico da Fig. 19-B pode-se ver a distância interlamelar de um agregado de lâminas, que é da ordem de 49 nm. Já o gráfico da Fig. 19-D mostra a espessura de uma camada composta por algumas lâminas, da ordem de 22 nm. Além disso, com auxílio desses gráficos é possível verificar que existem agregados de lâminas de diferentes espessuras e que a distância entre elas também é variável.

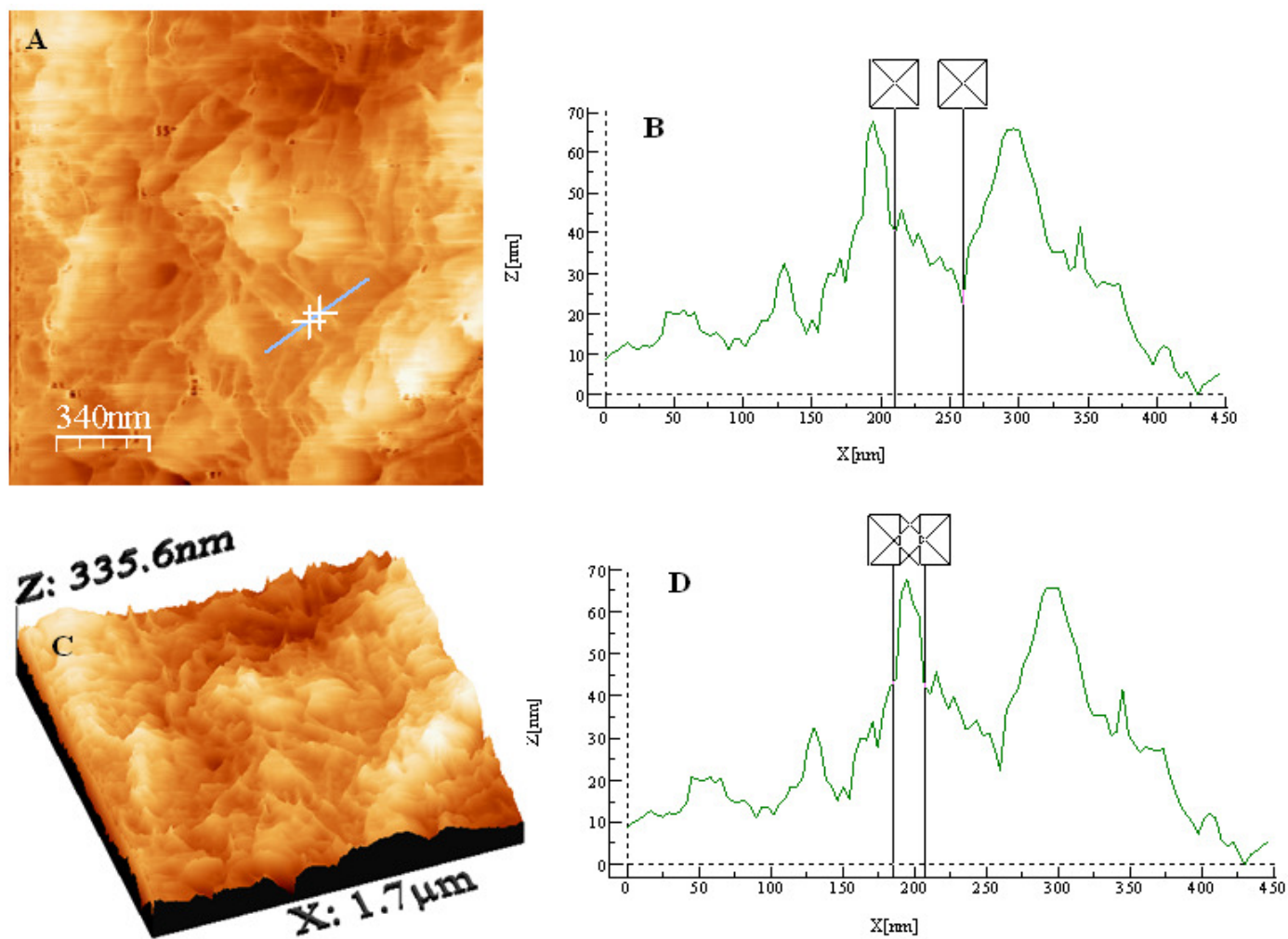


Figura 19: AFM das NG: A- micrografia de AFM das NG no plano; B- distância interlamelar; C- micrografia das NG em profundidade e D- espessura de uma lamela.

A Figura 20 mostra as microscopias de MET de alta resolução das NG. Na Fig. 20-a, as linhas paralelas podem ser observadas como sendo as seções transversais das camadas de grafite, e as setas brancas indicam que essa camada possui mais de 10 lâminas de grafeno. A distância entre estas lâminas na Fig. 20-a é menor que 0,34 nm, o que é confirmado pelos dados de DRX. Além disso, a distribuição uniforme das NG confirma que a estrutura lamelar da grafite fica retida, mesmo após a expansão em alta temperatura, como também foi mostrado por Zheng⁶⁶.

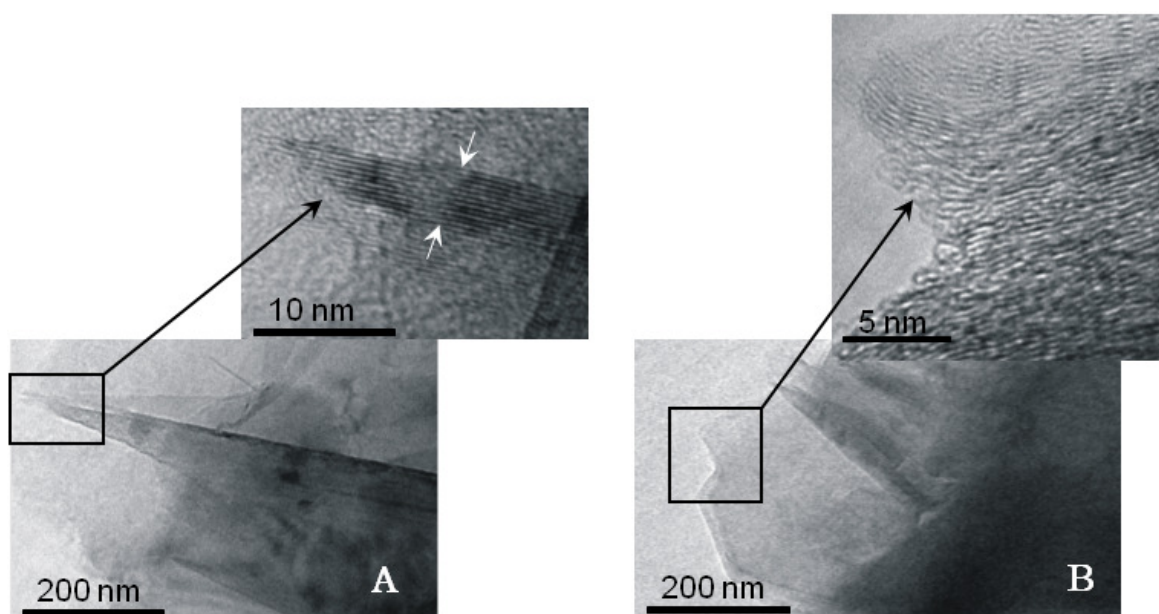


Figura 20: Micrografias de MET das NG: (a) distribuição uniforme das nanolâminas e (b) distribuição desordenada das nanolâminas.

A Fig. 20-b mostra outra seção transversal do cristal de grafite. Nesta imagem pode ser observado que as lâminas de grafeno estão quebradas e distorcidas e com poros de tamanho nanométrico entre elas. Isto é uma indicação da esfoliação da grafite, explicado pelo fato de que, quando as moléculas intercalantes se decompõem, elas gaseificam e fluem através das camadas de grafeno, produzindo os nanoporos²⁷.

A Figura 21 mostra um histograma da distância entre as lâminas de grafeno nas NG obtidas usando a imagem de MET da Fig. 20-b no programa UTHSCSA Image Tool versão 3.00. Nesse programa é possível medir a distância entre as lâminas de forma mais precisa. Essas medidas indicaram que a distância entre as lâminas desse cristal varia de 0,22 a 0,42 nm, com a maioria situada entre 0,34 e 0,38 nm.

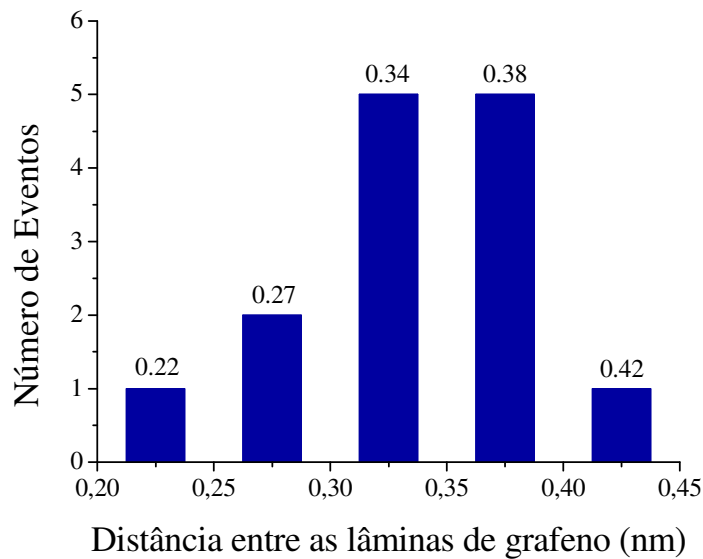


Figura 21: Histograma da distância entre as lâminas de grafeno da NG.

Correlacionando as técnicas de DRX, AFM e MET, pode-se estimar a distância entre as lâminas de grafeno. Na análise de AFM não foi possível verificar a distância entre as lâminas, apenas a distância de um agregado de lâminas. Mas como também não se sabe quantas lâminas havia nesse agregado, não foi possível calcular a distância existente entre elas. Por outro lado, nas análises de DRX e MET foi possível calcular essa distância e os resultados foram congruentes. Enquanto a medida por DRX apresentou o valor de 0,336 nm, as análises de MET mostraram que a maioria das lâminas ficaram separadas por 0,34 a 0,38 nm.

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

As NG foram impregnadas com o cocatalisador MAO, para prevenir que o catalisador metalloceno fosse desativado pelos grupos funcionais presentes na superfície da grafite, que podem ter permanecido após o tratamento químico da grafite durante o processo de intercalação. Além disso, a presença de alguns grupos funcionais contendo oxigênio é importante para auxiliar as interações químicas e físicas entre a grafite e o cocatalisador. O objetivo da polimerização *in situ* é que o polímero cresça entre as lâminas de grafeno, auxiliando a separá-las favorecendo uma dispersão homogênea da grafite na rede polimérica. Essa é uma vantagem que se espera em relação ao método de produção de

nanocompósitos de polietileno por fusão da matriz polimérica, no qual as nanopartículas não podem ser rompidas sob forças de cisalhamento.

A Tabela III mostra os percentuais de grafite nos nanocompósitos calculados por dois métodos: usando o rendimento de nanocompósito e a massa de grafite colocada no reator [(2) na Tab. III] e usando o percentual de resíduo obtido pelo TGA [(3) na Tab. III]. A diferença entre estes dois valores (2-3) reflete a heterogeneidade da composição dos nanocompósitos^{54,65}. Os resultados mostram que apenas a amostra com 2.8% (p/p) de grafite apresenta uma larga diferença entre a quantidade de grafite calculada pelos dois métodos, mostrando alguma heterogeneidade, mas ainda pequena em relação à encontrada por Jérôme (5,8)^{54,65}.

Tabela III: Quantidade de grafite nos nanocompósitos e atividade catalítica.

Massa de NG (g)	Rendimento de polímero (g)	(1) ^a (%)	(2) ^b (%)	(3) ^c (%)	(2-3)	Atividade Catalítica ^d
0	4,9	1,8 ^e	-	-	-	1750
0,05	4,1	3,4	1,2	1,4	-0,2	1464
0,10	3,6	8,6	2,8	6,6	-3,8	1285
0,26	4,6	7,4	5,6	5,4	0,2	1642
0,59	4,1	19,8	14,3	15,3	-1,0	1464

^a Resíduo de TGA.

^b Percentual de NG calculado em relação ao rendimento de polímero.

^c Percentual de NG calculado em relação ao resíduo de TGA.

^d (KgPE/molZr.h.bar).

^e O resíduo no polietileno puro é devido aos óxidos de Al provenientes do cocatalisador. Este valor foi subtraído do resíduo dos nanocompósitos para obter a quantidade real de NG.

A atividade catalítica dos nanocompósitos foi um pouco menor do que do polietileno puro, mas não mostrou uma tendência consistente de queda com o aumento da quantidade de grafite. Não houve uma diferença significativa na atividade catalítica e isso indica que as NG, quando tratadas, não desativam o catalisador significativamente.

Os dados provenientes da análise de DSC estão listados na Tabela IV. Por esses dados é possível verificar que a temperatura de fusão dos nanocompósitos é comparável

com a do polietileno puro. A temperatura de cristalização dos nanocompósitos não mostrou uma mudança significativa

Tabela IV: Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c).

Amostra	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
PE puro	132 ± 1	117 ± 2	74 ± 1
PE 1,2%NG	132 ± 1	118 ± 1	72 ± 1
PE 2,8%NG	131 ± 2	118 ± 1	73 ± 1
PE 5,6%NG	132 ± 1	119 ± 1	84 ± 1
PE 14,3%NG	131 ± 2	118 ± 1	59 ± 1

O grau de cristalinidade (corrigido para a quantidade de grafite) não diminuiu significativamente para as quantidades de 1,2 e 2,8% (p/p) de grafite, comparado com o polietileno puro, mas no nanocompósito com 5,6% (p/p) de grafite, a cristalinidade é significativamente maior. Este comportamento mostra que quando as NG existem em pequenas quantidades, elas diminuem a organização da cadeia polimérica, aumentando a parte amorfa do polietileno. O aumento da temperatura de cristalização do polietileno na presença de grafite tem uma importância tecnológica, porque isso resulta em um menor ciclo de processamento, aumentando a taxa de produção². Porém, quando a quantidade de grafite é muito alta (14,3% p/p), a cristalinidade é mais baixa do que do polietileno puro, provavelmente porque a presença, em grande quantidade de grafite, limita muito a mobilidade das cadeias poliméricas, dificultando sua organização.

O polietileno puro e os nanocompósitos apresentaram massa molar média similar, de aproximadamente 55000 g/mol e índice de polidispersão de aproximadamente 3,0. Na Figura 22 é possível ver as distribuições de massa molar para o polietileno puro e para o nanocompósito PE/1,2%NG.

De acordo com as distribuições de massa molar, o polietileno puro (Fig. 22-A) apresentou uma polidispersão um pouco mais larga do que a usual ($M_w/M_n \approx 3$). Os polímeros obtidos por catalisadores metalocênicos normalmente apresentam polidispersão estreita ($M_w/M_n \leq 2$). Essa polidispersão mais alargada pode ser resultado de uma oscilação na temperatura do reator durante o processo de polimerização ou do aumento da viscosidade. Já o nanocompósito PE/1,2%NG (Fig. 22-B) apresentou um ombro bem

acentuado, indicando que há uma heterogeneidade do tamanho das cadeias poliméricas, também indicada pela polidispersão larga ($M_w/M_n \approx 4,6$). Mas esses valores de massa molar média e polidispersão para o nanocompósito são resultados do tratamento térmico realizado durante a extração Soxhlet. Esse procedimento foi necessário para extrair a grafite antes de passar o polímero pelas colunas de GPC. Esse tratamento térmico também pode gerar radicais livres que se enxertam com outras cadeias resultando em cadeias poliméricas maiores, como visto no valor de M_z .

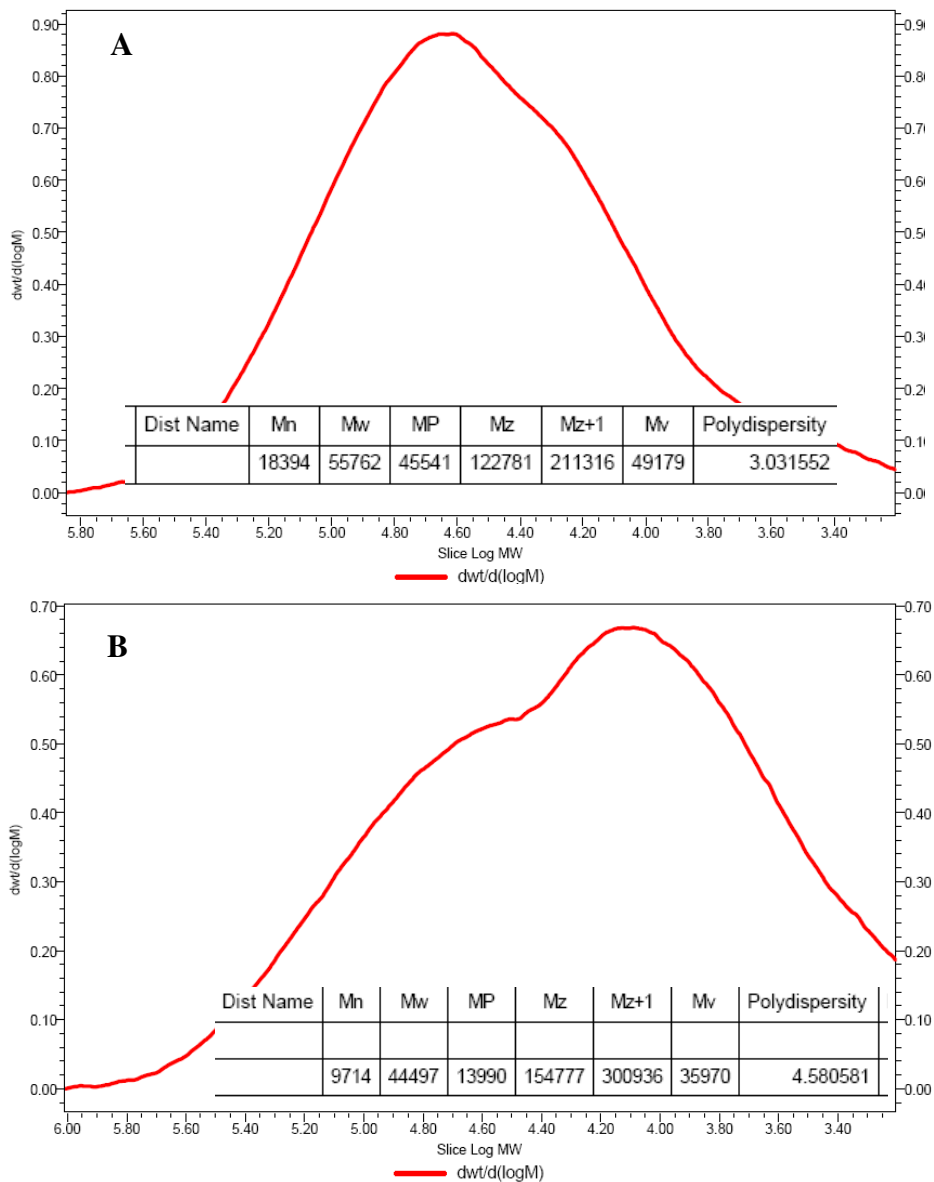


Figura 22: Curvas de distribuição de massa molar determinadas por GPC: A) polietileno puro; B) nanocompósitos PE/1,2% NG.

A Figura 23 mostra os difratogramas do polietileno puro, dos nanocompósitos com 1,2 e 5,6% (p/p) grafite e das NG. O polietileno possui dois picos típicos a 21,44 e 23,99°, correspondentes aos planos (110) e (200)⁷⁹, respectivamente, que também podem ser vistos nos difratogramas dos nanocompósitos. A difração a 26,52° corresponde ao plano (002) das NG. Nos nanocompósitos com 1,2 e 5,6% de NG este pico tem uma intensidade muito pequena devido ao pequeno percentual de grafite, comparado à quantidade de polímero. A existência do plano (002) nos nanocompósitos indica que há um empilhamento de lâminas de grafeno separados, no caso do nanocompósito com 1,2% (p/p) de grafite, pela mesma distância apresentada nas NG. Nos nanocompósitos com 5,6% (p/p) de grafite, esta distância é maior e o tamanho do cristal menor, indicando nanolâminas com um número menor de camadas de grafeno, confirmando a melhor esfoliação da grafite.

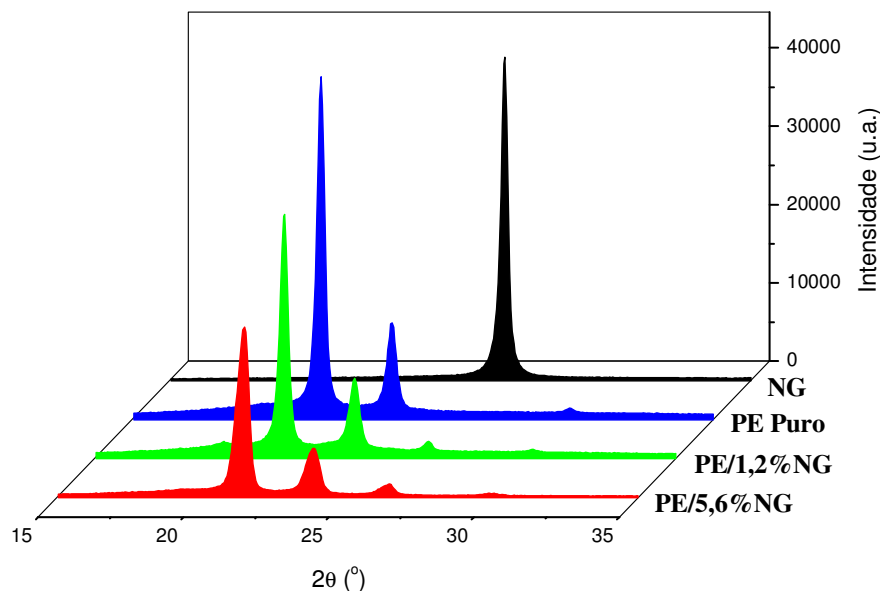


Figura 23: Difratogramas de Raios-X das NG, do polietileno puro e dos nanocompósitos PE/1,2%NG e PE/5,6%NG.

De acordo com os dados na Tabela V, pode ser concluído que o polímero cresce entre as NG, auxiliando a aumentar a separação entre os grafenos, como é mostrado pela variação da distância interlamelar (d_{002}), mesmo que seja um aumento pequeno. O tamanho do cristal diminuiu e o crescimento de polímero entre as lâminas de grafeno aumentou a desorganização das mesmas, o que é confirmado pelo aumento da largura na meia altura.

Estes resultados confirmam que a síntese de nanocompósitos usando a polimerização *in situ* auxilia na dispersão da carga na matriz polimérica.

Tabela V: Parâmetros de DRX dos nanocompósitos com 1,2 e 5,6% (p/p) de NG.

Amostra	2θ (°)	d_{002} (nm)	C (nm)	β (nm)
PE/1,2%NG	26,53	0,336	24,77	0,00575
PE/5,6%NG	26,42	0,338	14,58	0,00977

Os dados de DRX dos nanocompósitos e do polietileno puro também foram utilizados para avaliar a organização das cadeias poliméricas do polietileno, como pode ser visto na Tabela VI. Nessa tabela são apresentados os parâmetros de DRX referentes aos picos de difração dos planos (110) e (200) do polietileno.

Tabela VI: Parâmetros dos picos de difração dos planos (110) e (200) do polietileno.

Amostra	$2\theta_{110}$ (°)	β_{110} (nm)	C_{110} (nm)	$2\theta_{200}$ (°)	β_{200} (nm)	C_{200} (nm)
PE puro	21,49	0,00477	31,72	23,93	0,00542	27,85
PE/1,2%NG	21,52	0,00506	29,84	23,94	0,00574	26,34
PE/5,6%NG	21,39	0,00727	20,76	23,94	0,00565	26,73

Como pode ser visto na Tabela VI, não há uma diferença muito acentuada entre os dados de XRD do polietileno puro e dos nanocompósitos em relação ao plano (200). Isso indica que as NG não influenciam a organização das cadeias poliméricas por esse plano. Por outro lado, o plano (110) sofre uma forte influência das NG, já que há uma mudança gradativa nos dados referentes a esse plano. O aumento do percentual de NG aumenta a desordem das cadeias, pois a largura na meia altura também aumenta (β). Como consequência disso o tamanho do cristal diminui. Essa desordem nas cadeias está relacionada com a cristalinidade da amostra. Sabe-se que quanto mais largo o pico de difração menos cristalina é a amostra.

As imagens de AFM na Figura 24-a do polietileno puro mostra uma morfologia irregular e um tamanho de partícula (Fig. 24-b) de 5 μm . A imagem do nanocompósito com 5,6% (p/p) de NG (Fig. 24-c) mostra uma morfologia resultante da mistura do polietileno puro com a grafite. Enquanto o polietileno puro apresenta uma morfologia irregular com cristais aglomerados, tendendo a globos, as NG apresentam uma morfologia lamelar. Isso é o que se vê na micrografia de AFM do nanocompósito: uma morfologia irregular com domínios lamelares, devido à dispersão da grafite na matriz polimérica. O nanocompósito apresenta domínios de partículas nanométricas na ordem de 68 nm (Fig.24-d), provenientes das NG.

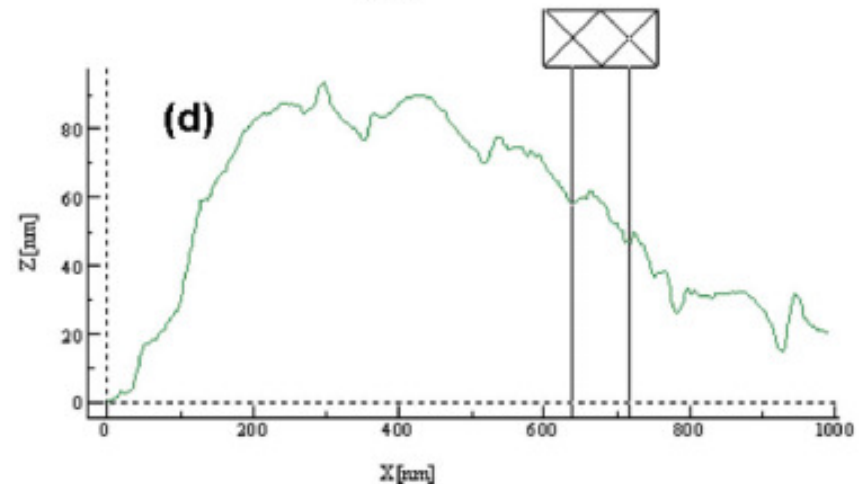
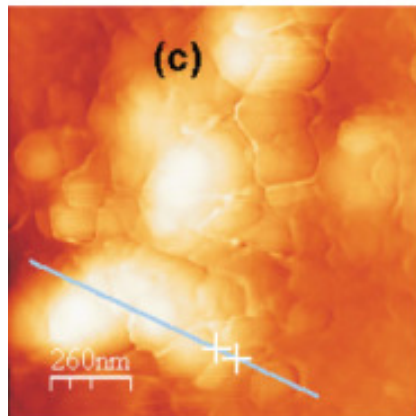
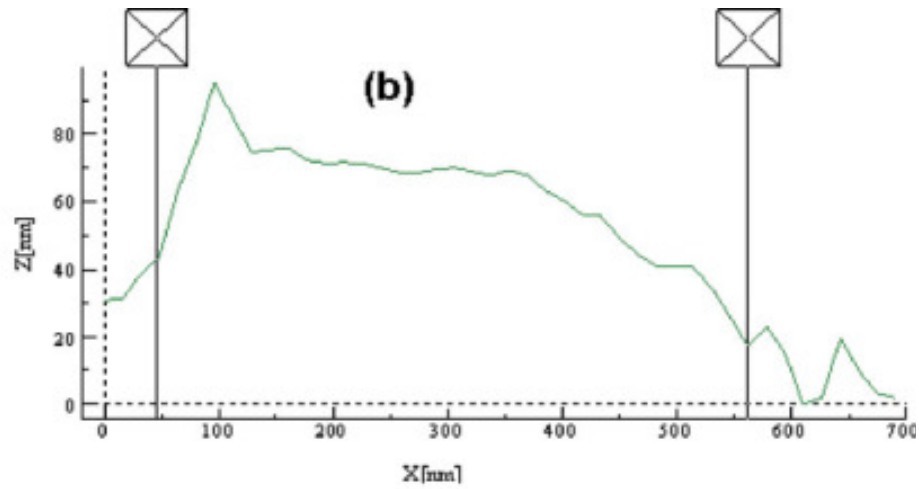
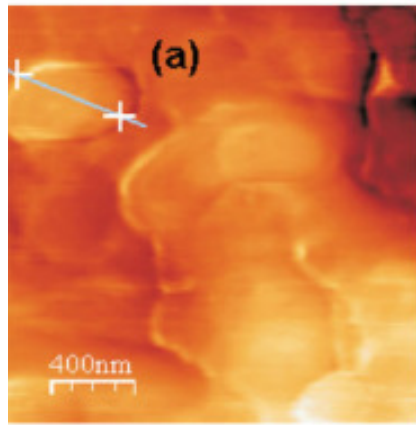


Figura 24: Micrografias de AFM: a) polietileno puro, b) tamanho de partícula do polietileno puro, c) PE/5,6%NG e d) tamanho de partícula do nanocompósito.

A Figura 25 mostra as imagens de MEV do polietileno puro e dos nanocompósitos com 1,2, 2,8 e 5,6% (p/p) de teor de NG.

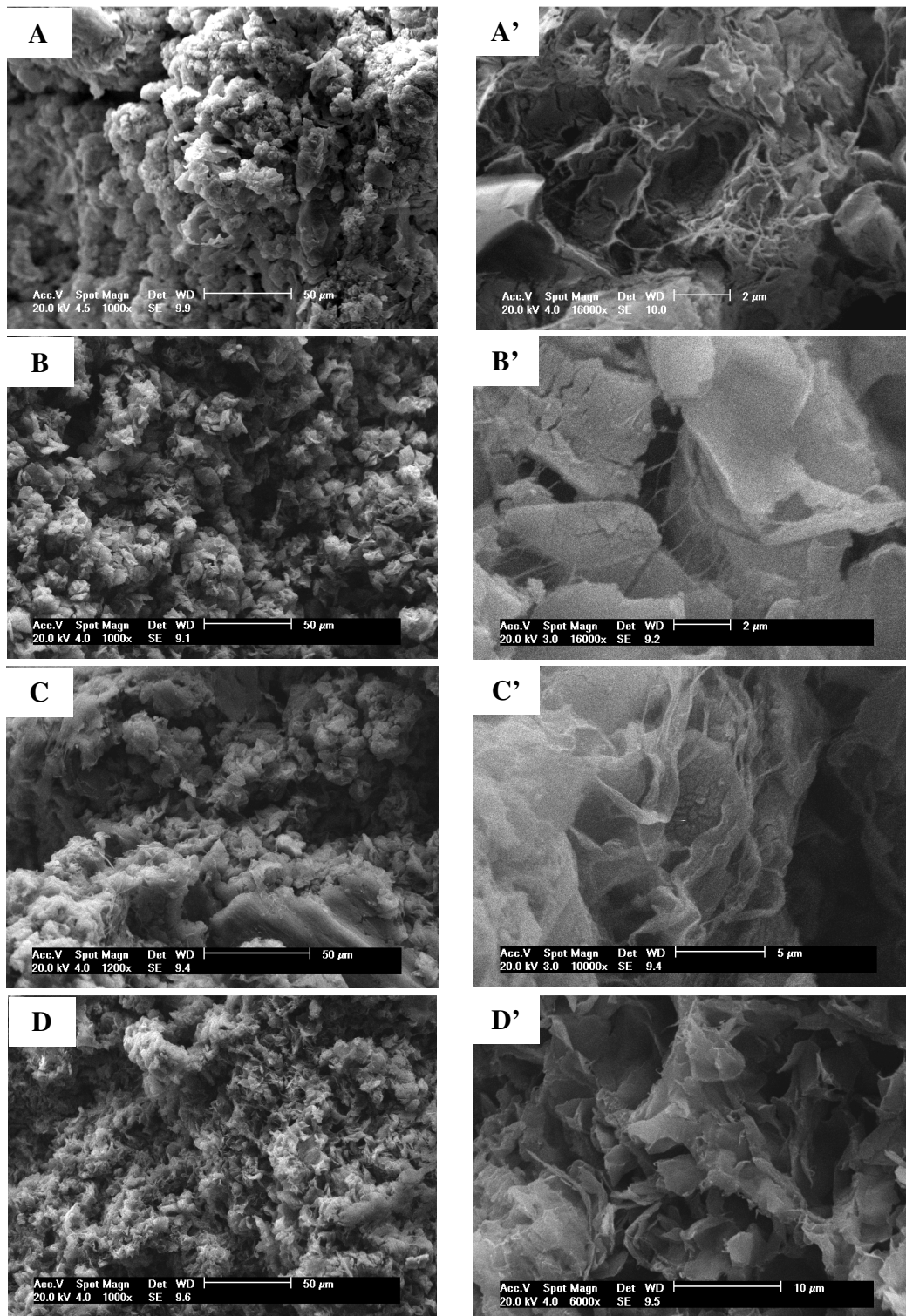


Figura 25: Imagens de MEV – A e A' polietileno puro; B e B' PE/1,2% NG; C e C' PE/2,8% NG; D e D' PE/5,6% NG.

O polietileno puro (Fig.25-A) apresenta uma morfologia irregular, mas com distribuição homogênea e compacta. Quando se utiliza uma magnificação maior (Fig. 25-A') vê-se que houve a formação de uma rede de fibras curtas. A incorporação de 1,2% (p/p) das NG na matriz polimérica não modifica muito a morfologia (Fig. 25-B) quando comparada com o polietileno puro, mas já é possível verificar uma distribuição de lamelas no polímero. Em uma magnificação maior (Fig. 25-B') pode-se ver pequenas fibras unindo lamelas que podem ser das NG. À medida que aumenta a quantidade das NG (Figs. 25-C e 25-D) na matriz polimérica, aumenta a distribuição de lamelas pela matriz, confirmando a incorporação das cadeias poliméricas entre as camadas das NG. As imagens com magnificações maiores (Figs. 25-C' e 25-D') comprovam o aumento de lamelas na rede polimérica.

A Figura 26 mostra as micrografias de MET dos nanocompósitos de polietileno/grafeno. Nestas imagens a grafite pode ser visto de perfil (linhas pretas) e também disperso em mais de uma direção. Além disso, as lâminas de grafeno podem ser vistas de cima (linhas pretas deformadas) e o polietileno entre as NG (domínios brancos)⁸⁰. Todas as imagens mostram uma sobreposição das NG (vista de cima) com aglomeração de cristais nano e intercalado e grafite expandido (linhas pretas). As lâminas de grafeno foram observadas tendo uma espessura de 3,6 – 7,1 nm e um comprimento de 39 – 115 nm, indicando uma larga razão de aspecto, que pode contribuir para a produção de uma rede condutora dentro da matriz²⁹. A distância entre os agregados de grafeno variou de 4,7 a 28,5 nm. Com isso, pode-se concluir que a grafite que foi introduzida na forma de NG foi esfoliada pelo crescimento de polietileno entre suas lâminas, mas que também se apresenta na forma intercalada.

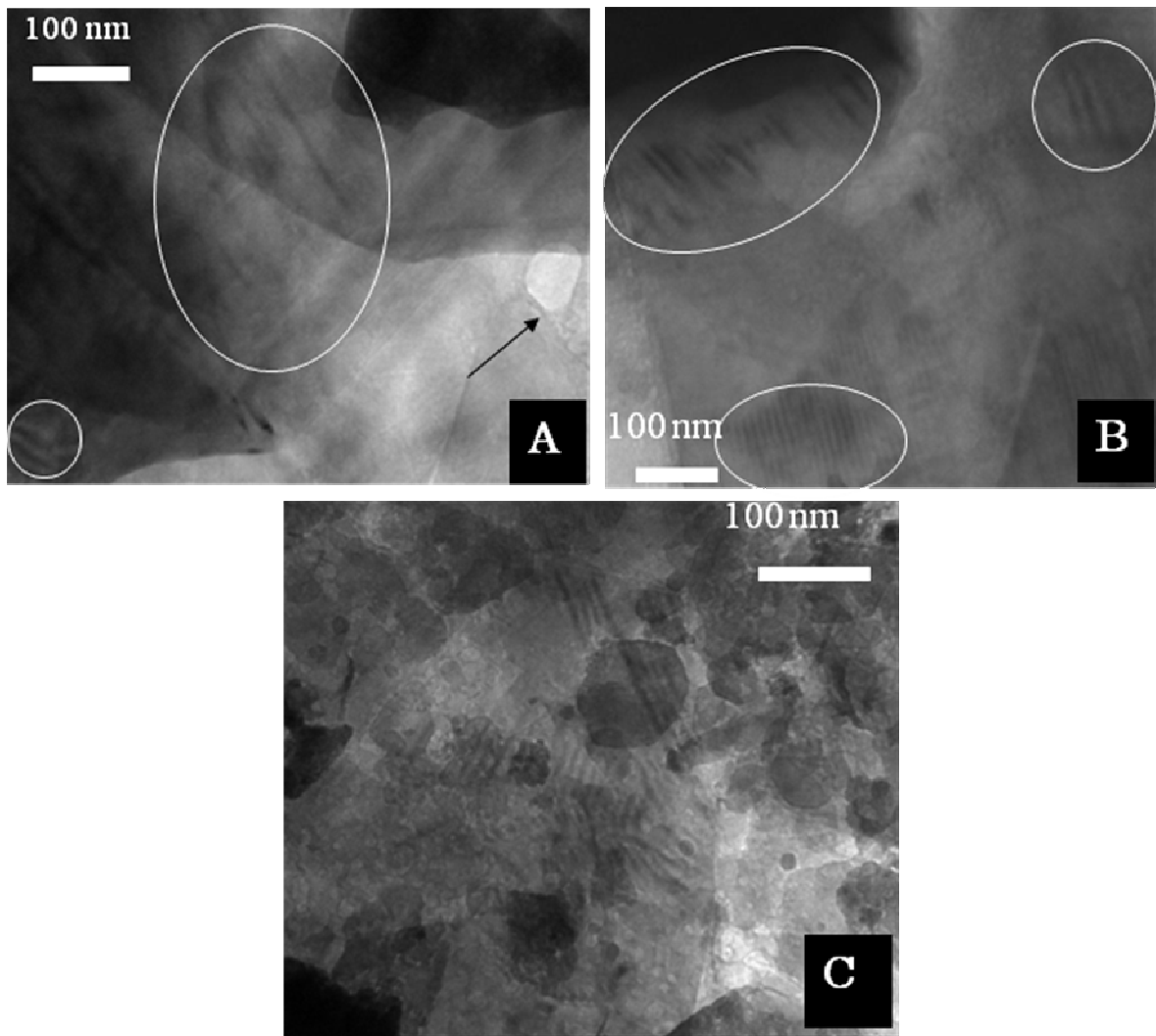


Figura 26: Micrografias de MET dos nanocompósitos: a e b) PE/2,8% NG; c) PE/5,6% NG.

4.3 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

As propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas, mecânicas e elétricas dos nanocompósitos foram avaliadas e são apresentadas a seguir.

4.3.1. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos nanocompósitos de PE/NG foram investigadas por análise termogravimétrica.(TGA). Os dados de termogravimetria são apresentados na Fig. 27. Esta figura mostra as curvas de TG e suas derivadas para o polietileno puro e para os

nanocompósitos. Pode-se verificar que a grafite influencia a temperatura de degradação da matriz de polietileno por meio do deslocamento das curvas para temperaturas maiores, quando comparadas ao polietileno puro.

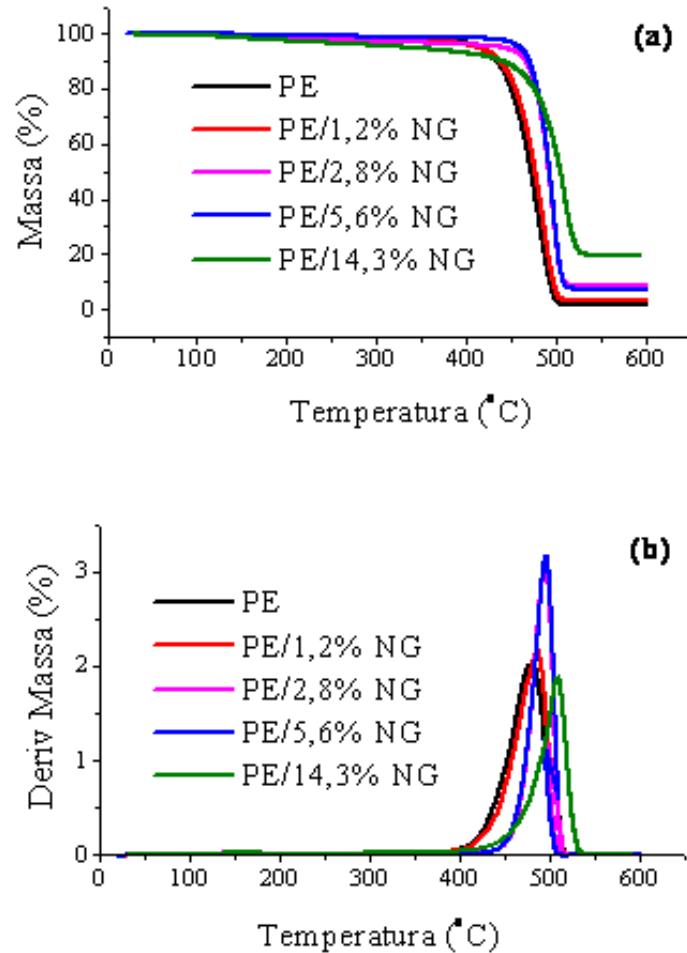


Figura 27: Curvas de TGA do polietileno puro e dos nanocompósitos: (a) TG e (b) DTG.

As curvas TG (Fig.27-a) indicam a temperatura inicial (T_{onset}) de degradação, que pode ser obtida pela intersecção da extrapolação da linha de base (antes da degradação) com a linha tangente de cada curva TG. A Fig. 27-b mostra a derivada dos termogramas que indica a temperatura ($T_{\text{máx}}$) em que ocorre a taxa máxima de degradação. Todos esses resultados estão apresentados na Tabela VII.

Tabela VII: Propriedades Térmicas do PE Puro e dos Nanocompósitos.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)
PE puro	442±1	480±2
PE/1,2%NG	454±1	487±1
PE/2,8%NG	471±1	494±2
PE/5,6%NG	472±1	495±1
PE/14,3%NG	463±1	510±1

A temperatura inicial de degradação aumenta aproximadamente 30°C para 2,8 e 5,6 % (p/p) de quantidade de grafite nos nanocompósitos, comparado ao polietileno puro, e 21°C para a maior quantidade de grafite. A estabilidade térmica dos nanocompósitos dada pela temperatura em que a velocidade de degradação é máxima, também aumenta aproximadamente 30 °C para o nanocompósito com 14,3% (p/p) de NG. O processo de degradação do PEAD produz, principalmente, α -olefinas, como propeno e 1-hexeno. O mecanismo de degradação é dominado pela clivagem das cadeias⁸¹. A presença de grafite, que é um material altamente estável, retarda esse processo de degradação, provavelmente devido à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas.

O fato de que a estabilidade do polietileno aumenta na presença de grafite sugere que as NG estão dispersas na matriz de polietileno de modo a formar uma rede entre as cadeias de polímero. Além da dispersão da carga, sua concentração também possui um importante papel nas propriedades térmicas dos nanocompósitos⁶².

4.3.2. Propriedades Dinâmico-Mecânicas

Todos os materiais poliméricos apresentam um comportamento viscoelástico. Em outras palavras, quando deformados os materiais poliméricos têm comportamento característico, simultaneamente, de materiais plásticos e elásticos. A análise dinâmico-mecânica fornece informações sobre o comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa⁸². Os parâmetros dinâmico-mecânicos, como módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos materiais poliméricos são medidos por meio do processo de detecção de relaxação.

Esses processos de relaxação correspondem a transições em que ocorre um rearranjo molecular na cadeia polimérica. Normalmente o polietileno apresenta três transições principais. Estas transições são chamadas de α , β e γ em ordem de diminuição da temperatura. A relaxação γ geralmente ocorre entre -110 e -150°C . Essa relaxação corresponde à transição vítrea e está relacionada com movimento de segmentos de cadeia na fase amorfa da matriz polimérica. A relaxação β é vista apenas no polietileno de baixa densidade (PEBD) por volta de 0°C e se refere à relaxação dos segmentos da cadeia e ramificações na fase amorfa, que têm a movimentação limitada por efeitos estéricos. Entretanto o PEAD não apresenta este pico porque não há ramificações na sua cadeia polimérica. A última relaxação, α , mostra um pico entre 50 e 120°C e está associada com o movimento dos segmentos da cadeia que estão limitados pela vizinhança cristalina^{83,84}.

A dependência das propriedades dinâmico-mecânicas em relação à temperatura para o polietileno puro e para os nanocompósitos é mostrada nas Fig. 28 a 30.

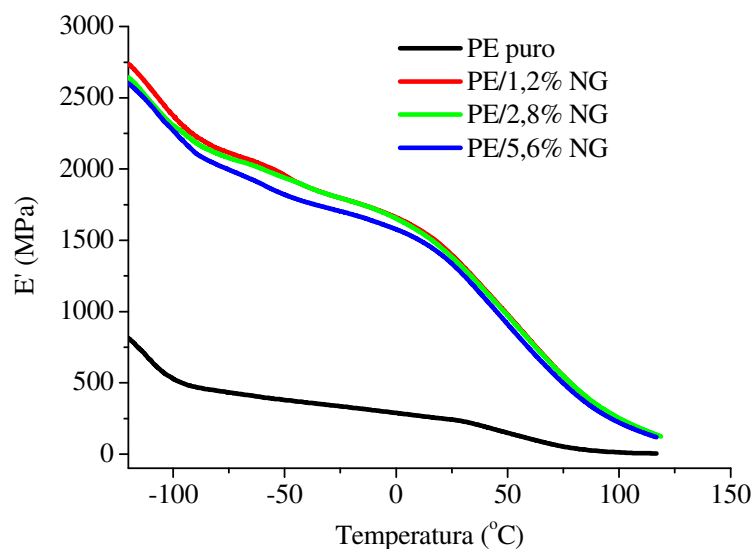


Figura 28: Variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura do polietileno puro e dos nanocompósitos.

A Fig. 28 relaciona a variação do módulo de armazenamento do polietileno puro e dos nanocompósitos com a temperatura. Nessa figura pode ser visto que o módulo de armazenamento dos nanocompósitos é muito maior do que o módulo do polietileno puro. Já entre os nanocompósitos não há uma diferença significativa. Como E' é similar ao módulo elástico ou rigidez, este resultado indica que a carga (NG) possuiu um efeito bem

acentuado de reforço na matriz polimérica, principalmente na região da transição vítrea (o aumento é de 330% a -120°C). Além disso, o valor do módulo de armazenamento permanece maior (para os nanocompósitos) até 120°C , quando as curvas começam a se mover em direção à linha de base. Esse maior módulo de armazenamento é o resultado da grande diferença entre as propriedades mecânicas apresentadas pela carga e pela matriz polimérica. Enquanto o polietileno passa do estado vítreo para o estado de borracha, a grafite permanece rígida durante toda a faixa de temperatura; ou seja, as transições que ocorrem se devem à matriz polimérica⁸⁵.

O módulo de perda (Fig. 29) está relacionado com a resposta viscosa dos materiais viscoelásticos, pois reflete a quantidade de energia mecânica dissipada pelo material^{86,87}.

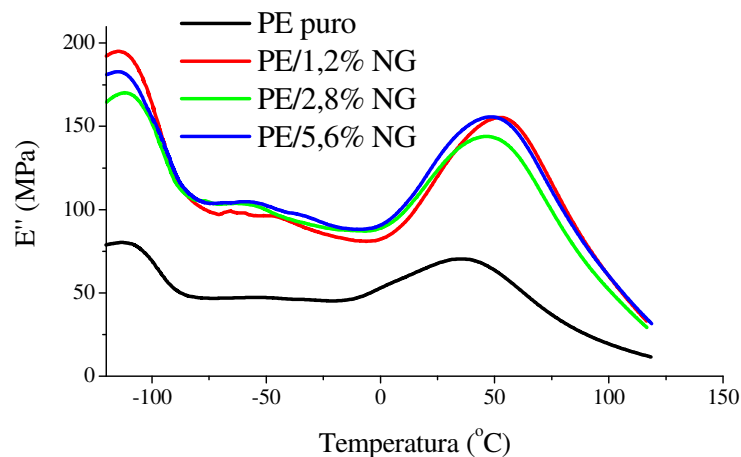


Figura 29: Variação do módulo de perda (E'') com a temperatura do polietileno puro e dos nanocompósitos.

As curvas da Fig. 29 mostram as duas transições que o polietileno de alta densidade apresenta, transição γ e transição α . O valor maior de módulo de perda nos nanocompósitos (nas duas transições) indica uma de restrição na mobilidade da cadeia polimérica⁸⁶ como consequência da adição de grafite na matriz polimérica. Esta restrição pode ser devido ao efeito de confinamento de 2D-NG⁸⁸. Isto resulta em um polietileno mais rígido.

O amortecimento mecânico fornece a razão entre o módulo de perda (contribuição viscosa) e o módulo de armazenamento (contribuição elástica). Isto indica quanto o material com comportamento viscoelástico está distante do comportamento puramente elástico. Os materiais com alto amortecimento são capazes de dissipar mais energia do que

aquela usada para provocar a deformação. Se o material é puramente viscoso ele possui um amortecimento infinito; em outras palavras, ocorre a dissipação total da energia⁸⁹.

De acordo com a Fig. 30 e com a Tab. VIII os nanocompósitos mostraram valores de $\tan \delta$ menores do que para o polietileno puro na temperatura de transição vítrea (transição γ), isto significa que os nanocompósitos dissipam menos energia do que o polímero puro.

Além disso, baixos valores de $\tan \delta$ também são atribuídos a boas interações entre carga e polímero⁹⁰. A diminuição na altura do pico dos valores de $\tan \delta$ dos nanocompósitos mostra que houve uma forte interação (interface) entre as NG e a matriz polimérica⁹¹.

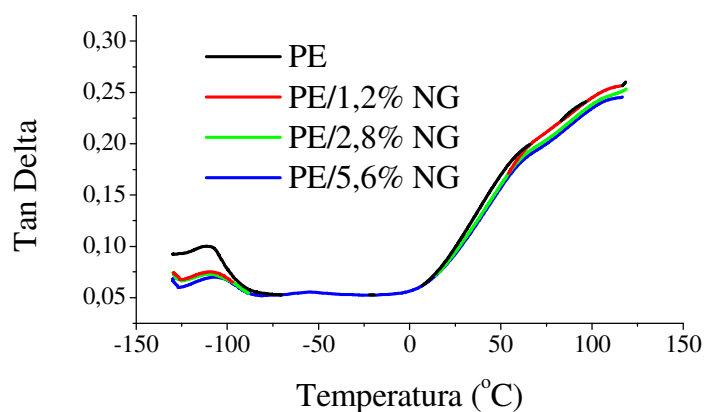


Figura 30: Variação da $\tan \delta$ com a temperatura do polietileno puro e dos nanocompósitos.

Tabela VIII: Variação da Temperatura de Transição Vítrea dos Nanocompósitos e do Polietileno Puro.

Amostras	T_g (°C)	$\tan \delta$ (T = -109°C)
PE puro	-111	0,100
PE/1,2% NG	-109	0,075
PE/2,8% NG	-106	0,070
PE/5,6% NG	-109	0,073

A temperatura de transição vítrea foi calculada a partir da curva $\tan \delta$. Como pode ser visto na Tabela VI, houve um leve aumento no valor da Tg do nanocompósito com 2,8% (p/p) de NG. O deslocamento do pico da Tg para valores maiores indica mobilidade restrita das cadeias da matriz polimérica⁸⁶. Esta é outra indicação do efeito de reforço que as NG fornecem ao polietileno.

4.3.3. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados por polimerização *in situ* foram investigadas e são mostradas nas Fig. 31 a 33. De acordo com a Fig. 31 todos os nanocompósitos apresentaram curvas de tensão versus deformação com valores abaixo do polietileno puro. Mas isso pode ser resultado da alta velocidade de escoamento durante o ensaio.

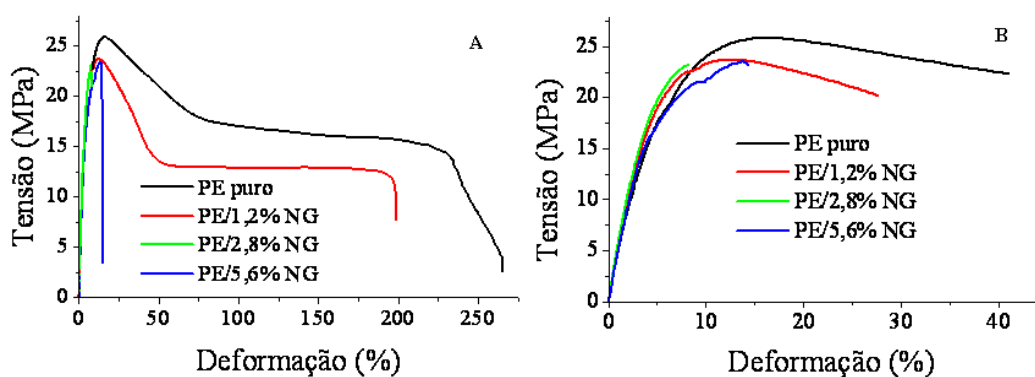


Figura 31: Variação das curvas tensão x deformação do polietileno puro e dos nanocompósitos: (a) curvas inteiras e (b) curvas ampliadas.

As propriedades mecânicas tiveram uma tendência de diminuir com o aumento da quantidade de grafite na matriz polimérica, com exceção da amostra PE/2,8%NG. Conforme a Tab III, o percentual de grafite calculado por TGA para essa amostra foi de 6,6%. Se esse valor for considerado, ao invés do calculado pelo rendimento, as propriedades mecânicas seguem essa tendência. Por isso as propriedades mecânicas estariam mais de acordo com o cálculo do percentual de grafite a partir do resultado de resíduo do TGA e não com o cálculo do percentual a partir do rendimento da reação de polimerização. Isso

pode ser visto na Figura 32, onde há uma inversão de posição das amostras cujas barras são azul e verde.

A Figura 32 mostra uma diminuição na resistência à tensão dos nanocompósitos em relação ao polietileno puro. Chen⁹² também observou uma redução na resistência à tração nos nanocompósitos de PEAD/grafite expandido e atribuiu este comportamento à redução na mobilidade das moléculas de PEAD que não são capazes de dissipar a energia mecânica aplicada. A Fig. 32-A mostra a tendência da redução na resistência à tração seguindo o cálculo do percentual de NG a partir do resíduo de TGA e a Fig. 32-B mostra que a resistência à tração não segue a mesma tendência pelo cálculo do percentual de NG a partir do rendimento das reações de polimerização.

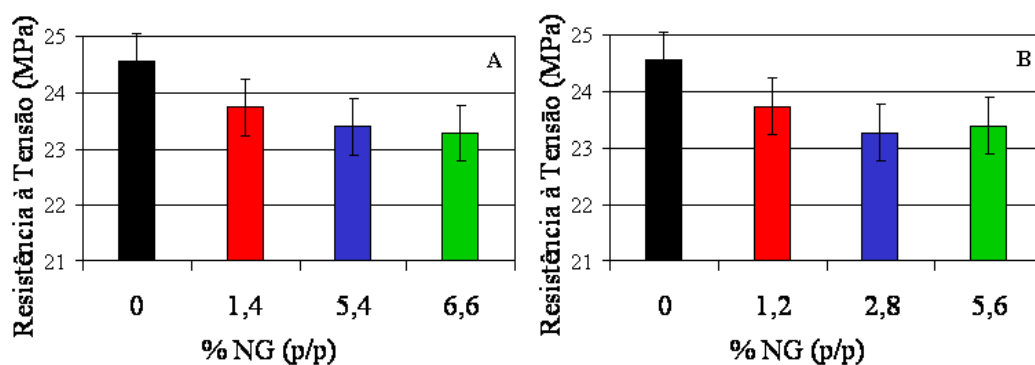


Figura 32: Efeito das NG na resistência à tração dos nanocompósitos: A- Percentual de NG calculado a partir do resíduo de TGA e B- Percentual de NG calculado a partir do rendimento da reação de polimerização.

As Figs. 33-a e 33-b mostram o aumento do módulo elástico e a diminuição da elongação na ruptura seguindo o cálculo do percentual de NG a partir do rendimento das reações de polimerização e as Fig. 33-c e 33-d mostram a tendência no aumento do módulo elástico e a diminuição na elongação na ruptura seguindo o cálculo do percentual de NG a partir do resíduo de TGA. Isso ilustra que quando o percentual de NG é calculado a partir do rendimento das reações de polimerização as propriedades mecânicas não seguem uma tendência.

Pode-se verificar na Fig. 33 que o módulo elástico permanece constante com a adição de 1,2% (p/p) de NG e aumenta com quantidades maiores de grafite. A elongação na ruptura diminui até atingir um limite de aproximadamente 3% (p/p) de NG. O aumento

no módulo elástico e a diminuição na elongação na ruptura (Fig. 33) comprovam que o material torna-se mais rígido.

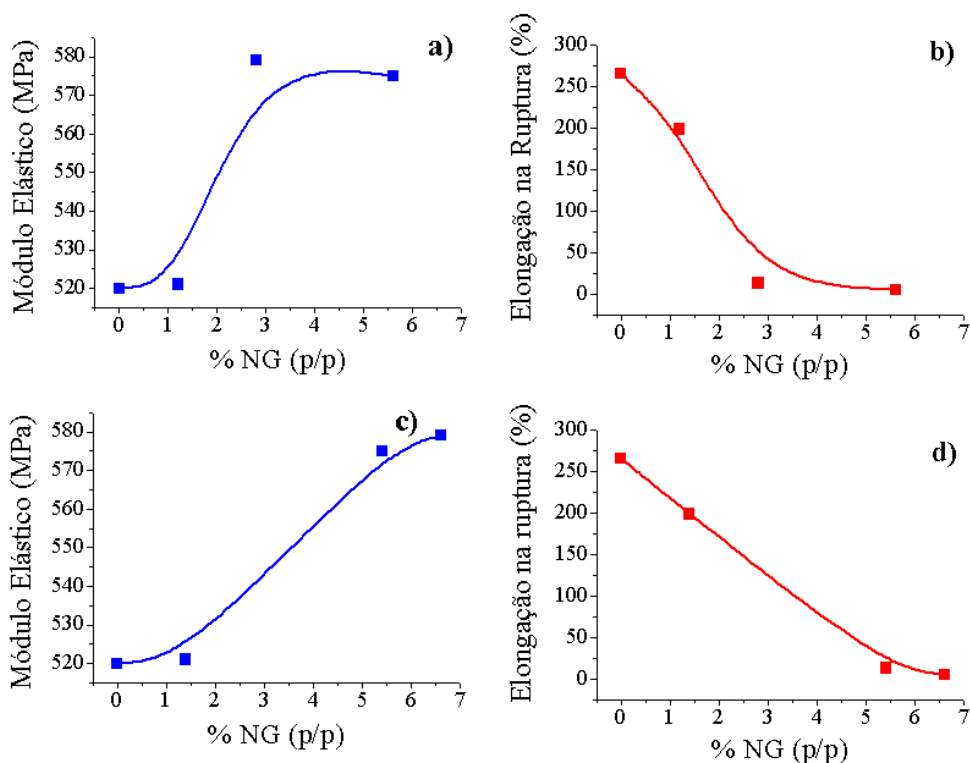


Figura 33: Dependência do polietileno puro e dos nanocompósitos com a quantidade de grafite: Percentual de NG calculado a partir do rendimento da reação de polimerização (a) módulo elástico e (b) elongação na ruptura e Percentual de NG calculado a partir do resíduo de TGA (c) módulo elástico e (d) elongação na ruptura.

4.3.4. Morfologia das superfícies de fratura sob tração

A análise de MEV foi utilizada para investigar o tipo de fratura que o grafite causa na matriz de polietileno após as amostras passarem pelos testes de tração. A Fig.34 mostra a secção fraturada do polietileno puro e dos nanocompósitos. As imagens das Fig. 34-A e 34-B mostram que o polietileno puro quebra com uma morfologia fibrosa e que a adição de 1,2% (p/p) de NG na matriz polimérica não é suficiente para alterar essa morfologia. Estas imagens mostram que o polietileno quebra com fibrilas longas e que possui zonas característica de fissuras ou deformações⁹³. Portanto, uma fratura dúctil ocorre no polietileno puro e no nanocompósito com 1,2% (p/p) de NG.

No entanto, quando uma quantidade maior de grafite é adicionada na matriz polimérica, Fig. 34-C e 34-D, a fratura torna-se frágil. A grafite fornece rigidez à matriz o que a deixa mais frágil. Por outro lado, o aumento da magnificação (Fig. 34-E e 34-F) mostra uma sutil diferença entre os nanocompósitos com 2,8% e 5,6% (p/p) de NG.

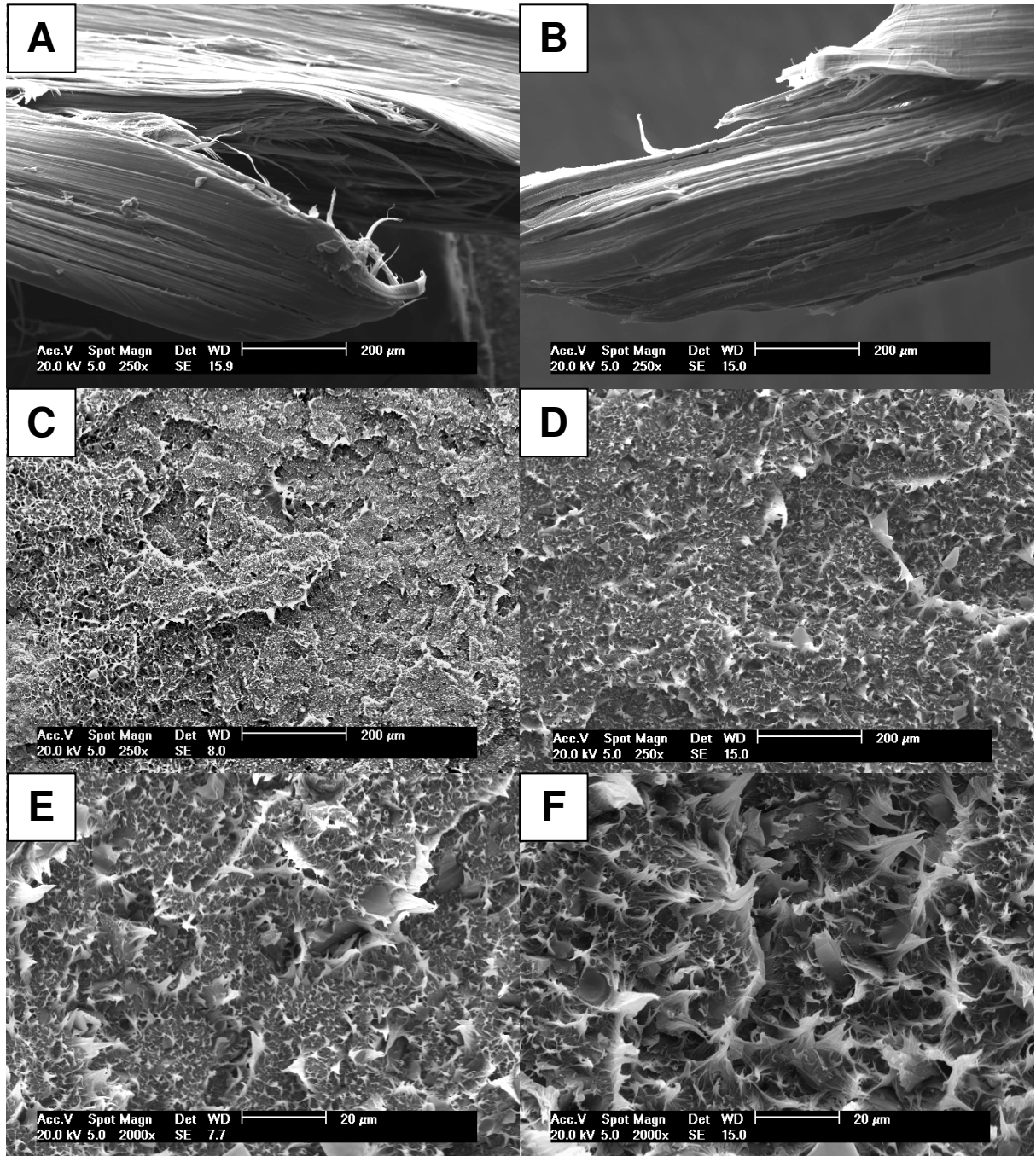


Figura 34: Imagens de MEV da secção quebrada por tensão na mesma magnificação de A) PE puro, B) PE/1,2% NG, C) PE/2,8% NG, D) PE/5,6% NG; e na magnificação maior: E) PE/2,8% NG e F) PE/5,6% NG.

4.3.5 Propriedades Elétricas

Os nanocompósitos PE/NG foram investigados por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para determinar a condutividade elétrica dos polímeros⁹⁴. A impedância é representada por um plano complexo (diagrama de Nyquist) composto de uma parte real e uma parte imaginária. A parte real representa a resistência em massa (R_b) e a parte imaginária representa a reatância decorrente da natureza capacitiva ou indutiva do sistema⁹⁵. A resistência em massa (R_b) pode ser determinada pelo estudo da variação da impedância com a frequência.

A Figura 35 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para o polietileno puro e para os nanocompósitos com 2,8, 5,6 e 14,3 % (p/p) de NG. Os diagramas de Nyquist para as amostras de polietileno puro e do nanocompósito PE/2,8% NG são semelhantes, apresentando um *loop* capacitivo com uma maior resistência. Em relação ao aumento da quantidade de grafite para 5,6% (p/p) de NG, o diagrama de Nyquist mostra um *loop* capacitivo incompleto, com uma diminuição da impedância global. No entanto, para PE/14,3% NG uma diminuição significativa da impedância total é detectada (ver a inserção da Fig. 35).

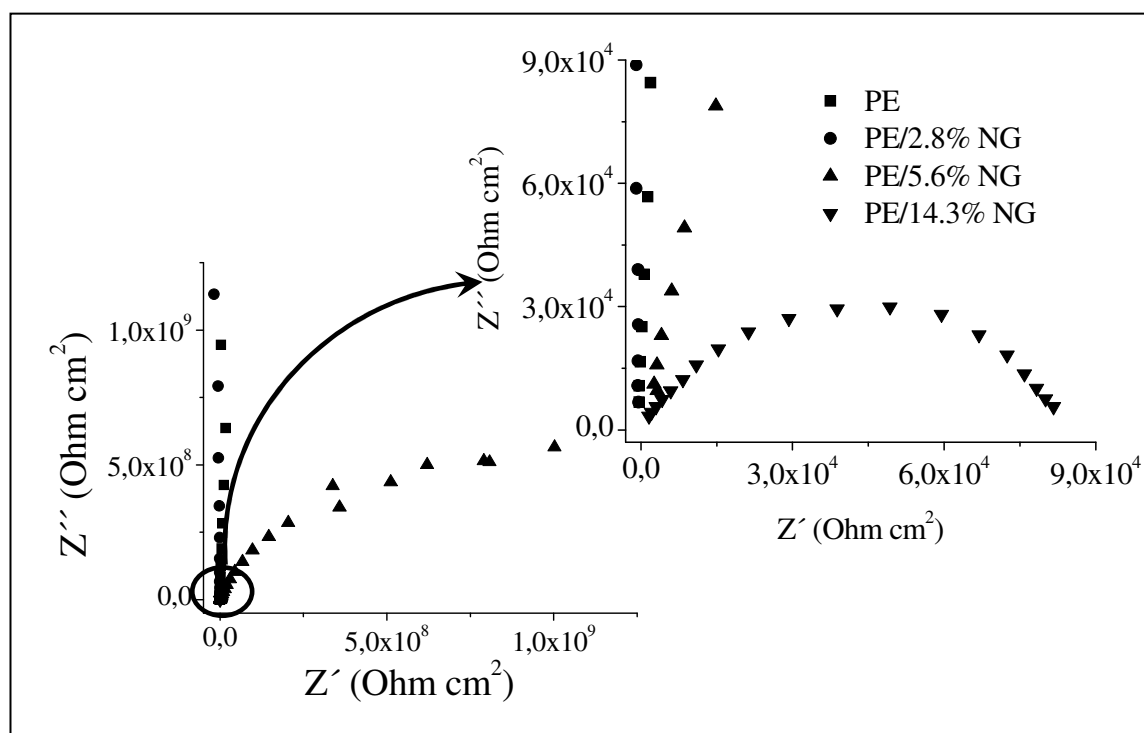


Figura 35: Diagramas de Nyquist para o polietileno puro e para os nanocompósitos com 2,8, 5,6 e 14,3% (p/p) de NG.

O circuito elétrico equivalente proposto para este estudo, após a análise do plano complexo, foi $CPE_1 (R_b CPE_2)$, ilustrado na Figura 36 em que R_b representa a resistência em massa e CPE é a impedância relacionada ao elemento de fase constante. A capacitância foi deslocada pela impedância CPE, que geralmente é atribuída à reatividade distribuída na superfície, superfície heterogênea, e rugosa com respeito à distribuição de corrente e potencial, que por sua vez estão relacionados com a geometria e porosidade do eletrodo⁷⁷.

Nesse circuito uma impedância CPE1 está em série com um resistor e outra impedância CPE2 está em paralelo. Isso descreve o comportamento mostrado pelas amostras no diagrama de Nyquist. Uma linha vertical paralela ao eixo da ordenada representa uma combinação de resistores e capacitores em série e a formação de um semicírculo representa uma combinação em paralelo.

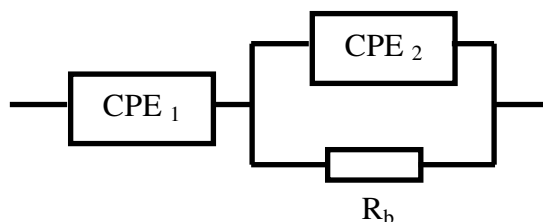


Figura 36: Circuito Elétrico Equivalente proposto para esse estudo.

A Tabela IX apresenta os valores de condutividade elétrica e os valores correspondentes em peso e volume das NG. Os percentuais em volume foram calculados a partir da densidade das NG ($2,25 \text{ g/cm}^3$) e do polímero ($0,96 \text{ g/cm}^3$). Além disso, para que fosse possível calcular o limite de percolação (Anexo A) dos nanocompósitos, realizaram-se reações com outros percentuais de NG que são mostrados na Tab. IX.

O polietileno puro apresenta uma condutividade elétrica de $1,4 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$, que permanece praticamente inalterada com a adição de 0,5% vol. de grafite ($2,4 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$). Uma melhora da condutividade elétrica por mais de dez mil vezes foi detectado com a adição de 5,2% vol. de NG, atingindo cerca de $6,6 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. Assim, com o aumento da quantidade de NG, acima de 8,9% vol. no polietileno, a mobilidade da rede e da densidade dos portadores de carga em potencial também são aumentados, influenciando significativamente a condutividade elétrica, como mostrado na Figura 36. Esse aumento na quantidade de grafite fez com que o polietileno deixasse de ser isolante para ser considerado semicondutor.

Tabela IX: Condutividade elétrica dos nanocompósitos e os valores correspondentes das NG em % vol. e % p/p.

NG (% p/p)	NG (% vol.)	σ (S.cm ⁻¹)
0	0	$1,4 \times 10^{-13}$
1,2	0,5	$2,4 \times 10^{-13}$
2,8	1,2	$3,9 \times 10^{-13}$
5,6	2,4	$5,5 \times 10^{-12}$
12,2	5,2	$6,6 \times 10^{-8}$
14,3	6,1	$1,6 \times 10^{-7}$
15,3	6,6	$2,4 \times 10^{-7}$
20,9	8,9	$1,3 \times 10^{-4}$

A diferença marcante na condutividade na Fig. 37 corresponde ao limite de percolação. A teoria de percolação está baseada no desenvolvimento de uma rede condutora formada por caminhos de transporte de elétrons através do volume da amostra⁹⁵.

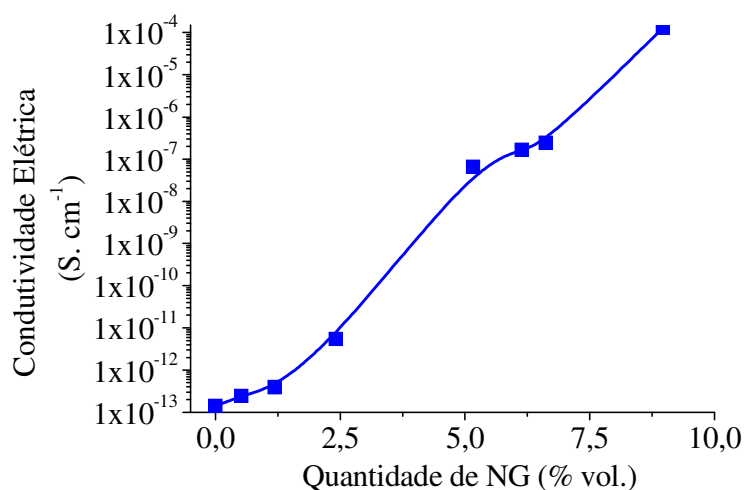


Figura 37: Dependência da condutividade elétrica com a variação das NG.

As propriedades elétricas de nanocompósitos poliméricos são fortemente dependentes da distribuição da carga condutora na matriz polimérica. É fundamental que

as partículas de carga entrem em contato uma com as outras para formar a rede condutora, uma vez que estas partículas estão dispersas em uma matriz de polímero isolante. A grafite pode entrar em contato com a matriz de polietileno plano a plano, borda a borda (perpendicular ou paralelo) e plano a borda. A maneira mais eficaz de ter condutividade elétrica em uma matriz isolante, como o polietileno, é quando a grafite é dispersa plano a plano na matriz. Portanto, a orientação da carga condutora desempenha um importante papel na condutividade elétrica do material. No método de polimerização *in situ*, a grafite pode ser dispersa em ambos os sentidos, não havendo uma orientação preferencial.

Limites de percolação foram alcançados com uma quantidade muito baixa de grafite através do método de intercalação por fusão, quando a grafite não foi homogeneamente dispersa na matriz polimérica. Parece que a leve agregação da carga condutora pode melhorar ao máximo a condutividade elétrica³⁹. De acordo com Panwar e Mehra⁹⁶, sítios de *clusters* infinitos, interligados pela concentração de carga, maior do que certo valor limite desempenha um papel importante no baixo limite de percolação. Eles prepararam compósitos de polietileno/grafite por moldagem por compressão a quente e o limite crítico de percolação foi obtido com porcentagem de carga de cerca de 5% em peso.

Por outro lado, Li e Chen⁶² sintetizaram nanocompósitos de polietileno/grafite expandido pelo método de *masterbatch* e obtiveram um limite de percolação de cerca de 16% em peso. Quando eles prepararam os nanocompósitos pelo processo de fusão por extrusão direta, um valor ainda mais elevado de limite crítico de percolação foi obtido, de cerca de 20% em peso.

Os nanocompósitos PE/NG sintetizados neste trabalho pelo método de polimerização *in situ* mostraram limite crítico de percolação aproximadamente de 3,8% vol. de NG, o que corresponde a 8,4% em peso. O ajuste satisfatório da variável *t* da equação da teoria da percolação foi 1,0. Esse valor de limite crítico de percolação é muito inferior ao obtido por *masterbatch* ou intercalação por fusão. No entanto, o limite de percolação obtido aqui é bastante alto, se comparado com o obtido por moldagem por compressão a quente. Este resultado pode ser explicado pela boa dispersão das nanopartículas através da polimerização *in situ*, pois o polietileno cresce ao redor de toda a carga, isolando as lâminas de grafeno com uma camada de material isolante. Isso não é favorável para criar um caminho para o transporte dos elétrons e conseqüentemente da rede condutora.

4.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE

Com o objetivo de obter grafeno ou nanolâminas de grafeno com menor empilhamento que as NG, foram estudadas a obtenção de óxido de grafite e posterior redução térmica. As NG foram utilizadas como material de partida para todo o processo de oxidação. A primeira síntese de óxido de grafite foi realizada a partir da preparação de uma suspensão com as NG em H_2SO_4/HNO_3 na proporção de 4:1 (em volume). Essa oxidação resultou em NG24 e NG70, que significam 24 e 70 horas de tratamento com ácido, respectivamente. O outro processo de oxidação utilizado foi o método de Staudenmaier. Este processo utiliza clorato de potássio, que é um agente oxidante forte, comumente usado em materiais explosivos, além de H_2SO_4/HNO_3 .

Apenas o uso de H_2SO_4/HNO_3 não é suficiente para formar óxido de grafite, como mostra o difratograma de raios-X (Fig. 37). A formação de óxido de grafite é indicada pelo espaçamento interlamelar ao longo do eixo c (d_{002}) que muda de cerca de 0,34 nm para 0,7 nm. O difratograma mostra a ausência desse pico, que corresponde a uma posição em 2θ de aproximadamente 11° . Mas a partir do método de Staudenmaier foi possível obter óxido de grafite (GO), como mostra a Fig.38.

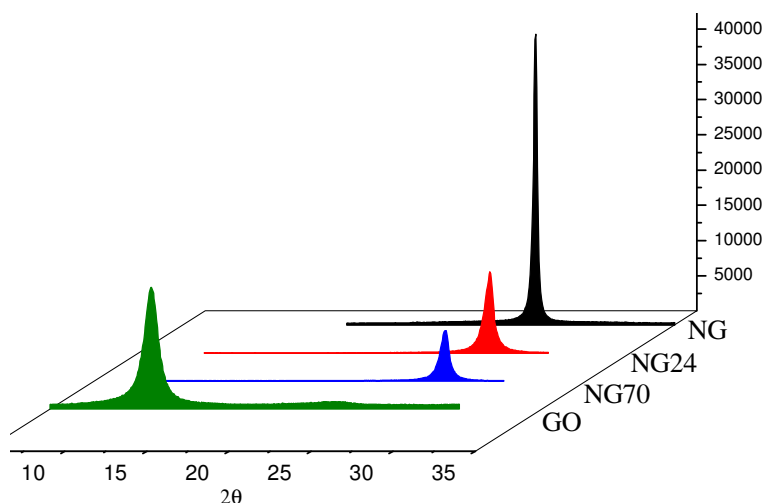


Figura 38: Difratogramas de raios-X de NG, NG24, NG70 e GO.

Os dados listados na Tabela X referem-se aos dados de DRX, CHN e EDX. As distâncias interlamelares (d_{002}) entre as lâminas de grafeno e o tamanho dos cristais (C) foram estimadas utilizando Lei de Bragg e a Equação Scherrer, respectivamente.

Tabela X: Dados de DRX, CHN e EDX/MEV das Amostras de Óxido de Grafite.

Amostra	2 θ (°)	d ₀₀₂ (nm)	C (nm)	β (nm)	CHN		EDX/MEV	
					%C	%O	%C	%O
NG	26,52	0,33	28,15	0,005	99,89	0,04	89,63	10,39
NG24	26,45	0,34	13,86	0,013	93,79	6,17	83,64	16,36
NG70	26,42	0,34	15,40	0,010	90,64	9,11	81,58	15,03
GO	11,30	0,81	8,25	0,020	49,87	47,79	41,82	49,70

As porcentagens de carbono e oxigênio foram obtidas a partir da análise de CHN e da análise de EDX, realizada nas amostras durante a microscopia eletrônica de varredura (Fig. 39).

De acordo com a Tab. X, a formação de óxido de grafite foi confirmada pelo aparecimento do pico de difração em 11,3 ° (correspondente ao espaçamento-d de 0,81 nm). O leve processo de oxidação não foi suficiente para formar óxido de grafite, mas a partir das análises CHN e EDX, pode ser visto um aumento na porcentagem de átomos de oxigênio, indicando que houve oxidação. O tamanho do cristal só pode ser comparado entre as amostras NG24 e NG70, pois essas possuem o valor de largura na meia altura (β) na mesma ordem de grandeza. Entre elas não houve uma mudança significativa, o que permite concluir que o processo de oxidação, apenas com H₂SO₄/HNO₃ não é suficiente para separar as lâminas de grafeno.

Durante o processo de oxidação, ocorre a inserção de átomos oxigênio através de diversos grupos funcionais. Estes grupos são ligados às extremidades do plano basal da estrutura da grafite. Então, o aumento do percentual de oxigênio das amostras das NG indica a presença de oxigênio contendo grupos funcionais, que foram inseridos na estrutura das NG⁴⁵. A amostra de GO apresentou porcentagens de oxigênio e carbono muito similares porque foi completamente oxidada. A alta porcentagem de oxigênio é muito importante para a expansão e esfoliação das lâminas de grafeno, uma vez que representam o número de moléculas que se decompõe em gases pelo tratamento térmico. Aksay e colaboradores⁴⁸ determinaram a composição dos gases envolvidos que causam a rápida expansão da grafite como sendo CO₂ e H₂O.

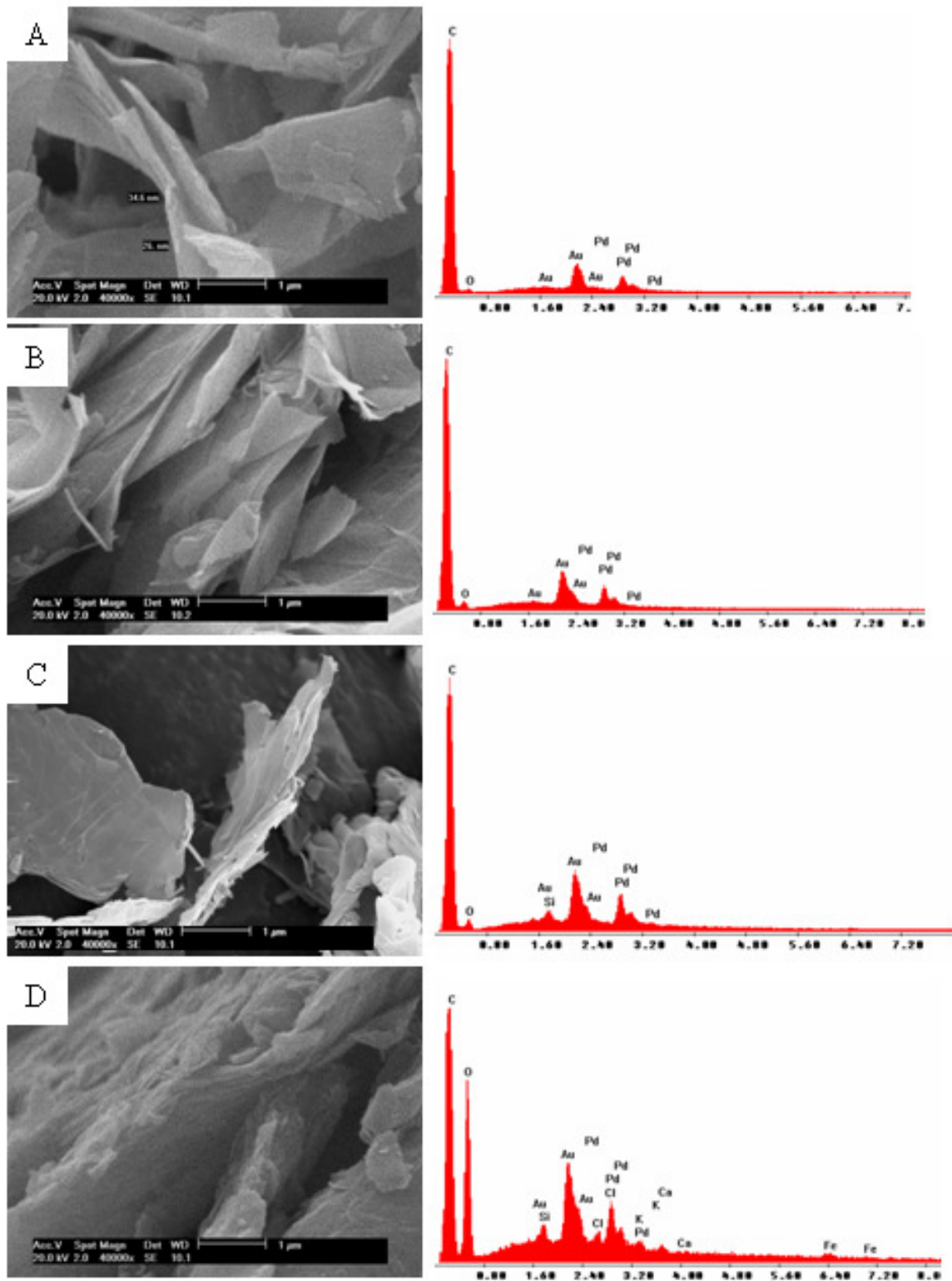


Figura 39: Imagens de MEV e seus respectivos espectros de EDX: A- NG; B- NG24; C- NG70 e D- GO.

A morfologia e a aparência das amostras de NG e do GO são mostradas na Figura 39 por imagens representativas de MEV. As amostras de NG não apresentaram diferença nas lâminas de grafeno, mas quando comparadas com a amostra do GO, é possível ver que o óxido apresenta uma superfície mais rugosa. Os espectros de EDX mostram qualitativamente os elementos presentes em cada amostra.

A Figura 40 mostra a imagem de MET de alta resolução do GO. De acordo com esta micrografia, pode-se ver que nanolâminas de grafeno estão completamente desordenadas, mas ainda mantém a estrutura lamelar da grafite. A imagem mostra que houve uma diminuição no empilhamento de lâminas de grafeno.

Já o espectro de EDX/MET mostra uma proporção de carbono e oxigênio de 3,5:1 diferentemente da análise de CHN e EDX/MEV, que mostraram proporções similares. Isso quer dizer que nesse ponto da análise de EDX (marcado pelo x vermelho na imagem) na micrografia de MET não havia uma quantidade grande de grupos funcionais, o que é comum no óxido de grafite. Como já foi dito anteriormente, os grupos funcionais são incorporados principalmente nas bordas e nos defeitos existentes nas lâminas de grafeno. Como a análise foi realizada no meio de um pequeno empilhamento, nesse ponto não havia uma grande quantidade de átomos de oxigênio. Mas, apesar disso, ficou constatado que há átomos de oxigênio entre as lâminas de grafeno, mesmo que em pouca quantidade.

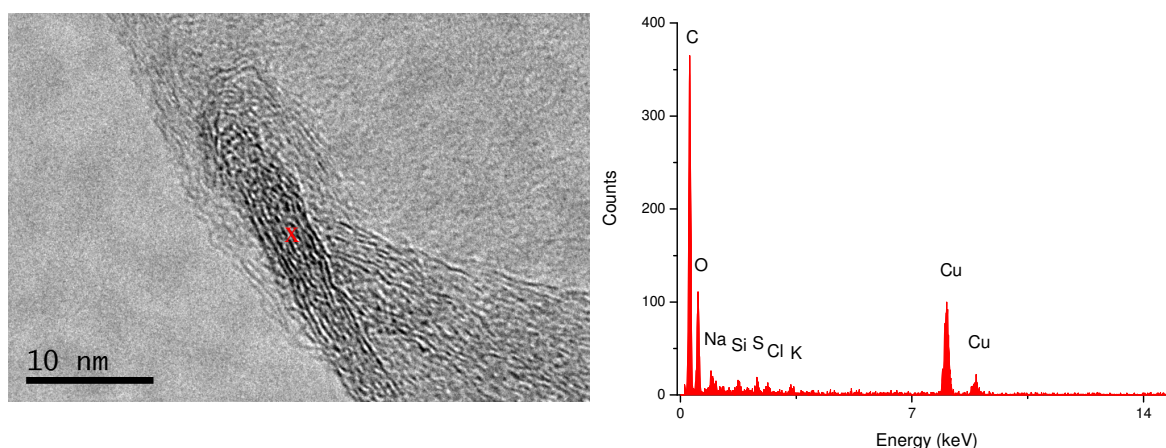


Figura 40: Imagem de MET de alta resolução do GO e seu respectivo espectro de EDX.

Quando a NG é oxidada, ocorre uma ruptura na estrutura eletrônica, isto é, ocorre ruptura nas redes de ligação sp^2 da graphite³⁴. Além disso, o processo de oxidação

incorpora grupos oxigenados na superfície das nanolâminas de grafeno, transformando carbonos sp^2 em carbonos sp^3 . A quantidade destes grupos ao redor das nanolâminas depende do grau de oxidação. O óxido de grafeno é um material isolante, porque o conteúdo de oxigênio diminui, e muito, a sua condutividade elétrica. Portanto, é muito importante restaurar a rede π por algum método de redução, de modo que a condutividade elétrica seja novamente restabelecida³⁴. Uma maneira de restaurar a rede π é por redução térmica. Assim, submete-se o GO a diferentes tratamentos térmicos, para estudar a influência da temperatura de redução.

Depois de obter nanolâminas de grafeno oxidado pelo método Staudenmaier, o GO foi aquecido a 600, 700 e 1000 °C durante 30s ao ar. Assim, comparando-se estas amostras com a GO, que são as nanolâminas de grafeno oxidado originais.

A Figura 41 mostra os difratogramas das amostras de GO que sofreram tratamento térmico: GO6 (600°C), GO7 (700°C) e GO10 (1000°C); GO10-U foi aquecida a 1000 °C e posteriormente colocada em um banho de ultrassom durante 8h (suspensão de etanol 70%) e a amostra que não teve nenhum tratamento posterior à oxidação (GO).

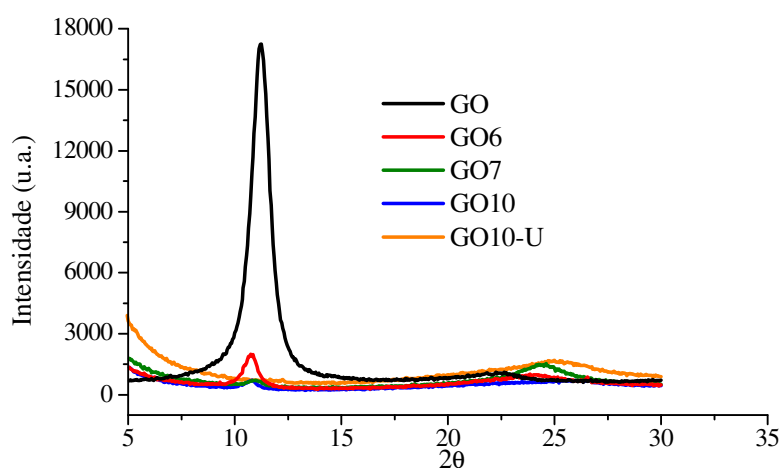


Figura 41: Difratogramas de raios-X das amostras de óxido de grafite oxidado: GO, GO6, GO7, GO10 e GO10-U.

De acordo com a Fig. 41 pode ser visto que o aumento na temperatura de redução diminui a intensidade dos picos característicos do óxido de grafite (em torno de 11°). Isto significa que o GO10 teve uma significativa esfoliação, porque seu pico quase

desapareceu. As amostras GO6 e GO7 mostraram um pequeno pico, característico do material de partida (NG) em aproximadamente 24°. Isso mostra que o aquecimento restaura a organização da estrutura da grafite, mas para temperaturas mais altas (1000 °C) isso não ocorreu. Contrariamente, com a amostra GO10-U que sofreu dois tratamentos, choque térmico a 1000 °C e banho de ultrassom, foi a que apresentou o desaparecimento do pico em torno de 11° e o pico com maior intensidade em torno de 25°.

De acordo com Tabela XI, a análise de CHN mostra que o teor de oxigênio é similar ao teor de carbono para as amostras que não foram aquecidas. Para as amostras com o rápido aquecimento, pode-se observar que houve uma redução nas nanolâminas de grafeno pela diminuição da porcentagem de átomos de oxigênio, resultando uma proporção entre carbono e oxigênio de aproximadamente 3:1. O aquecimento auxilia na esfoliação das lâminas de grafeno, pois a distância interlamelar aumenta (d_{002}) e o aparecimento do pico em torno de 25° mostra que o tratamento de redução tenta restaurar a rede π das lâminas de grafeno.

Tabela XI: Dados das análises de DRX, CHN e EDX/MEV das amostras de óxido de grafite.

Amostra	2θ (°)		d_{002} (nm)		C (nm)		β (nm)		CHN		EDX/SEM	
									%C	%O	%C	%O
GO	11,30	-	0,81	-	8,25	-	0,02	-	49,87	47,79	41,82	49,70
GO6	10,74	24,14	0,82	0,37	9,50	2,89	0,03	0,05	73,31	25,66	69,24	30,76
GO7	10,95	24,36	0,81	0,37	7,98	3,46	0,02	0,04	74,08	24,72	62,79	37,21
GO10	10,79	-	0,82	-	10,64	-	0,01	-	80,17	19,02	70,12	29,88
GO10-U	-	25,17	-	0,35	-	1,38	-	0,10	-	-	-	-

Em relação ao tamanho do cristal (C), não se pode afirmar que diminui ou aumentou porque a largura na meia altura variou, duplicando ou triplicando. Apenas nas amostras de GO e GO7 é possível afirmar que nessas amostras o valor de β não variou. Conclui-se que o tratamento térmico aumentou o tamanho do cristal na amostra GO6 que teve o maior β (0,03 nm em $2\theta = 10,65^\circ$), ao invés do cristal diminuir, o cristal aumentou.

A Figura 42 mostra as imagens de MEV das amostras de óxido de grafite e óxidos de grafite reduzidos e seus respectivos espectros de EDX ao lado de cada imagem. Na imagem do óxido de grafite (Fig. 42-A) pode-se ver que as lâminas de grafeno estão com a superfície mais rugosa, resultado do processo de oxidação. As imagens dos óxidos de

grafite reduzidos a 600 e 700 °C (Figs. 42-B e 42-C, respectivamente) se mostraram muito semelhantes à imagem de MEV da grafite expandida (Fig. 6-c). Isso se deve ao choque térmico que essas amostras sofreram, pois nessas temperaturas os agentes intercalantes inseridos no forte processo de oxidação se decompõem e aquelas lâminas que ainda estavam compactadas são afastadas (esfoliadas) uma das outras. Portanto, o processo de redução (tratamento térmico) está sendo eficiente, pois elimina as moléculas inseridas na estrutura da grafite. Com auxílio dos espectros de EDX, verificou-se que um percentual dessas moléculas ainda permanece na estrutura, pois comparando o sinal dos átomos de oxigênio dessas amostras com a amostra de GO (Fig. 42-A) fica evidente a significativa diminuição. Em relação ao óxido de grafite reduzido a 1000 °C (Fig. 42-D) verificou-se que a imagem dessa amostra não se apresentava semelhante à estrutura da grafite expandida, que lembra uma lagarta como nas amostras reduzidas a 600 e 700 °C. Provavelmente isso se deve ao fato de que nessa temperatura os agentes intercalantes vaporizam quase que completamente. Isso também pode ser visto no espectro de EDX, em que a intensidade do pico dos átomos de oxigênio é menor do que nas amostras GO6 e GO7. Por outro lado, isso não quer dizer que nessa temperatura de 1000 °C o processo de redução tenha sido mais eficiente do que nas temperaturas de 600 e 700 °C.

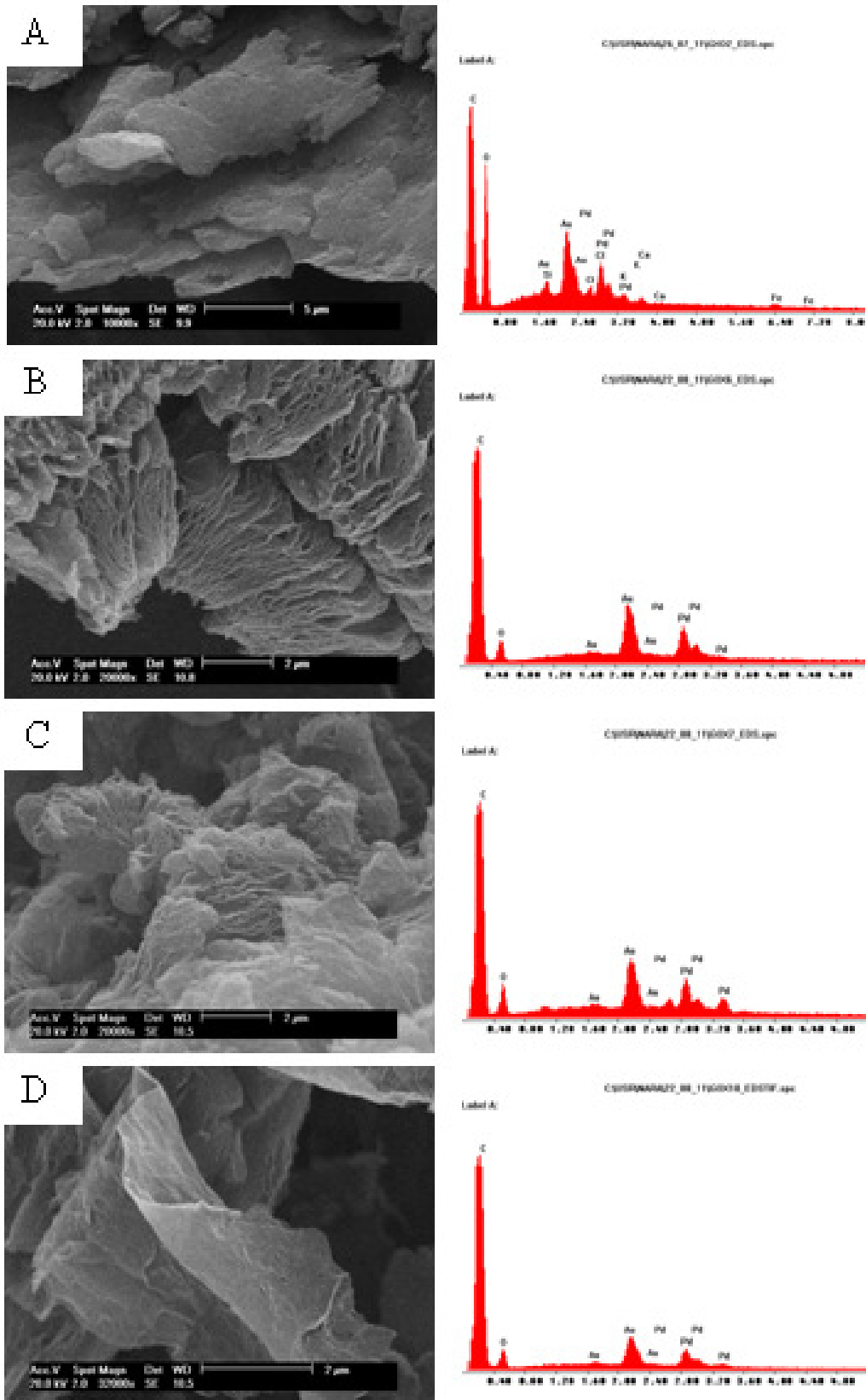


Figura 42: Imagens de MEV das amostras de óxido de grafite: A- GO e de óxido de grafite reduzido: B- GO6, C- GO7 e D- GO10.

A morfologia e a estrutura da amostra GO10 foram observadas pela microscopia eletrônica de transmissão. As imagens de MET da amostra são apresentadas na Figura 43. As Figs. 43-A e 43-A' correspondem à amostra do óxido de grafite reduzido a 1000 °C. A imagem da Fig. 43-A dá uma visão geral da amostra. O que se percebe é que o tratamento térmico provoca enrugamento das lâminas de grafeno. As lâminas de grafeno do óxido de grafite se mostram lisas e com dobraduras apenas nas bordas. Na imagem de maior magnificação (Fig. 43-A') é possível verificar a transparência das lâminas e isso pode ser um indício de poucas lâminas de grafeno empilhadas. Apesar disso, a amostra GO10 apresenta um emaranhado de lâminas enrugadas que lembram uma folha de papel amassado.

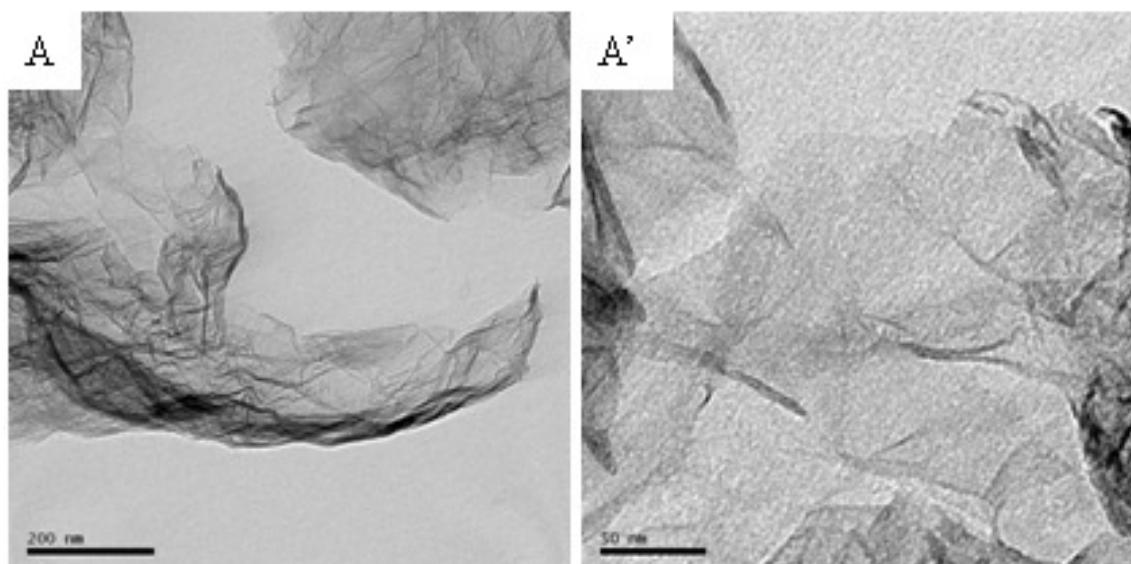


Figura 43: Imagens de MET de GO10.

Essa desordem que aparece nas imagens do óxido de grafite reduzido a 1000 °C também é verificada nas imagens de MET de alta resolução (Fig. 44). Nessas imagens é possível ver poucas regiões em que as lâminas estão mais alinhadas, como uma tentativa de restaurar a rede de carbonos sp^2 .

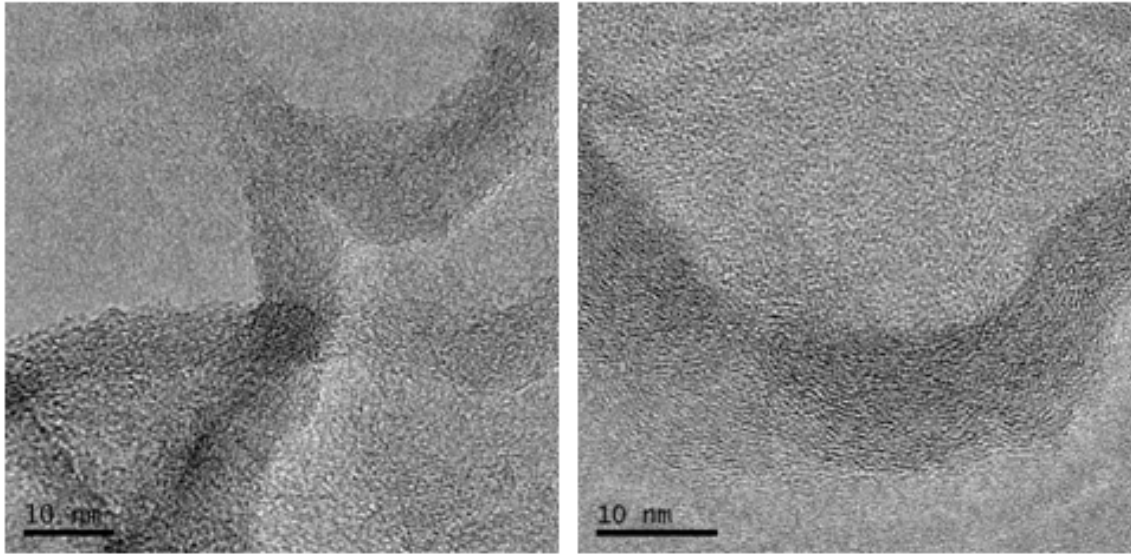


Figura 44: Imagens de MET de alta resolução da amostra de óxido de grafite reduzido a 1000 °C.

O processo de oxidação introduz nas nanolâminas de grafeno, grupos hidroxila, epóxi, carboxila e carbonila, situados principalmente nas bordas das nanolâminas³⁹. Um modo de verificar a presença desses grupos é a técnica de espectroscopia de infravermelho. A Figura 45 apresenta os espectros de FTIR de NG, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido.

A amostra de NG apresenta uma banda larga centrada em 3440 cm^{-1} atribuída ao estiramento de vibrações de grupos OH. A banda a 1100 cm^{-1} é devida à ligação C-O associada aos grupos hydroxila. Em 1630 cm^{-1} aparece uma banda associada ao alongamento de C = C.

A amostra GO apresentou uma banda forte e larga entre 2500 e 3500 cm^{-1} . Esta banda é devida ao estiramento da ligação O-H, na qual estariam superpostos OH de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos. A presença de ácidos carboxílicos está também representada por uma pequena banda a 1720 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação C=O, que aparece como um ombro de uma banda maior, em aproximadamente 1617 cm^{-1} , resultante do estiramento C=C dos anéis fenílicos. A banda em 1350 cm^{-1} é devida à deformação angular no plano da ligação OH. Em 1064 cm^{-1} aparece uma banda resultante do estiramento da ligação C-O, ambas pertencentes a álcoois ou fenóis.

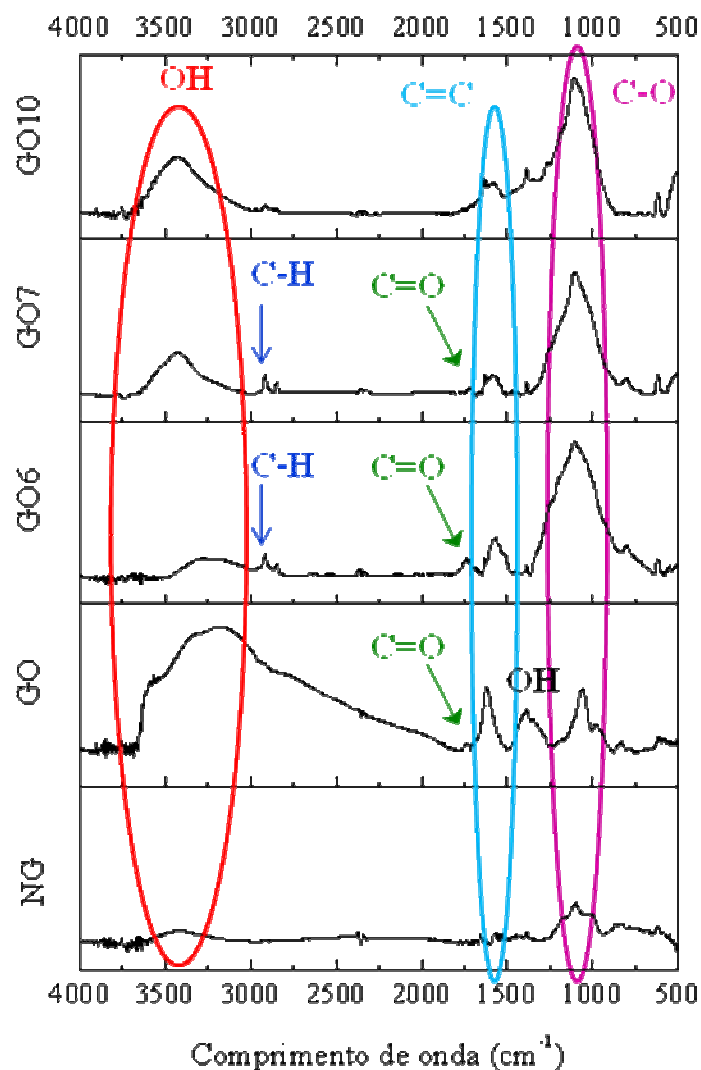


Figura 45: Espectro de FTIR das amostras: NG, GO, GO6, GO7 e GO10.

As amostras que foram ao forno (GO6, GO7 e GO10) apresentaram em 3300 cm^{-1} uma banda de estiramento da ligação OH de fenol ou álcool, bem como uma banda posicionada em aproximadamente 1350 cm^{-1} que está associada à deformação angular no plano da ligação OH. Também aparece uma banda em 1064 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-O. Além disso, as amostras GO6 e GO7 mostraram a presença de carbonila, bem como a presença de ligações C-H provenientes de carbono sp^3 .

Essas amostras de óxidos de grafite reduzidos apresentam vibrações de ligações OH provenientes, principalmente, de alcoóis e fenóis, pois a presença de carboxila é verificada por uma banda bastante alargada como no espectro de GO. Essa é a principal diferença entre os espectros das amostras de óxidos de grafite reduzidos em relação ao espectro do GO. Isso indica que o processo de redução realmente tenta restaurar a rede π da grafite.

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman tem sido muito utilizada na caracterização de materiais gráfiticos para investigar as características estruturais e eletrônicas desses materiais, principalmente a respeito das diferentes formas cristalinas e amorfas que compõem o material, identificando o grau de desordem da rede cristalina. Em outras palavras, a espectroscopia Raman fornece informações úteis sobre os defeitos (banda D), a vibração no plano de átomos de carbono sp^2 (banda G, característica de todos os materiais carbonosos com hibridização sp^2) e a ordem de empilhamento (banda 2D ou G'). A banda 2D é a segunda ordem da banda D; ou seja, ocorrem dois eventos consecutivos de espalhamento^{99,100}. Além disso, a banda 2D é uma das mais importantes do espectro Raman porque torna possível a identificação de ocorrência de monolamina de grafeno no material. Para isso, no entanto, o material deve ter no máximo cinco lâminas de grafeno empilhadas.

A Figura 46 mostra um espectro de Raman de segunda ordem enfatizando o pico 2D, em que o autor conclui que uma monolamina de grafeno apresenta um pico estreito. A medida que o número de lâminas aumenta, o pico torna-se mais alargado. Acima de cinco lâminas ocorre a formação de um ombro. A partir desse momento é mais difícil distinguir o número de lâminas de grafeno de um cristal de grafite¹⁰¹.

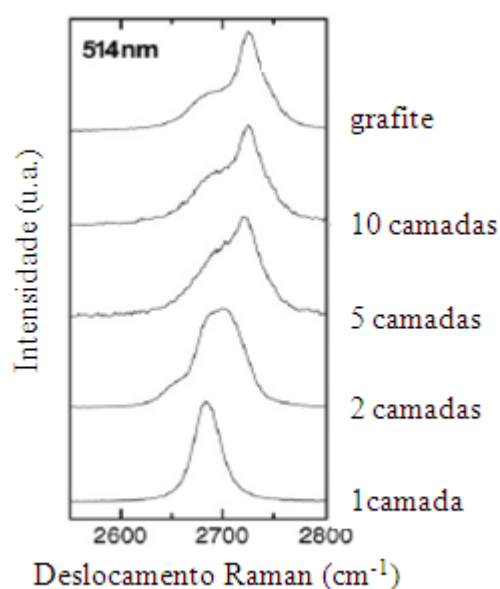


Figura 46: Evolução do pico 2D como uma função do número de lâminas de grafeno¹⁰¹.

A Figura 47 mostra os espectros de Raman para as NG, os óxidos de grafite e também para os óxidos de grafite reduzidos. A amostra de NG apresenta um pequeno pico em 1344 cm^{-1} , referente à banda D e isso mostra que as NG possuem poucos defeitos na sua estrutura⁷⁰. Um pico intenso e estreito pode ser observado em 1588 cm^{-1} e se refere à banda G da estrutura da grafite (carbonos sp^2). O pico referente à banda 2D aparece em aproximadamente 2710 cm^{-1} e é bastante alargado. A amostra do óxido de grafite (GO) mostra curvas características de carbono amorfo, com as bandas D e G bastante alargadas e nenhum pico na zona de segunda ordem. As amostras dos óxidos de grafite que sofreram tratamento térmico (GO6, GO7, GO10 e GO10-U) mostram uma tentativa de restauração da rede de carbonos sp^2 . Isso fica mais evidente na amostra GO7 devido ao aparecimento de um pico na zona de segunda ordem (banda 2D) (destacado no espectro pela seta preta), indicando o aparecimento de lâminas de grafenos organizadas. No entanto, a ausência de picos (2D) nessa zona não pode ser visto como um indicativo de que não há monolâminas de grafeno ou um pequeno empilhamento de lâminas organizadas. Pode haver grafenos, mas a quantidade pode ser muito pequena em relação à quantidade de carbono sp^3 , não ocorrendo a incidência significativa de um sinal.

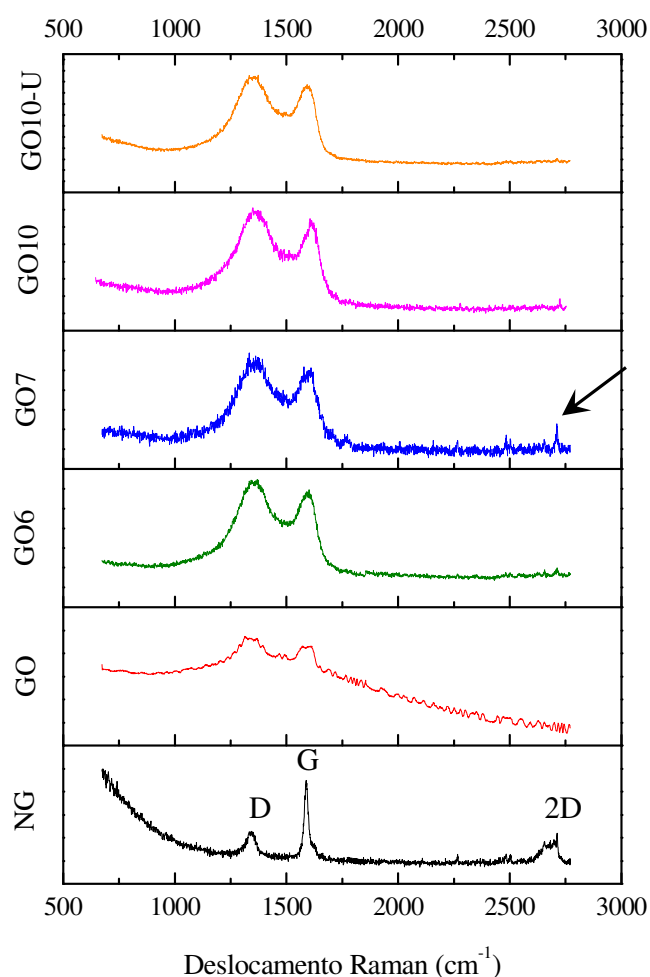


Figura 47: Espectro de Raman: NG, GO, GO6, GO7, GO10 e GO10-U.

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar o comportamento térmico das amostras de NG, óxidos de grafite e óxidos de grafite reduzidos. As curvas de TGA são apresentadas na Figura 48. As NG são extremamente estáveis até 800 °C porque não possuem átomos de oxigênio em quantidade suficiente para desestabilizar sua estrutura. Isso é comprovado pela ausência de perda de massa. Por outro lado, a amostra de óxido de grafite, GO, é termicamente instável. O óxido de grafite, GO, começa a perder massa em aproximadamente 237 °C e atinge a temperatura de velocidade de degradação máxima em 361 °C. Essas perdas de massa são caracterizadas pela decomposição de grupos contendo oxigênio, normalmente CO₂ e H₂O^{45,48}. Já as amostras de óxidos de grafite reduzidos apresentam uma estabilidade térmica melhor, porque grande parte desses grupos que contêm oxigênio já foram removidos no tratamento térmico de redução. Mas a amostra GO6 ainda mostra uma pequena perda de massa por volta de 304 °C, além de

perda de umidade em 93 °C. Então, a temperatura de 600 °C não é suficiente para a decomposição desses grupos de modo que não haja mais perdas quando a amostra é novamente exposta a essa temperatura.

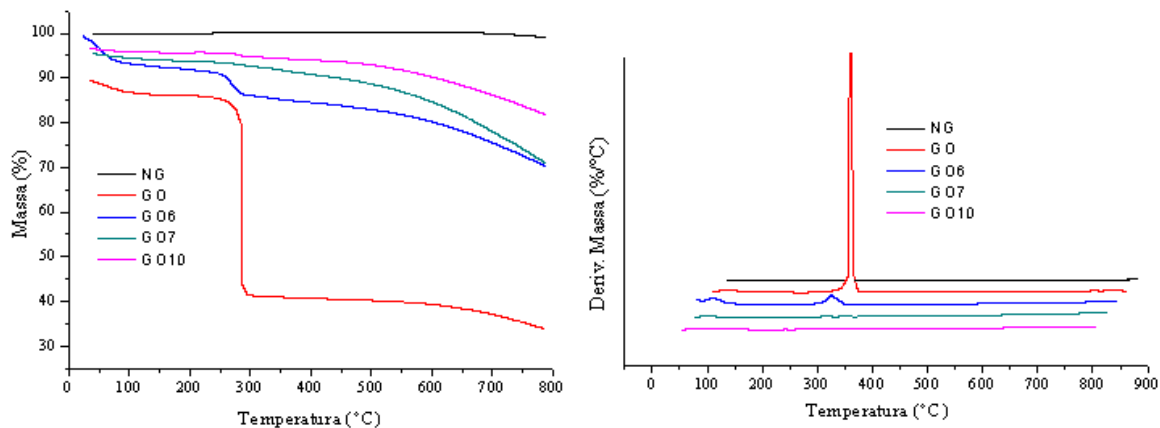


Figura 48: Análise de TGA das amostras de NG, óxidos de grafite e óxidos de grafite reduzidos: A- TG e B- DTG.

4.5 COMENTÁRIOS FINAIS

A partir da grafite foi possível obter nanolâminas de grafeno e introduzir na matriz de polietileno por meio da polimerização *in situ*. As principais propriedades dos nanocompósitos resultantes foram investigadas para verificar a influência das nanolâminas de grafeno no polímero.

O óxido de grafite foi obtido a partir da grafite como uma tentativa de obter monolâminas de grafeno, por meio do processo de redução. O óxido de grafite reduzido se apresentou na forma de carbono amorfo, mas também foi constatada a presença de grafeno. Esse óxido de grafite reduzido não foi utilizado para a obtenção de nanocompósitos devido ao alto teor de carbono amorfo, resultado do severo processo de oxidação.

5 CONCLUSÕES

Nanolâminas de grafeno (NG), foram obtidas por tratamentos químicos e físicos na grafite sem romper sua estrutura grafitica. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou a presença de regiões em que as nanolâminas de grafeno mantém uma estrutura organizada, cujas lâminas estão mais ordenadas e outras regiões em que está mais desorganizada. Além disso, foram obtidas regiões com empilhamento de lâminas de grafeno com dez lâminas.

O método empregado na síntese do óxido de grafite, a partir da grafite, para a obtenção de monolâminas de grafeno foi muito forte, rompendo a estrutura hexagonal dos átomos de carbono. O processo de redução térmica não foi suficiente para restaurar a estrutura original das nanolâminas de grafeno, apesar de ter sido obtido grafeno. Por outro lado foi verificado um aumento na estabilidade térmica das amostras de óxido de grafite reduzido com o aumento da temperatura de redução.

A obtenção de nanocompósitos ocorreu por meio da polimerização *in situ*, que se mostrou eficiente para a síntese de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno. Esse método mostrou um grande potencial para se obter nanocompósitos com boa dispersão e distribuição da nanocarga na matriz polimérica, mesmo com percentuais de carga acima de 5% (p/p). Ademais, o tratamento prévio, realizado nas nanolâminas de grafeno para que não houvesse a desativação do catalisador, foi eficiente para a síntese dos nanocompósitos, pois a atividade catalítica não sofreu mudanças significativas. Em outras palavras, se obteve nanocompósitos com rendimento comparável ao polietileno puro. O catalisador metalocênico também se mostrou eficiente para as reações de polimerização *in situ* dos nanocompósitos.

Uma melhora significativa na estabilidade térmica dos nanocompósitos foi observada na presença de grafite. A temperatura de início de degradação aumentou 30°C nos nanocompósitos com 2,8 e 5,6% (p/p) de NG. A temperatura de degradação máxima também aumentou 30°C no nanocompósito com 14,3% (p/p) em relação ao polietileno puro.

O estudo das propriedades mecânicas, tanto no modo estático quanto no modo dinâmico, mostraram que as nanolâminas de grafeno promoveram rigidez na matriz do polietileno. Apesar disso, o polímero não perdeu sua processabilidade.

As medidas de impedância mostraram um aumento de mais de dez mil vezes na condutividade elétrica do nanocompósito com 14,3% (p/p) de nanolâminas de grafeno.

Essa melhoria está relacionada a um aumento da mobilidade na rede e na densidade do potencial dos portadores de carga. Mas com a adição de 20,9% (p/p) de NG o polietileno passa de material isolante para semicondutor.

Como não havia e ainda não há muitos estudos envolvendo nanocompósitos de PE/nanolâminas de grafeno por polimerização *in situ*, foram estudadas as principais propriedades. Constatou-se que é muito difícil aliar ganho em propriedades mecânicas e condutoras ao mesmo tempo, principalmente com uma carga tão rígida como a grafite. Se por um lado, aumentando a quantidade de carga na matriz polimérica, havia aumento a condutividade elétrica, por outro havia uma diminuição nas propriedades mecânicas. A síntese de nanocompósitos poliméricos deve ser realizada com uma finalidade específica, pois não se consegue obter ganho em todas as propriedades. Algumas serão diminuídas e outras aumentadas. Por isso é de fundamental importância saber qual a propriedade que se quer aumentar e investir para que o objetivo seja alcançado.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificar o processo de síntese do óxido de grafite para diminuir o teor de carbono amorfo e aumentar a quantidade de grafeno.
- Reduzir o óxido de grafite utilizando processos químicos e térmicos concomitantemente.
- Sintetizar nanocompósitos de polietileno/grafeno sendo o grafeno obtido a partir do óxido de grafite.
- Estudar as principais propriedades desses nanocompósitos.

6 REFERÊNCIAS

- 1 http://www.mme.gov.br/portalmme/opencms/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT41_Perfil_da_Grafita.pdf. Acesso em: 20 jul. 2011.
- 2 T. G. Gopakumar; D. J. Y. S. Pagé, *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 1162.
- 3 J. J. George; A. K. Bhowmick, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 702.
- 4 H. Kim; C. W. Macosko, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3317.
- 5 R. Sengupta; M. Bhattacharya; S. Bandyopadhyay; A. K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 638.
- 6 Y. Pan; Z. Yu; Y. Ou; G. Hu, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys* **2000**, *38*, 1626.
- 7 A. F. Padilha, *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*. Hemus: Curitiba, 2000.
- 8 A. K. Geim; K. S. Novoselov, *Nature* **2007**, *6*, 183.
- 9 Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/. Acesso em: 04 jan. 2012.
- 10 K. S. Novoselov; A. K. Geim; S. V. Morozov; D. Jiang; Y. Zhang; S. V. Dubonos; I. V. Grigorieva; A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666.
- 11 H. A. Becerril; J. Mao; Z. Liu; R. M. Stoltenberg; Z. Bao; Y. Chen, *ACS Nano* **2008**, *2*, 463.
- 12 A. A. Balandin; S. Ghosh; W. Bao; I. Calizo; D. Teweldebrhan; F. Miao; C. N. Lau, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902.
- 13 C. Lee; X. Wei; J. W. Kysar; J. Hone, *Science* **2008**, *321*, 385.
- 14 (a) S. J. Chae; F. Günes ; K. K. Kim; E. S. Kim; G. H. Han; S. M. Kim; H.-J. Shin; S.-M. Yoon; J.-Y. Choi; M. H. Park; C. W. Yang; D. Pribat; Y. H. Lee, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2328. (b) C. Di; D. Wei; G. Yu; Y. Liu; Y. Guo; D. Zhu, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3289.
- 15 P. W. Sutter; J.-I. Flege; E. A. Sutter, *Nature Mater.* **2008**, *7*, 406.
- 16 C.-D. Kim; B.-K. Min; W.-S. Jung, *Carbon* **2009**, *47*, 1610.
- 17 N. Li; Z. Wang; K. Zhao; Z. Shi; Z. Gu; S. Xu, *Carbon* **2010**, *48*, 255.
- 18 M. J. Allen; V. C. Tung; R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132.
- 19 C. Soldano; A. Mahmood; E. Dujardin, *Carbon* **2010**, *48*, 2127.
- 20 H. Kim; A. A. Abdala; C. W. Macosko, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6515.

21 Disponível em:

<http://www.sciencemag.org/content/suppl/2004/10/20/306.5696.666.DC1/Novoselov.SOM.pdf>. Acesso em: 06 jan. 2012.

22 D. D. L. Chung, *J. Mat. Sci.* **2002**, *37*, 1475.

23 G. Chen; C. Wu; W. Weng; D. Wu; W. Yan, *Polymer* **2003**, *44*, 1781.

24 B. Debelak; K. Lafdi, *Carbon* **2007**, *45*, 1727.

25 A. V. Yakovlev; A. I. Finaenov; S. L. Zabud'kov; E. V. Yakovleva, *Russ. J. Appl. Chem.* **2006**, *79*, 1741.

26 J. Li; Q. Liu; H. Da, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1832.

27 G.-H. Chen; D.-J. Wu; W.-G. Weng; W.-L. Yan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2506.

28 G. Chen; W. Weng; D. Wu; C. Wu, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2329.

29 X.S. Du; M. Xiao; Y.Z. Meng, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1489.

30 K. Kalaitzidou; H. Fukushima; L. T. Drzal, *Compos: Part A* **2007**, *38*, 1675.

31 L. M. Viculis; J. J. Mack; O. M. Mayer; H. T. Hahn; R. B. Kaner, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 974.

32 G. Eda; J. Ball; C. Mattevi; M. Acik; L. Artiglia; G. Granozzi; Y. Chabal; T. D. Anthopoulos; M. Chhowalla, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11217.

33 B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249.

34 D. R. Dreyer; S. Park; C. W. Bielawski; R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.

35 L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481.

36 D. C. Marcano; D. V. Kosynkin; J. M. Berlin; A. Sinitskii; Z. Sun; A. Slesarev; L. B. Alemany; W. Lu; J. M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806.

37 W. S. Hummers; R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339.

38 A. Buchsteiner; A. Lerf; J. Pieper, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22328.

39 J. R. Potts; D. R. Dreyer; C. W. Bielawski; R. S. Ruoff, *Polymer* **2011**, *52*, 5.

40 S. Park; R. S. Ruoff, *Nature Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217.

41 H. C. Schniepp; J.-L. Li; M. J. McAllister; H. Sai; M. Herrera-Alonso; D. H. Adamson; R. K. Prud'homme; R. Car; D. A. Saville; I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535.

42 G. Wang; X. Shen; B. Wang; J. Yao; J. Park, *Carbon* **2009**, *47*, 1359.

43 S. Stankovich; D. A. Dikin; G. H. B. Dommett; K. M. Kohlhaas; E. J. Zimney; E. A. Stach; R. D. Piner; S. T. Nguyen; R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, *442*, 282.

44 Y. Si; E. T. Samulski, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1679.

45 G. Wang; J. Yang; J. Park; X. Gou; B. Wang; H. Liu; J. Yao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8192.

- 46 S. Stankovich; D. A. Dikin; R. D. Piner; K. A. Kohlhaas; A. Kleinhammes; Y. Jia; Y. Wu; S. T. Nguyen; R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558.
- 47 P. Steurer; R. Wissert; R. Thomann; R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 316.
- 48 M. J. McAllister; J.-L. Li; D. H. Adamson; H. C. Schniepp; A. A. Abdala; J. Liu; M. Herrera-Alonso; D. L. Milius; R. Car; R. K. Prud'homme; I. A. Aksay, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4396.
- 49 M. P. Villanueva; L. Cabedo; J. M. Lagarón; E. Giménez, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 1325.
- 50 F. M. B. Coutinho; I. L. Mello; L. C. S. Maria, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2003**, *13*, 1.
- 51 F. C. Fim, *Novo catalisador de zircônio para polimerização de olefinas.* **2007**, Dissertação (Mestrado em Química) – UFRGS, Porto Alegre.
- 52 H. M. Mark; N. M. Bikales; C. G. Overberg; G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John-Wiley & Sons, 1986.
- 53 K. Chrissafis; K. M. Paraskevopoulos; I. Tsiaoussis; D. Bikiaris, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 1606.
- 54 M. Pluta; M. Alexandre; S. Blacher; P. Dubois; R. Jerome, *Polymer* **2001**, *42*, 9293.
- 55 Q. Wang; Z. Zhou; L. Song; H. Xu; L. Wang, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2004**, *42*, 38.
- 56 M. Alexandre; P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. R.* **2000**, *28*, 1.
- 57 D.R. Paul; L.M. Robeson, *Polymer* **2008**, *49*, 3187.
- 58 T. Kuilla; S. Bhadra; D. Yao; N. H. Kim; S. Bose; J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1350.
- 59 R. Verdejo; M. M. Bernal; L. J. Romasanta; M. A. Lopez-Manchado, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3301.
- 60 K. Wakabayashi; C. Pierre; D. A. Dikin; R. S. Ruoff; T. Ramanathan; L. C. Brinson; J. M. Torkelson *Macromolecules* **2008**, *41*, 1905.
- 61 H. Mirzazadeha; A. A. Katbaba; A. N. Hrymak, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22* 863.
- 62 Y. Li; G. H. Chen; *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 882.
- 63 J. W. Shen; X. M. Chen; W. Y. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 1864.
- 64 T. Kuila; B. J. Jung; X. F. Yi; J. H. Lee, *Adv. Mat. Res.* **2011**, *410*, 152.
- 65 M. Alexandre; M. Pluta; P. Dubois; R. Jérôme, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2239.

- 66 G. Zheng; J. Wu; W. Wang; C. Pan, *Carbon* **2004**, *42*, 2839.
- 67 G. Leone; F. Bertini; M. Canetti; L. Boggioni; L. Conzatti; I. Tritto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 548.
- 68 W. Zheng; X. Lu; S.-C. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2781.
- 69 L. Wang; G. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 2029.
- 70 J. Wang; C. Xu; H. Hu; L. Wan; R. Chen; H. Zheng; F. Liu; M. Zhang; X. Shang; X. Wang, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *13*, 869.
- 71 a) J. Du ; L. Zhao ; Y. Zeng ; L. Zhang ; F. Li ; P. Liu, *Carbon* **2011**, *49*, 1094. b) S. Bredeu; S. Peeterbroeck; D. Bonduel; M. Alexandre; P. Dubois, *Polym. Int.* **2008**, *553*, 547.
- 72 H. Pang; T. Chen; G. Zhang; B. Zeng; Z.-M. Li, *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 2226.
- 73 W. Amarego; D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, **1997**, 4^o ed.
- 74 G. Chen; W. Weng; D. Wu; C. Wu, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2329.
- 75 G. Chen; *Carbon*, **2003**, *41*, 579.
- 76 G. L. B. Galland, *Correlação da microestrutura com as propriedades dos copolímeros de etileno com α -olefinas*. **1996**, Tese (Doutorado em Química) – UFRGS, Porto Alegre.
- 77 L. Nyikos; T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 1533.
- 78 X. Qian; N. Gu; Z. Cheng; X. Yang; E. Wang; S. Dong, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1829.
- 79 G. Bodor, *Structural Investigation of Polymer*; In *Polymers Science and Technology*; New York: Ellis Horwood, **1991**.
- 80 J. W. Shen; W. Y. Huang; S. W. Zuo; J. Hou, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 51.
- 81 E. F. Lucas; B. G. Soares; E. E. C. Monteiro, *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
- 82 K. Lozano; E. V. Barrera, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 125.
- 83 S. Yang; J. Taha-Tijerina; V. Serrato-Diaz; K. Hernandez; K. Lozano, *Compos: Part B* **2007**, *38*, 228.
- 84 A. Pegoretti; M. Ashkar; C. Migliaresi; G. Marom, *Compos. Sci. Technol.* **2000**, *60*, 1181.
- 85 H. Baniasadi; A. Ramazani; S. J. Nikkhah, *Mat. Design.* **2010**, *31*, 76.
- 86 K. Jayanarayanan; S. Thomas; K. Joseph, *Compos.: Part A* **2008**, *39*, 164.
- 87 A. Vasiljevic-Shikaleska; F. Popovska-Pavlovska; S. Cimmino; D. Duraccio; C. Silvestre, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 1320.

- 88** K. P. Pramoda; H. Hussain; H. M. Koh; H. R. Tan; C. B. He, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4262.
- 89** S. V. J. Canevarolo, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo; Artliber, 2004.
- 90** S. Kar; P. K. Maji; A. K. Bhowmick, *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 64.
- 91** A. K. Barick; D. K. Tripathy; *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 484.
- 92** Y. She; G. Chen; D. Wu, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 679.
- 93** G. Sui; W. H. Zhong; X. Ren; X. Q. Wang; X. P. Yang, *Mat. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 404.
- 94** M. Wang; F. Zhao; Z. Guo; S. Dong, *Electrochim. Acta.* **2004**, *49*, 3595.
- 95** M. Nanda; D. K. Tripathy, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 2758.
- 96** V. Panwar; R. M. Mehra, *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 2178.
- 97** D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*. Philadelphia: Taylor e Francis, 2003.
- 98** R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*. New York: John Wiley, 1998.
- 99** Z. Ni; Y. Wang; T. Yu; Z. Shen. *Nano Res.* **2008**, *1*, 273.
- 100** A. O. Lobo; A. A. Martin; E. F. Antunes; V. J. Trava-Airoldi; E. J. Corat, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, **2005**, *24*, 98.
- 101** A. C. Ferrari, *Sol. State Commun.* **2007**, *143*, 47.

7 ANEXOS

7.1 ANEXO A: TEORIA DA PERCOLAÇÃO

O conceito da Teoria da Percolação proposto por Broadbent e Hammersly na década de 50 para estudar a passagem de um fluido em um meio desordenado, é utilizado para compreender os mecanismos de condução em compósitos poliméricos condutores⁹⁷. A Teoria da Percolação explica satisfatoriamente a mudança na condutividade elétrica de polímeros isolantes com a incorporação de cargas condutoras na matriz polimérica.

A Teoria da Percolação aplicada à condutividade elétrica de nanocompósitos baseia-se na formação de um caminho condutor unindo os lados opostos do material. Esse caminho é formado através da conexão de partículas condutoras (carga) na matriz isolante, formando a passagem pela qual os portadores de carga se locomovem dentro da matriz até alcançar os extremos do material.

Limite de Percolação

A Figura A-1 representa um sistema qualquer de percolação em uma rede quadrada.

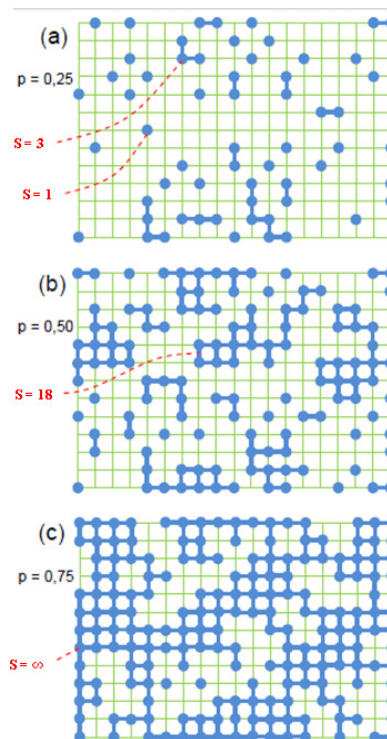


Figura A-1: Sistema de percolação com diferentes concentrações de carga: a) $p = 0,25$; b) $p = 0,50$ e c) $p = 0,75$. Ref. 98

Aproveita-se a Fig. A-1 para fazer um estudo comparativo com o sistema de nanocompósitos PE/grafite. Os círculos azuis são lamelas de grafite e as linhas da grade (verde) são as cadeias de polietileno. Os três quadros representam a mesma região do sistema, mas com três concentrações diferentes de grafite: a) $p = 0,25$; b) $p = 0,50$ e c) $p = 0,75$. A união de lamelas (círculos azuis adjacentes conectados por ligações) produz *clusters* de tamanho s .

O que se vê nas redes da Fig. A-1 a e b é que o aumento da quantidade de carga aumenta o tamanho dos *clusters*, mas que não foi ainda suficiente para conectar os dois lados opostos do sistema de rede; ou seja, a percolação ainda não começou. Quando $p = 0,75$ (Fig. A-1 c), vê-se que existe uma ampla variedade de tamanho de *clusters* e que há um “caminho” ligando os dois opostos da rede. O limite de percolação, p_c , é definido como o valor crítico de p no qual surge um *cluster* “infinito” pela primeira vez. Esse limite de percolação está relacionado com a quantidade de carga incorporada na matriz polimérica. Quando o limite de percolação é atingido, diz-se que o sistema percolou. Abaixo desse valor, o sistema nunca percola; acima dele, percola sempre. Relacionando isso com a Fig. A-1, pode-se dizer que o sistema está abaixo do p_c em A-1 a, está próxima ao p_c em A-1 b e está acima do p_c em A-1 c.

Cálculo do limite crítico de percolação

O limite crítico de percolação de um nanocompósito pode ser determinado a partir das equações clássicas da teoria da percolação. De acordo com a teoria da percolação, a condutividade (σ) do nanocompósito pode ser calculada pela equação abaixo:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t$$

onde φ é a fração de volume da carga, φ_c é a fração crítica de volume da carga na qual o sistema começa a percolar, σ é a condutividade do nanocompósito, σ_0 é a constante de proporcionalidade relacionada com a condutividade intrínseca da carga e t é o expoente crítico que reflete a dimensionalidade do sistema. Em um sistema a duas dimensões, o valor de t deve estar entre 1,0 e 1,3 (Ref. 71a).