FERNANDA CABRERA FLORES VALIM

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE COMPÓSITOS REFORÇADOS
COM ÓXIDO DE GRAFITE EM MATRIZ DE POLI(METACRILATO DE
METILA)**

São Paulo

2015

FERNANDA CABRERA FLORES VALIM

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM
ÓXIDO DE GRAFITE EM MATRIZ DE POLI(METACRILATO DE METILA)**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo, para a obtenção do título de
Mestre em Ciências dos Materiais.

São Paulo

2015

FERNANDA CABRERA FLORES VALIM

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM
ÓXIDO DE GRAFITE EM MATRIZ DE POLI(METACRILATO DE METILA)**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo, para a obtenção do título de
Mestre em Ciências dos Materiais.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof^a Dra. Ticiane Sanches Valera

São Paulo

2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Valim, Fernanda Cabrera Flores

Comportamento Reológico de Compósitos Reforçados com Óxido de Grafite em Matriz de Poli(metacrilato de metila) / F. C. F. Valim -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

99 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Nanocompósitos 2.Óxido de Grafite 3.Grafeno 4.PMMA 5.Reologia
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus amados pais, Elizabeth Cabrera Flores Valim e Amado José Valim, por terem sempre me acolhido, acreditado em mim e me proporcionado todas as oportunidades que puderam oferecer em meu crescimento pessoal e profissional, podendo eu hoje realizar este trabalho;

À Prof^a. Dra. Ticiane Sanches Valera, que sempre esteve à disposição e se dedicou com muita paciência a me orientar, ensinar, ajudar e incentivar com a pesquisa realizada;

Ao Prof. Dr. Márcio Yee, que com sua paciência e bom humor, sempre esteve disponível no dia-a-dia e no “whatsapp” para me ensinar e orientar em todas as dificuldades encontradas;

À minha querida irmã Natália Cabrera Flores Valim, que antes de tudo é minha grande amiga e companheira para todos os passeios e guloseimas para aliviar as tensões;

Aos amigos, e principalmente parceiros, que levarei para sempre com muito carinho! Que não só compartilhei o laboratório, mas sim conhecimento, guloseimas, cineminhas, Porto de Galinhas e principalmente muitas risadas! Natália e Carla, que foram minhas confidentes nesses anos! Kleber e seu coração enorme! Leice, minha guru! Anita, que foi meu braço direito e esquerdo nesses últimos meses! Camila e seus brigadeiros mágicos! Eder, Natália Fidalgo, Douglas, Pedro, Kaori, Letícia e Suellen que mesmo não tendo muito contato no dia-a-dia levo com carinho;

Aos amigos de outros laboratórios, que compartilhamos muitas risadas, desabafos, beakers, espátulas, reagentes... rs

Aos familiares, amigos de infância, de Guará e de MG que sempre compreenderam minha ausência em importantes eventos, ao qual, precisei me dedicar ao mestrado, e que, mesmo assim, sempre me apoiaram.

Aos profissionais que de alguma forma abriram muitas portas nesta minha jornada: Prof. Dr. Guilherme F. B. Lenz e Silva, Prof. Dr. Mauro F. P. da Silva, Prof. Dr. Guilhermino Fachine, Prof. Dr. Sérgio Domingues, obrigada pelos ensinamentos!

Aos funcionários do Departamento PMT, em especial, ao Rubens e Danilo que me ajudaram em diversas instalações no laboratório que permitiram o andamento da minha pesquisa. Ao pessoal da secretaria Suellen, Patrícia, Vera e Ivo que sempre se mostraram muito prestativos para ajudar com toda parte burocrática. Ao Rafael e Lívio, que quebraram muitos galhos para viabilizar esta pesquisa.

À todos que me ajudaram muito com a parte experimental, Douglas Milanez (Bibliometria), Natália Massaro (Análise Térmica), José Veríssimo (MEV), Igor Abe (Raman), Juliana Lívi (DRX), Joice Miagava (FTIR), Kleber Guimarães e Douglas da Silva (TGA), Marcelo e Adão Caetano (MET), Cecília Salvadori (AFM), Guilhermino Fachine e Kleber Vacciolli (GPC), Gibran Vasconcelos e Lays Fitaroni (DSC), Hugo Hashimoto (Ultrasonic); sem vocês este trabalho seria incompleto!

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

À todos que de alguma forma colaboraram com este trabalho, meu sincero:
Muito Obrigada!!!

“Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe.”

(Clarice Lispector)

RESUMO

Neste trabalho, foram obtidos compósitos poliméricos de Óxido de Grafite (GO) incorporado em Poli(metacrilato de metila) (PMMA). A obtenção do Óxido de Grafite foi realizada por dois diferentes métodos: método de Hummers modificado e método de Staudenmaier. Em seguida, foi ainda adicionada uma etapa secundária de tratamento térmico à 1000 °C nos GOs obtidos a fim de expandir as lamelas de grafite e remover os grupos funcionais aderidos durante o ataque ácido do grafite. As cargas obtidas foram caracterizadas com o auxílio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia de Força Atômica (AFM), constatando a formação do Óxido de Grafite por ambos os métodos, e ainda a expansão das folhas após o tratamento térmico. O estudo comparativo dos compósitos de matriz polimérica com 1, 3 e 5 % de concentração de GO antes do tratamento térmico e 1 e 3 % após o tratamento térmico foi realizado com o objetivo de entender a contribuição nas propriedades reológicas do polímero com a adição da carga de GO. Os compósitos poliméricos foram obtidos através de um misturador interno, variando-se o método de adição da carga na matriz polimérica – via solvente ou via moinho - para estudar a melhor dispersão da carga na matriz. Os compósitos PMMA/GO foram caracterizados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); e por ensaios reológicos de Varredura de Deformação, Varredura de Tempo, e Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes (COPA). Os resultados reológicos apresentaram um aumento da viscosidade complexa tanto na Varredura de Tempo, quanto no COPA. De acordo com a metodologia adotada, ainda não foi possível verificar o aumento crescente da viscosidade complexa a baixas frequências. Este aumento de viscosidade indicaria que o Óxido de Grafite formou uma rede tridimensional, cuja percolação impede que as cadeias poliméricas relaxem completamente.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Óxido de Grafite. Grafeno. PMMA. Reologia.

ABSTRACT

In this study, composites of graphite oxide (GO) in poly(methyl methacrylate) (PMMA) were obtained. Obtaining of graphite oxide was performed by two potential methods by literature: modified Hummers method and Staudenmaier method; Then, a secondary GOs obtained heat treatment step - at 1000° C - was added in order to expand the graphite flakes and remove functional groups attached during the acid attack of graphite. The reinforcement obtained by both methods were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Infra Red Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Atomic Force Microscopy (AFM), confirming the formation of Graphite Oxide by both methods, and also the expansion of the leaves after the heat treatment. Then, a comparative study of the polymer matrix composites with 1, 3 and 5 % concentration of oxides graphite before the heat treatment and 1 and 3 % after the heat treatment was performed in order to understand the contribution to the rheological properties of the polymer with the addition of GO reinforcement. The composites were obtained by internal mixer, varying the load adding method in the polymeric matrix - via mill and via solvent - to study the best dispersion of GO in the matrix. The samples were characterized by Gel Permeation Chromatography (GPC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM); and rheological measurements of Deformation Scan, Time Sweep, and Small Amplitude Oscillatory Shear (SAOS). The rheological results showed an increase in complex viscosity at both Time Sweep, as in SAOS. However, it was not possible to verify the increase of complex viscosity at low frequencies, that would indicate that graphite oxide form a three-dimensional arrangement, which prevents the percolation of the polymer chains, letting them to relax completely.

Keywords: Nanocomposites. Graphite Oxide. Graphene. PMMA. Rheology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelos moleculares dos diferentes tipos de nanoestruturas de carbono: (a) fulerenos (C ₆₀), (b) nanocebolos, (c) nanotubos de carbono, (d) nanocones, (e) nanotoroides, (f) grafeno, (g) cristais de grafite 3D, (h) superfície Haeckelite, (i) nanofitas de grafeno, (j) clusters de grafeno, (k) nanotubos de carbono helicoidal, (l) cadeias curtas de carbono, (m) cristais Schwarziite 3D, (n) nano-espuma de carbono, (o) rede de nanotubos 3D e (p) rede de nanofitas 2D.....	7
Figura 2 – Estados de hibridização dos nanomateriais à base de carbono.	8
Figura 3 – Número de publicações científicas para a nanotecnologia no período de 2000 a 2014.	9
Figura 4 – Participação das pesquisas em nanotecnologia no período de 2000 a 2014.	9
Figura 5 – Ilustração da preparação do Óxido de Grafeno reduzido a partir do Óxido de Grafite.....	11
Figura 6 – Exemplo dos primeiros modelamentos apresentados para a estrutura de Óxido de Grafite.	12
Figura 7 – Diagrama esquemático do processo de oxidação e redução térmica do Óxido de Grafite.	14
Figura 8 – Unidade química de repetição do Poli(metacrilato de metila).	15
Figura 9 – Esquema dos tipos de dispersão do reforço estruturado em camadas incorporado à uma matriz polimérica: a) aglomerado, b) intercalado e c) esfoliado.	16
Figura 10 – Esquema da estrutura do Grafite.	17
Figura 11 – Difractogramas de Grafite (G) e Óxido de Grafite (GO).	18
Figura 12 – Espectroscopia Raman do Grafite e Óxido de Grafite.....	19
Figura 13 – Modelo esquemático de uma folha de Óxido de Grafite.....	20
Figura 14 – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho do Grafite e Óxido de Grafite.	20
Figura 15 – Esquema de Modificação da Estrutura do Grafite após diversos tratamentos visualizado via Microscopia Eletrônica de Varredura.....	21

Figura 16 – Imagens de folhas de óxido de grafeno e grafeno isolados. a) b) e c) Imagem de AFM de folhas de óxido de grafeno em mica e d) imagem de MET de uma folha de grafeno parcialmente dobrado.....	22
Figura 17 – Representação esquemática da resposta reológica esperada para o aumento do número de partículas por unidade de volume.....	26
Figura 18 – Comportamento reológico do a) Grafite e b) GO; em poli(naftalato de etileno) (PEN).....	27
Figura 19 – Módulo de Armazenamento para o compósitos PC/GO.....	28
Figura 20 – Ensaio de COPA para Grafeno-13,2 / PMMA: (a) Módulo de Armazenamento e (b) Viscosidade Complexa; Módulo de Armazenamento para os compósitos: (c) Grafeno-9,6 / PMMA e (d) Grafeno-5.0 / PMMA. *Ensaio reológico realizado com 200 °C com uma deformação de 0,5 %.	29
Figura 21 – Fluxograma dos compósitos obtidos.	36
Figura 22 – Curvas de difração de Raios-X para o Grafite; Óxido de Grafite via Hummers, antes e depois do forno; e Staudenmaier, antes do forno.	43
Figura 23 – Espectroscopia Raman para o Grafite; Óxido de Grafite via Hummers, antes e depois do forno; e Staudenmaier, antes do forno.....	44
Figura 24 – Espectros de FTIR para o Grafite; Óxido de Grafite via Hummers, antes e depois do forno; e Staudenmaier, antes do forno.....	46
Figura 25 – Curva de Termogravimetria para o Óxido de Grafite via Hummers, antes e depois do forno; e Staudenmaier, antes do forno.....	47
Figura 26 – Microscopia Eletrônica de Varredura para a) Grafite comercial, b) GO via Hummers modificado antes do forno, c) GO via Hummers modificado depois do forno, d) GO via Staudenmaier antes do forno.	49
Figura 27 – Microscopia Eletrônica de Transmissão para a) GO via Hummers modificado antes do forno, b) GO via Hummers modificado depois do forno, c) GO via Staudenmaier antes do forno.	50
Figura 28 – a) Microscopia de Força Atômica para o GO via Hummers modificado depois do forno, b) dimensionamento das folhas de GO.....	52
Figura 29 – a) Microscopia de Força Atômica para o GO com multi lamelas - via Hummers modificado depois do forno, b) dimensionamento 3D das folhas de GO.....	53

Figura 30 – Viscosidade Complexa do PMMA puro e dos compósitos contendo 5,0 % em massa de carga, processados por moinho ou por solvente orgânico.	54
Figura 31 – Ensaio de Varredura de Deformação para as amostras de PMMA Puro e para todos os compósitos obtidos.	57
Figura 32 – Ensaio de Varredura de Tempo para as amostras de PMMA puro e os compósitos contendo a) 1,0; b) 3,0 e c) 5,0 % de GO obtidos via Hummers (antes e depois do forno) e grafite comercial.	58
Figura 33 – Ensaio de COPA, apresentando a viscosidade complexa em função da frequência, para as amostras de PMMA puro e os compósitos contendo a) 1,0; b) 3,0 e c) 5,0 % de GO obtidos via Hummers (antes e depois do forno) e grafite comercial.	61
Figura 34 – Ensaio de COPA, apresentando o Módulo de Armazenamento para as amostras de PMMA puro e para os compósitos contendo a) 1,0; b) 3,0 e c) 5,0 % de GO obtidos via Hummers (antes e depois do forno) e grafite comercial.	63
Figura 35 - Ensaio de COPA, apresentando o Módulo de Perda em função da frequência, para as amostras de PMMA puro e para os compósitos contendo a) 1,0; b) 3,0 e c) 5,0 % de GO obtidos via Hummers (antes e depois do forno) e grafite comercial.	64
Figura 36 – Distribuição da Massa Molar para os compósitos contendo 3 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).	66
Figura 37 – Curva de DSC para o PMMA puro e os compósitos contendo 3,0 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).	68
Figura 38 – Curva de Termogravimetria para o PMMA puro e os compósitos contendo 3 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).	69
Figura 39 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito contendo 3,0 % em massa de: a) grafite; b) óxido de grafite via Hummers antes do forno, c) óxido de grafite via Hummers depois do forno; d) óxido de grafite via Staudenmaier antes do Forno.	71

Figura 40 – Microscopia Eletrônica de Transmissão para o compósito contendo 3,0 % em massa de Óxido de Grafite sintetizado via Hummers: a) Antes do Forno, e b) depois do forno.....	72
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Número de publicações científicas e patentes em nanotecnologia e nanomateriais no período de 2001-2010.....	5
Tabela 2 – Propriedades Físicas e Químicas das mais conhecidas Alotropias do Carbono.....	8
Tabela 3 – Comparação da composição química do GO obtido via Hummers e Staudenmaier.	13
Tabela 4 – Condições de esfoliação e propriedades das folhas de grafeno.	29
Tabela 5 – Principais propriedades do PMMA.	31
Tabela 6 – Descrição dos diferentes óxidos de grafite obtidos.	33
Tabela 7 – Composições dos compósitos obtidos.	35
Tabela 8 – Valores obtidos de 2θ e distância interlamelar para as amostras de Grafite e os GOs via métodos de Hummers modificado – antes e depois do forno - e Staudenmaier.	42
Tabela 9 – Dados comparativos dos números de ondas do Grafite; Óxido de Grafite via Hummers, antes e depois do forno; e Staudenmaier, antes do forno.	46
Tabela 10 – Perda de massa percentual dos óxidos de grafite nas faixas de temperatura de 30 – 150 °C , 150 – 450 °C e 450 – 1000 °C.....	48
Tabela 11 – Viscosidade Complexa para as amostras de compósitos processadas via solvente orgânico e via moinho; e diferença percentual entre estas.	55
Tabela 12 – Módulo de Armazenamento obtido pelo ensaio de Varredura de Deformação à 100 e 0,1 rad/s para todos os compósitos processados. ...	56
Tabela 13 – Aumento percentual médio da viscosidade complexa dos compósitos, em relação ao PMMA puro.....	59
Tabela 14 – Massa Molar numérica ($\overline{M}_n$), Massa Molar ponderada ($\overline{M}_w$) e polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) para os compósitos contendo 1 e 3 % em massa de Grafite e GO via Hummer modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).	67
Tabela 15 – Temperatura de Transição Vítreia para os compósitos contendo 1 e 3 % em massa de Grafite e GO via Hummer modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).....	69

Tabela 16 – Temperatura de início de degradação e perda de massa total para os compósitos contendo 1 e 3 % em massa de Grafite e GO via Hummer modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno). ...70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COPA - Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes

DRX - Difração de Raios-X

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

AFM - Microscopia de Força Atômica

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

TGA - Análise Térmogravimétrica

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

PMMA - Poli(Metacrilato de Metila)

PEN - Poli(Naftalato de Etileno)

PC - Policarbonato

GO - Óxido de Grafite (traduzido de Graphite Oxide)

OGr - Óxido de Grafeno Reduzido

GOH - Óxido de Grafite via métodos de Hummers modificado

GOHAF - Óxido de Grafite via métodos de Hummers modificado antes do forno

GOHDF - Óxido de Grafite via métodos de Hummers modificado depois do forno

GOS - Óxido de Grafite via Staudenmaier

GOHAF - Óxido de Grafite via métodos de Hummers modificado antes do forno

L - Largura

D - Diâmetro

L/D - Razão de Aspécto

$\phi_{c,v}$ - Fração volumétrica crítica de partícula para percolação

$\gamma(t)$ - Amplitude de cisalhamento

ω - Frequência de cisalhamento

σ_0 - Amplitude de tensão de cisalhamento

$\sigma(t)$ - Tensão de cisalhamento oscilatório

δ - Ângulo de perda

σ_0 - Amplitude de tensão de cisalhamento

η^* - Viscosidade Complexa

G' - Módulo de Armazenamento

G'' - Módulo de Perda

n - Ordem de Difração

λ - Comprimento de Onda

θ - Ângulo de Difração

$d_{(002)}$ - Distância interplanar do plano 002

$\overline{M}_w$ - Massa molecular média ponderada

$\overline{M}_n$ - Massa molecular média numérica

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ - Polidispersão

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	IX
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1. 1. Generalidades	1
1. 2. Objetivos.....	2
1. 3. Organização do Trabalho	2
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2. 1. Nanotecnologia.....	4
2. 1. 1. Generalidades	4
2. 1. 2. Nanocompósitos.....	5
2. 2. Alotropias do Carbono	7
2. 2. 1. Generalidades.....	7
2. 2. 2. Óxido de Grafite	10
2. 2. 3. Síntese do Óxido de Grafite	12
2. 3. Poli(Metacrilato de Metila)	15
2. 4. Técnicas de Obtenção de Nanocompósitos	16
2. 5. Técnicas de Caracterização da Carga.....	17
2. 5. 1. Difração de Raios-X (DRX)	17
2. 5. 2. Espectroscopia Raman	18
2. 5. 3. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	19
2. 5. 4. Análises Morgológicas (MEV, MET e AFM)	21
2. 6. Propriedades Reológicas.....	22
2. 6. 1. Generalidades.....	22
2. 6. 2. Ensaio de Varredura de Deformação	23
2. 6. 3. Ensaio de Varredura de Tempo	23
2. 6. 4. Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes	24
2. 6. 5. Reologia de Nanocompósitos	24

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3. 1. Materiais utilizados	31
3. 2. Processamento	31
3. 2. 1. Síntese do Óxido de Grafite	31
3. 2. 2. Preparação dos compósitos	34
3. 2. 3. Prensagem das amostras	34
3. 3. Caracterização do Óxido de Grafite	37
3. 3. 1. Difração de Raios-X (DRX)	37
3. 3. 2. Espectroscopia Raman	37
3. 3. 3. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	37
3. 3. 4. Análise Termogravimétrica	37
3. 3. 5. Análises Morfológicas (MEV, MET e AFM)	38
3. 4. Caracterização dos Compósitos PMMA e GO	39
3. 4. 1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	39
3. 4. 2. Análise Térmica (DSC e TGA)	39
3. 4. 3. Análises Morfológicas (MEV e MET)	40
3. 5. Ensaio reológicos	40
3. 5. 1. Ensaio de Varredura de Deformação	40
3. 5. 2. Ensaio de Varredura de Tempo	41
3. 5. 3. Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes (COPA)	41
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4. 1. Caracterização do Óxido de Grafite	42
4. 1. 1. Difração de Raios-X (DRX)	42
4. 1. 2. Espectroscopia Raman	44
4. 1. 3. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	45
4. 1. 4. Análise Termogravimétrica	47
4. 1. 5. Análises Morfológicas (MEV, MET e AFM)	48
4. 2. Ensaio reológicos	49
4. 2. 1. Estudo das rotas de Processamento	55
4. 2. 2. Caracterização dos Compósitos	55
4. 2. 3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	66
4. 2. 4. Análise Térmica (DSC e TGA)	60

4. 2. 5. Análises Morfológicas (MEV e MET).....	60
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	73
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1. 1. Generalidades

Materiais compósitos, sejam eles sintéticos (exemplos: concreto armado, peças automotivas, cabines de avião, embalagens plásticas, etc) ou naturais (exemplos: osso e madeira), são cada vez mais empregados. O princípio da combinação de duas ou mais substâncias puras com propriedades distintas resulta numa combinação sinérgica das propriedades finais do material formado; sejam propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas, térmicas, químicas, e assim por diante ^[1]. Os nanocompósitos trazem não só esta vantagem sinérgica de propriedades, como também, proporcionam altas contribuições nestas propriedades com pequenas concentrações da carga em escala nanométrica ^[2].

Materiais poliméricos reforçados com cargas em escala nanométrica adquirem melhorias em suas propriedades térmicas, elétricas, condutoras e outras. Desta forma, esses polímeros reforçados com nanocargas são os mais pesquisados entre os acadêmicos e as indústrias ^{[3][4]}.

Dentre as alotropias do carbono, o Óxido de Grafite (GO) tem se mostrado promissor na incorporação em matrizes poliméricas em virtude da fácil obtenção do mesmo, aliada a considerável contribuição de propriedades, principalmente elétricas, ao polímero puro ^[5]. Oriundo do Grafite, o Óxido de Grafite apresenta uma pequena variação em sua estrutura, hibridização e presença de grupos laterais, de acordo com a metodologia de síntese adotada em sua fabricação ^{[6][7][8]}.

Mesmo após anos de estudos dedicados na obtenção do GO, dois métodos primários ainda são considerados os de maior eficiência. São eles os métodos de Hummers modificado e Staundenmaier. Estes métodos baseiam-se na esfoliação química do grafite através de ataque com ácidos fortes, principalmente ácido sulfúrico e ácido nítrico ^{[9][10][11]}.

Verificadas as melhores rotas de obtenção da carga do nanocompósito, a escolha da apropriada matriz polimérica é de extrema importância ^[4]. No ramo da nanotecnologia, o polímero comercial poli(metacrilato de metila) vem sendo largamente utilizado, principalmente como: células solares ^{[12][13]}, retardante de chamas ^[14], aplicações biomédicas ^[15] e barreira a gases ^[16]. Nestas aplicações, o

PMMA torna-se altamente atrativo em função de suas propriedades reológicas ^[17], de processabilidade, transparência, estabilidade térmica, rigidez, entre outras ^{[18][19]}.

Neste contexto, o presente trabalho estuda rotas para obtenção do GO e sua incorporação em matriz de PMMA, via adição da carga no polímero em estado amolecido. Na caracterização dos mesmos, foram utilizadas técnicas para a determinação da estrutura formada, sendo algumas delas as análises morfológicas, térmicas e reológicas.

Em baixas deformações, as medidas viscoelásticas de um nanocompósito são altamente sensíveis à carga em escala nanométrica, incorporada em matrizes poliméricas. Estas medidas podem complementar as demais técnicas de caracterização microestrutural, fornecendo informações sobre o grau de esfoliação da carga na matriz de polímero, bem como, sobre o arranjo microestrutural das cadeias poliméricas ^[20].

1. 2. Objetivos

O presente estudo tem como objetivo produzir nanocompósitos de matriz de Poli(metacrilato de metila) (PMMA) reforçado com Óxido de Grafite (GO), o qual foi obtido por duas metodologias distintas. A primeira trata-se do método de Hummers modificado e a segunda é o método de Staudenmaier, ambas baseadas na esfoliação química do grafite por ataque ácido. Uma vez que as cargas tenham sido sintetizadas e caracterizadas, visa-se incorporá-las ao polímero, utilizando um misturador interno, e por fim realizar um estudo reológico do nanocompósito formado. Esta análise foi utilizada para caracterizar a microestrutura dos nanocompósitos, complementando outras caracterizações morfológicas e térmicas.

1. 3. Organização do Trabalho

Para se alcançar os objetivos traçados neste estudo, o trabalho foi dividido em cinco principais etapas:

- 1 Obtenção do Óxido de Grafite via método de Hummers modificado e método de Staudenmaier;
- 2 Caracterização dos GOs obtidos através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia Vibracional no

Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia de Força Atômica (AFM);

- 3 Estudo da melhor rota de processamento dos compósitos de PMMA e GO, através de um misturador interno com o auxílio de moagem de alta energia e solvente orgânico;
- 4 Caracterização dos compósitos por ensaios reológicos de Varredura de Deformação, Varredura de Tempo, e Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes (COPA).
- 5 Caracterização dos melhores compósitos obtidos através das técnicas de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo inicia-se com uma apresentação de conceitos básicos da ciência da nanotecnologia, e segue apresentando uma breve descrição dos materiais utilizados neste trabalho, e suas propriedades. Em um segundo momento procurou-se detalhar os métodos de processamento utilizados na obtenção do Óxido de Grafite e de seus nanocompósitos. Por fim, é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre as técnicas de caracterização da carga de GO e as técnicas reológicas utilizadas na avaliação dos nanocompósitos.

2. 1. Nanotecnologia

2. 1. 1. Generalidades

Nas últimas décadas, o progresso na ciência dos materiais levou à crescente exploração de um campo interdisciplinar de pesquisa: a ciência da nanoestrutura e nanotecnologia ^[21]. Em uma simplória definição, a nanotecnologia se enquadra como "o design, síntese, caracterização e aplicação de materiais, dispositivos e sistemas que têm uma organização funcional em pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (aproximadamente de 1 à 100nm)" ^{[1][22]}.

O sucesso deste tema tem sido gerado pela constante busca na diminuição de dispositivos em tamanhos nanômetros, agregado ao aumento de desempenho nos referidos dispositivos ^[2]. Neste contexto, a nanotecnologia tem atraído a atenção de pesquisadores de todas as esferas da ciência: da física à química, biologia e engenharia ^[23]; algumas vezes até convergindo conceitos como: "a engenharia com precisão atômica" ^[1].

Diante desta analogia, um exemplo apropriado seriam os chips de silício de DNA, que possuem a convergência entre a ciência do semicondutor (química inorgânica) e a biologia, aplicados na indústria médica ^[24].

De acordo com os índices de Citações Científicas e Inovação ("Science Citation Index e Derwent Innovations Index") para o período de 2001 à 2010, o tema Nanotecnologia teve um aumento significativo (aproximadamente 13,5 %) em publicações científicas e produções de patentes no mundo. A Tabela 1 apresenta

esses dados de número total e taxa de crescimento percentual para os referidos trabalhos produzidos ^[25].

Tabela 1 – Número de publicações científicas e patentes em nanotecnologia e nanomateriais no período de 2001-2010.

	Publicações Científicas		Patentes	
	Número Total	Taxa de Crescimento (%)	Número Total	Taxa de Crescimento (%)
Nanotecnologia	616.069	13.3	150.674	13.7
Nanotubos de Carbono	46.861	26.5	15.386	25.1
Fulereo	15.248	3.9	3.714	7.5
Grafeno	8.376	48.1	1.826	75.8
Nanoprata	6.704	34.0	2.931	64.2
Nanotitânia	1.745	60.2	566	54.9
Nanocelulose	1033	20.7	288	25.1

Fonte: ^[25]

Com o auxílio da Tabela 1, é possível ainda notar que dentre os assuntos mais publicados e patenteados, encontram-se na sua maioria as alotropias do carbono, que serão discutidas em tópicos futuros deste estudo.

2. 1. 2. Nanocompósitos

Dentro do universo da nanotecnologia os nanocompósitos desempenham um papel muito significativo ^[3], apresentando como seus maiores desafios:

- O controle da escala “nano” e sua síntese;
- Caracterização destes materiais, em termos de propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e químicas;
- Compreensão da relação entre a micro/nano estrutura e suas propriedades;
- Desenvolvimento das técnicas para processar tais materiais ^[21].

As propriedades únicas e os melhores desempenhos de nanomateriais são determinados pelos seus tamanhos, estruturas de superfície e interações entre as partículas ^[1].

Neste ramo, os nanocompósitos que consistem em materiais de matriz polimérica e nanopartículas, apresentam importância científica, industrial e acadêmica por proporcionarem melhorias nas propriedades térmicas, elétricas, condutoras e outras do polímero puro em questão. Através da adição de pequenas quantidades de carga, os nanocompósitos poliméricos já apresentam propriedades superiores ao compósito convencional ^[4].

Em todo o mundo, a demanda por nanocompósitos está aumentando rapidamente nas áreas: automotiva, embalagem, biomédica, elétrica e outras aplicações. Até 2025, espera-se que os nanocompósitos representem 9 bilhões de dólares no mercado dos Estados Unidos, sendo este um dos maiores produtores, com volume aproximado de 5 milhões de toneladas [3].

Devido ao seu caráter superior, instituições de pesquisa e empresas estão envolvidas na exploração de métodos eficientes para o desenvolvimento nanocompósitos em grandes volumes e em baixo custo [3].

Compósitos termoplásticos são superiores à microescala convencional e podem ser sintetizados utilizando simples técnicas de baixo custo, o que justifica a utilização desses materiais também na obtenção de nanocompósitos. A boa dispersão da carga irá resultar no sucesso dos nanocompósitos utilizando pequenas quantidades de carga, atingindo o limiar de percolação quanto mais elevada for a razão de aspecto [3].

Por outro lado, na ausência de uma boa dispersão, nem a geometria em escala nanométrica da carga, nem a elevada razão de aspecto é explorada; e o compósito resultante cai na classe de materiais compósitos convencionais, apesar do tamanho nanométrico [4].

Em busca de atingir o limite de percolação ideal de uma carga nanométrica inorgânica em uma matriz polimérica, vários modelos computacionais foram criados para estimar a fração volumétrica crítica de partícula para percolação ($\phi_{c,v}$) [26].

Para todos os modelos, a razão de aspecto (L/D , onde L é a largura e D o diâmetro da carga) é correlacionada com a fração volumétrica crítica ($\phi_{c,v}$). No entanto a diferença entre os modelos criados está ligada à morfologia e orientação da nanocarga no polímero, conforme mostrado por Li e Kim, para o grafite lamelar [27]; Lu e Mai, para silicatos lamelares [28] e Zheng et al., para partículas em formato de bastões aleatoriamente orientados [29].

Apesar da grande necessidade de se estimar o limite teórico de percolação, a realidade de dispersão apresenta-se muito mais complexa, em virtude de fatores como condições de processamento (tempo, temperatura e cisalhamento), heterogeneidade dos tamanhos de partículas que compõem a carga, além da interação carga-polímero [26].

2. 2. Alotropias do Carbono

2. 2. 1. Generalidades

A extraordinária capacidade do elemento químico carbono de se combinar com si próprio e outros elementos químicos, em formas diferentes, é a base e a fascinação da química orgânica. Essa versatilidade química dá origem a uma rica diversidade de formas estruturais de carbono sólido, conforme apresenta a Figura 1 [30].

Figura 1 – Modelos moleculares dos diferentes tipos de nanoestruturas de carbono: (a) fulerenos (C₆₀), (b) nanocebolas, (c) nanotubos de carbono, (d) nanocones, (e) nanotoroides, (f) grafeno, (g) cristais de grafite 3D, (h) superfície Haeckelite, (i) nanofitas de grafeno, (j) clusters de grafeno, (k) nanotubos de carbono helicoidal, (l) cadeias curtas de carbono, (m) cristais Schwarzite 3D, (n) nano-espuma de carbono, (o) rede de nanotubos 3D e (p) rede de nanofitas 2D.

Fonte: [31][32]

As tão diferenciadas estruturas do carbono apresentam um ordenamento espacial preciso dos orbitais em torno de um átomo central de carbono com distintos tipos de hibridação (sp^3 , sp^2 e sp). O número e a natureza das ligações ao átomo de carbono determinam a geometria e as propriedades dos vários alótropos [32][33].

A Tabela 2 apresenta a diversidade de propriedades atribuídas aos alótropos de carbono, de acordo com as suas ligações diferenciadas entre os próprios átomos de carbono [34].

Tabela 2 – Propriedades Físicas e Químicas das mais conhecidas Alotropias do Carbono.

	Diamante	Fulereo	Nanotubo de Carbono	Grafite

Cor	Transparente	Preto	Preto	Preto para cinza
Densidade (g.cm ³)	3,515	1,69	1,33- 1,4	1,9 – 2,3
Gravidade Específica	3,52	1,7 – 1,9	2	2,2
Dureza (Escala Moh)	10	1-2	1-2	1 -2
Ponto de Fusão (°C)	3550	>800 (sublima)	3652-3697	3652-3697
Ponto de Ebulição (°C)	4827	n/a	n/a	4200
Condutividade Elétrica	Isolante	Semi-Conductor	Cond. /Semi-Cond.	Condutor
Hibridização	Sp ³ - tetraedral	Sp ² - trigonal planar	Sp ² - trigonal planar	Sp ² - trigonal planar
Forma do Cristal ou Estrutura Cristalina	Cúbica	Icosaedro truncado	Cilíndrica	Laminar

Fonte: [34]

Muitas propriedades químicas e elétricas dos materiais carbônicos são determinadas pelo estado de hibridização dominante das ligações carbono-carbono [32]. A Figura 2 apresenta o estado de hibridização das alotropias de acordo com o tipo de estrutura formada pelos átomos de carbono [35]. Esta é uma das propriedades chave na escolha do alótropo a ser destinado para uma determinada aplicação, que exija ou não a condutividade elétrica do material.

Figura 2 – Estados de hibridização dos nanomateriais à base de carbono.

Fonte: [3][35]

Em virtude desta gama de opções de propriedades que as alotropias do carbono oferecem, estes materiais tornam-se um dos materiais mais estudados mundialmente [25].

A Figura 3 apresenta o crescimento mundial do número de publicações científicas no período de 2000 à 2014¹ para os materiais de maior destaque no tema nanotecnologia. Dentre as alotropias do carbono, o gráfico apresenta que os maiores

¹ Dados atualizados pelo Núcleo de Informação Tecnológica em Materiais, em Março de 2015.

aumentos anuais dos números de publicações científicas foram para o Óxido de Grafite / Óxido de Grafeno e o Grafeno [25].

Figura 3 – Número de publicações científicas para a nanotecnologia no período de 2000 a 2014.

Dentro do universo da nanociência é ainda possível apontar o Óxido de Grafite / Óxido de Grafeno e o Grafeno como os materiais que têm o maior crescimento percentual na participação das pesquisas em nanotecnologia, nos cinco últimos anos, conforme apresenta a Figura 4.

Figura 4 – Participação das pesquisas em nanotecnologia no período de 2000 a 2014.

² Os dados para o ano de 2014 apresentam-se incompletos, uma vez que ainda existem artigos a serem indexados na base de dados estudada.

Considerados o segundo e o terceiro nanomaterial de maior potencial de crescimento dentre os sete apresentados, o Óxido de Grafite, Óxido de Grafeno e o Grafeno serão discutido no próximo tópico.

2. 2. 2. Óxido de Grafite

Dentre as alotropias do carbono, o Grafeno tem se apresentado como um dos materiais mais explorados, desde setores eletrônicos, telecomunicações, informática, tratamento de efluentes, têxtil e biomédico. Provedor de um prêmio Nobel de Física à Universidade de Manchester, em 2010 ^[37], esta estrutura é considerada uma das mais resistentes do mundo, com seu módulo de elasticidade atingindo 1.100 GPa, dentre excelentes outras propriedades como ópticas, estabilidades térmica, flexibilidade, entre outros ^{[38][39]}.

Diante deste promissor material, seus métodos de obtenção ainda são alvo de muitos estudos. Dentre as suas técnicas de síntese já desenvolvidas, uma especialmente atrativa é através do Óxido de Grafite (GO) ^[40]. O interesse por essa técnica deve-se ao baixo custo e praticidade da mesma, o que a torna altamente acessível, uma vez que a matéria prima é apenas o Grafite em pó; sendo a alta produtividade também um fator de destaque neste processo ^[41].

Neste processo de Oxidação do Grafite o controle do grau de oxidação e deformação das folhas de grafeno geradas no produto final é de complexo controle, o que leva a denominação do produto final deste processo de Óxido de Grafeno Reduzido (OGr) ^[42].

A Figura 5 apresenta uma das técnicas mais utilizadas na preparação do Óxido de Grafeno reduzido (OGr) via redução química do Óxido de Grafeno. O Óxido de Grafeno é geralmente sintetizado por esfoliação mecânica, química ou térmica do Óxido de Grafite, obtido através da oxidação do grafite natural em pó em meio ácido ^[43].

Figura 5 – Ilustração da preparação do Óxido de Grafeno reduzido a partir do Óxido de Grafite.

Fonte: [43]

Análoga à estrutura do Grafeno, o Óxido de Grafite, consegue apresentar significativas melhorias quando comparadas ao Grafite inicial, podendo apresentar uma distância entre as lamelas de 6 a 12 Å [5]. No entanto, cada propriedade apresentada pelo GO, é um reflexo do seu meio de obtenção e ou oxidação, que impactará na sua estrutura, hibridização, presença de grupos laterais, entre outros [6][7][8]. Uma vez que, a aplicação deste material tem se tornado cada vez mais frequente como reforços em matrizes poliméricas, o método de obtenção do Óxido de Grafite, torna-se estratégico [44].

Óxido de grafite, inicialmente chamado de ácido grafítico, foi conhecido há mais de um século. Em 1859, o GO foi primeiro sintetizado por Brodie [45], que defendia o tratamento do grafite via oxidação com clorato de potássio e vaporizado ácido nítrico [9].

Desde então, muitos outros modelos foram desenvolvidos para a obtenção do óxido de grafite, em sua maioria pela esfoliação química do grafite via ataque de ácidos fortes. A Figura 6 apresenta algumas das representações esquemáticas propostas, décadas seguintes, pelos primeiros modelamentos de estruturas do Óxido de Grafite [5].

Figura 6 – Exemplo dos primeiros modelamentos apresentados para a estrutura de Óxido de Grafite.

Fonte: [5][35]

2. 2. 3. Síntese do Óxido de Grafite

Dentre as diversas técnicas desenvolvidas na obtenção do GO, as de maior destaque serão apresentadas a seguir:

- Método de Staudenmaier

Apesar dos diversos modelamentos e aprimoramento das técnicas criadas ao longo do tempo, uma das técnicas mais utilizadas é baseada na síntese original de Brodie, porém descrita por Staudenmaier [9]. Nesta técnica, o grafite é oxidado em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e ácido nítrico (HNO_3) com clorato de potássio (KClO_3). [11]

O ácido nítrico é um agente oxidante comum e conhecido por reagir fortemente em superfícies de carbonos aromáticos. O resultado da reação é a formação de várias espécies de grupos funcionais que são incorporados ao carbono principal. A redução do HNO_3 resulta na libertação de NO_2 e/ou N_2O_4 gasoso (vapores amarelos). Da mesma forma, o KClO_3 é um forte agente oxidante comumente utilizado como explosivo. Estas eram consideradas as condições de oxidação mais fortes conhecidas na época, e continuam a ser uma das mais fortes utilizadas até hoje [5][46].

- Método de Hummers

Incomodados com a demora e a periculosidade inerente ao método de Staudenmaier, quase 60 anos depois, os químicos Hummers e Offeman desenvolveram uma nova proposta de obtenção do GO. Segundo a metodologia desenvolvida pelos pesquisadores, uma reação composta de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) e permanganato de potássio (KMnO₄) é preparada e mantida a temperatura de 35 °C durante oxidação de grafite ^{[47][9]}.

Nesta época, acreditou-se que os reagentes permanganato de potássio (KMnO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) seriam os mais fortes oxidantes disponíveis até então. A reação dos mesmos (Equação (1)) libera os íons de permanganato ^{[38][5]}.

Em meios altamente ácidos a reatividade do íon MnO₄⁻ é ativada formando o heptaóxido de dimanganês (Mn₂O₇) (Equação (2)), ao qual possui alto poder de oxidação, oxidando o grafite ^{[38][5]}.

A reação de Hummers modificado é realizada com a adição de nitrato de sódio (NaNO₃) no processo oxidativo. Esta modificação permite que o processo de purificação por filtragem de GO, em suspensão de água destilada, seja mais rápido. Esta etapa evita a aglomeração do mesmo e auxilia na produção em maiores quantidades de GO ^[10].

Diferentemente do método de Staudenmaier, em que alguns de seus processos descrevem até 170 h, o processo de oxidação de Hummers pode ser realizado em apenas duas horas, gerando um produto final com elevado grau de oxidação ^[47]. A Tabela 3 apresenta uma comparação entre tais métodos:

Tabela 3 – Comparação da composição química do GO obtido via Hummers e Staudenmaier.

Método	Carbono (% massa)	Oxigênio (% massa)	Água (% massa)	Cinzas (% massa)	Razão Atômica C/O
Hummers	47.06	27.92	22.99	1.98	2.25
Staudenmaier	52.11	23.99	22.22	1.90	2.89

Fonte: ^{[47][9]}

- Tratamento Térmico

O óxido de grafite pode conter quantidades variáveis de oxigênio, dependendo das condições de oxidação durante o processo de preparação. Por intermédio do processo de redução, é possível restabelecer a condutividade elétrica do material ^[41].

A redução do GO pode ser realizada tanto pela ação de agentes redutores, quanto por tratamentos térmicos. Vários agentes redutores químicos são citados na literatura, alguns deles são: hidrazina ^[48] e borohidreto de sódio ^{[49][50]}.

Para a redução por tratamentos térmicos, o GO sofre um aquecimento em temperaturas de até 1000 °C por 5 min utilizando-se altas taxas de aquecimentos. Este rápido aquecimento promove a liberação de gases provenientes dos grupos funcionais oxigenados que constituem cerca de 30 % da estrutura do GO incorporados durante a oxidação. Esta etapa de tratamento térmico causa a expansão e esfoliação das folhas, convertendo-se em folhas de Óxido de Grafeno reduzido, como mostra o esquema da Figura 7 ^{[51][52][35]}.

Figura 7 – Diagrama esquemático do processo de oxidação e redução térmica do Óxido de Grafite.

Fonte:^[6]

2. 3. Poli(metacrilato de metila)

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um dos materiais mais importante do grupo dos termoplásticos, designado por acrílico. A ligação à cadeia principal de grupos metila e metacrilato, em átomos intercalados de carbono, origina uma espécie de bloqueios espaciais consideráveis, tornando o PMMA rígido e relativamente resistente [53][18][19].

O PMMA é o material mais utilizado na substituição de vidros, devido sua alta transparência na região do UV, agregada à sua leveza, maior tenacidade e boa resistência ao intemperismo. É considerado um termoplástico altamente estável, inclusive à elevadas temperaturas, e de fácil processabilidade. A Figura 8 apresenta sua unidade química de repetição [53][18][19].

Figura 8 – Unidade química de repetição do Poli(metacrilato de metila).

Fonte: [53]

Em aplicações mais comuns o PMMA é facilmente encontrado nos faróis de automóveis, sinais elétricos, coberturas para luzes fluorescentes e janelas, entre outros [18][19].

Em nanocompósitos o PMMA também é encontrado em diferentes aplicações relacionadas às suas propriedades distintas. Alguns exemplos encontrados na literatura são: aplicação em células fotovoltaicas, ao qual a propriedade de interesse é sua transparência [12]; aplicação como cimento ósseo em virtude de sua biocompatibilidade [15]; aplicação como nanocompósitos antichamas por apresentar elevado ponto de amolecimento quando comparado aos demais polímeros comerciais [14].

2. 4. Técnicas de Obtenção de Nanocompósitos

As técnicas de obtenção de nanocompósitos poliméricos se resumem em basicamente três: in situ ^[35], em solução (casting) ^[54] ou intercalação do polímero fundido, que será abordada neste estudo. Estas técnicas podem ainda ser combinadas entre si para uma maior dispersão da carga na matriz polimérica ^[55].

- Processamento por polímero fundido e incorporação da carga na matriz polimérica

No método de intercalação por fusão, - comum para preparar nanocompósitos termoplásticos - não é necessário o uso de solvente e o reforço é adicionado à matriz polimérica no estado fundido. Sendo assim, o polímero é misturado mecanicamente com a nanocarga em temperaturas elevadas usando técnicas convencionais, como moldagem por extrusão e injeção. As cadeias poliméricas são então intercaladas para formar os nanocompósitos ^[56].

A Figura 9 apresenta os tipos de intercalação possíveis de se ocorrer durante a incorporação da carga lamelar na matriz polimérica ^[57].

Figura 9 – Esquema dos tipos de dispersão do reforço estruturado em camadas incorporado à uma matriz polimérica: a) aglomerado, b) intercalado e c) esfoliado.

A Figura 9a representa uma intercalação de um microcompósito, no qual o polímero é incapaz de penetrar nas lamelas da carga. A Figura 9b já apresenta uma intercalação dentro das lamelas ordenadas da nanocarga. Por fim, a Figura 9c, apresenta o estado em que a carga lamelar está totalmente esfoliada proporcionando a distribuição uniforme na matriz polimérica ^[35].

2. 5. Técnicas de Caracterização da Carga

A caracterização da nanocarga é muito importante para a análise das propriedades físicas e químicas do nanocompósito polimérico. Várias técnicas de caracterização, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), Difração de Raios-X (DRX) Raman e Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), são relatadas na literatura [58]. A seguir serão apresentadas algumas destas técnicas utilizadas neste trabalho.

2. 5. 1. Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X é a técnica mais utilizada para a caracterização de materiais cristalinos [59]. Para a análise da esfoliação do óxido de grafite é primeiramente importante conhecer a estrutura do grafite [35]. A Figura 10 apresenta um modelo das folhas de grafite empilhadas em um estrutura hexagonal.

Figura 10 – Esquema da estrutura do Grafite.

Fonte: [35]

O sucesso na formação do óxido de grafite pode ser relacionado com a expansão do espaçamento interplanar (002). O aumento da distância pode ser facilmente verificado pela técnica de DRX, como apresenta a Figura 11.

Figura 11 – Difratogramas de Grafite (G) e Óxido de Grafite (GO).

A Figura 11 apresenta um pico acentuado a $26,6^\circ$ no espectro de Grafite. Este pico pode ser relacionado pelo plano (002), que possui lamelas bem ordenadas e um espaço entre as camadas de $3,35 \text{ \AA}$. No espectro do GO, este pico é deslocado para a esquerda apresentando uma menor intensidade em 9° [60].

Assim, durante o processo de oxidação do grafite, a distância interplanar (002) sofre um aumento de $3,35 \text{ \AA}$ para $10 \text{ \AA}$. Este resultado indica que a oxidação química de grafite é concluída com êxito [60].

2. 5. 2. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma ferramenta amplamente utilizada para a caracterização de alotropias do carbono. Seu intuito é identificar o tipo de ligação primária que está ocorrendo entre os elementos de carbono [61]. A Figura 12 apresenta o espectro característico do grafite comercial, evidenciado pela predominância da banda G em 1580 cm^{-1} correspondente a dispersão de primeira ordem de modo tangencial de alongamento (E_{2G}); enquanto a banda D em 1353 cm^{-1} é muito fraca, que provém da desordem nos átomos de carbono hibridizados - sp^2 .

Por outro lado, é possível observar no espectro de Raman de Óxido de Grafite uma elevação do pico da banda G em 1594 cm^{-1} , enquanto a banda D em 1363 cm^{-1} é apresentada com uma intensidade aumentada indicando a criação de domínios sp^3 , devido à extensa oxidação.

Figura 12 – Espectroscopia Raman do Grafite e Óxido de Grafite.

Fonte: [62]

A razão entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) é comumente utilizada para estimar o domínio sp^2 em materiais grafiticos [63]. Para materiais bidimensionais como o óxido de grafite reduzido e o grafeno, esta razão permite ainda quantificar a distância entre defeitos presentes na estrutura do material [64].

2. 5. 3. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com a reação de obtenção do Óxido de Grafite a partir da oxidação do Grafite, diversos grupos funcionais são aderidos às folhas de GO. A Figura 13 apresenta um modelo esquemático dessa estrutura [47].

Figura 13 – Modelo esquemático de uma folha de Óxido de Grafite.

Fonte: [47]

A técnica de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho tem a capacidade de identificar os grupos funcionais aderidos a uma superfície por meio de suas vibrações.

A Figura 14 apresenta os grupos funcionais aderidos à superfície do GO após o processo oxidativo, comparado ao espectro do Grafite comercial. O GO exibe um ombro a 3410 cm^{-1} atribuível à hidroxila das vibrações dos grupos C-OH. Uma banda fraca em aproximados 1620 cm^{-1} é atribuído à vibrações C=O dos grupos -COOH. Um elevado a 1396 cm^{-1} é atribuído às deformações O-H dos grupos C-OH; e por fim um último pico em 1062 cm^{-1} é atribuído à vibração C-O presente no material. O Grafite por sua vez não apresenta nenhum pico significativo em seu espectro [62].

Figura 14 – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho do Grafite e Óxido de Grafite.

Fonte: [62]

2. 5. 4. Análises Morfológicas (MEV, MET e AFM)

Das técnicas de microscopia mais elaboradas, a Microscopia Eletrônica de Varredura é uma das primeiras técnicas utilizadas para a caracterização morfológica de nanocargas e/ou nanocompósitos. Com ela é possível compreender mais facilmente o arranjo tridimensional formado pela nanocarga, e ainda a presença ou não de aglomerados. A Figura 15 apresenta o modelo esquemático da modificação da estrutura do Grafite após diversos tratamentos, visualizados via MEV [35]. Através da Figura 15 é possível verificar a expansão e esfoliação das lamelas de grafite a medida que são aplicadas novas etapas de tratamento - químico, térmico e mecânico - ao Grafite inicial.

Figura 15 – Esquema de Modificação da Estrutura do Grafite após diversos tratamentos visualizado via Microscopia Eletrônica de Varredura.

Fonte: [35]

Para estruturas mais esfoliadas, como é o caso do Óxido de Grafeno reduzido, ou ainda do grafeno, onde a predominância é de estruturas “bidimensionais”, é mais indicado o uso das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e ainda Microscopia de Força Atômica (AFM), conforme apresentam a Figura 16.

Figura 16 – Imagens de folhas de óxido de grafeno e grafeno isolados. a) b) e c) Imagem de AFM de folhas de óxido de grafeno em mica e d) imagem de MET de uma folha de grafeno parcialmente dobrado.

Fonte: [49]

2. 6. Propriedades Reológicas

2. 6. 1. Generalidades

Reologia é o estudo do comportamento do fluxo e da deformação da matéria - em seu estado líquido, sólido ou gasoso – submetendo-a a tensões sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo e verificando a resposta do material na sua forma de tensão ou deformação. Os materiais em geral apresentam comportamentos distintos como: viscoso, elástico e viscoelástico. No caso dos materiais poliméricos, a análise é realizada no estado fundido e seu comportamento é de fluidos viscoelásticos [65][66].

A viscoelasticidade de um material é um comportamento mecânico intermediário entre o comportamento elástico - capacidade do material de se deformar

quando submetido a esforços mecânicos, no qual as deformações não são permanentes após a remoção dos esforços; sólido ideal que atende à lei de Hooke - e o viscoso – a viscosidade do material pode ou não depender da tensão e da velocidade de cisalhamento; se a viscosidade for independente das condições de deformação, pode ser considerado um fluido newtoniano. Isto é, os materiais viscoelásticos apresentam tanto características viscosas como elásticas [65][67].

2. 6. 2. Ensaio de Varredura de Deformação

A viscoelasticidade do material pode ser medida em dois regimes: viscoelasticidade linear e viscoelasticidade não-linear. O regime de viscoelasticidade não-linear corresponde em uma situação em que a deformação aplicada é grande e rápida. Este fenômeno ocorre durante o processamento do material via cisalhamento, como exemplo, o processo de extrusão. O regime de viscoelasticidade linear corresponde a uma situação em que a deformação aplicada é pequena e lenta. Nesse caso, o sistema é levemente perturbado tirando as moléculas de seu estado de equilíbrio mecânico momentaneamente, tornando possível que as mesmas consigam retornar ao seu estado inicial com o alívio das tensões. Desta forma, faz-se necessário a identificação da região linear do material, através do ensaio de Varredura da Deformação [68][67][69].

2. 6. 3. Ensaio de Varredura de Tempo

A resposta reológica dos materiais poliméricos, especialmente em longos tempos de ensaio, deve ser estudada com o conhecimento prévio da sua estabilidade térmica. O ensaio de Varredura de Tempo permite monitorar a viscosidade complexa do material ao longo do tempo, enquanto sua frequência de ensaio e deformação predeterminados mantêm-se constantes. Neste ensaio é verificada a alteração da curva de viscosidade que pode indicar alteração estrutural de nanocompósitos, ou ainda, a degradação do material diante de quedas bruscas da viscosidade [66][69][17].

2. 6. 4. Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes

O Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes é usado em muitas aplicações. Este pode ser utilizado para examinar o desenvolvimento e destruição irreversível de estrutura em géis, sistemas de cura, tintas, etc ^[70]. O Fluxo de cisalhamento oscilatórios sonda o tempo de relaxação das moléculas do polímero, e pode mostrar o regime de frequências em que o material apresenta-se predominantemente newtoniano, ou viscoso, ou elástico à deformação.

A deformação do teste oscilatório deve ser escolhida com cuidado. Se a tensão for muito grande, o material vai ser deformado além do seu regime de viscoelasticidade linear, em que o componente medido torna-se dependente da extensão da deformação, dá-se então a importância do ensaio de Varredura de Deformação.

Um dos ensaios mais utilizado para avaliar o comportamento reológico de polímeros no regime de viscoelasticidade linear é o ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA).

Nesse ensaio a amostra é submetida a uma deformação senoidal e avalia-se a tensão resultante. De forma geral, a amostra sofre uma deformação como mostra a Equação (3). Alternativamente, a amostra pode ser submetida á tensão senoidal e a deformação resultante ser avaliada ^[71].

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3)$$

Onde, γ_0 representa a amplitude de cisalhamento, ω é a frequência de cisalhamento e t é o tempo. Quando se trabalha na região de viscoelasticidade linear a tensão gerada no material é dada pela Equação (4):

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

Onde $\sigma(t)$ representa a tensão de cisalhamento em função do tempo, σ_0 é a amplitude da tensão de cisalhamento e δ é o ângulo de perda.

Nestes ensaios o comportamento reológico dos polímeros é descrito por dois módulos dinâmicos, sendo um o módulo de armazenamento (G'), que está relacionado com o comportamento elástico do polímero e é definido como a tensão em fase com a deformação e pode ser descrito pela Equação (5).

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos(\delta) \quad (5)$$

O outro é o módulo de perda (G''), que está relacionado com o comportamento viscoso, é definido como a tensão defasada de 90 ° da deformação e pode ser descrita pela Equação (6).

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \sin(\delta) \quad (6)$$

O comportamento da viscoelasticidade linear se caracteriza pela independência dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') com relação à tensão ou deformação de cisalhamento aplicada ao polímero durante ao ensaio de cisalhamento oscilatório. Nessa região os valores de G' e G'' em função de uma deformação (ou tensão) são praticamente constantes para altas e baixas frequências. Dessa forma, é possível obter o módulo da viscosidade complexa $|\eta^*|$ definida pela Equação (7) [71][72].

$$|\eta^*| = \left(\frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \right) \quad (7)$$

2. 6. 5. Reologia de Nanocompósitos

A investigação do comportamento reológico dos nanocompósitos começou a ser mais explorada há cerca de duas décadas atrás [55]. Desde então, diversos trabalhos foram elaborados com predominância na exploração de argilas em matrizes poliméricas [73][55].

Em 2005, Zhao, Morgan e Harris, fizeram um estudo sistemático sobre as propriedades reológicas, em regime de viscoelasticidade linear, de nanocompósitos.

As respostas reológicas foram correlacionadas com a concentração de carga presente nos nanocompósitos e seu grau de dispersão. Os autores mostraram que a resposta reológica dos nanocompósitos está diretamente ligada ao número de partículas dispersas na matriz polimérica por unidade de volume ^{[20][55]}. Em um ensaio de Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes é possível verificar a relação entre o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') de acordo com os estágios de dispersão em que se encontram. Zhao, Morgan e Harris correlacionaram, então, tais módulos com o comportamento - que varia do típico de um polímero puro, ao de um pseudo-sólido -, de acordo com seu grau de dispersão ^{[20][55]}. A Figura 17 apresenta esta correlação sugerida pelos pesquisadores.

Figura 17 – Representação esquemática da resposta reológica esperada para o aumento do número de partículas por unidade de volume.

Fonte: ^[20]

A correlação entre microestrutura e resposta reológica estabelece a existência de quatro comportamentos distintos. A Figura 17a apresenta o comportamento predominantemente de um homopolímero, onde a carga é pouca ou tem quase influência nula sobre a fase matriz ^{[20][55]}.

Na Figura 17b observa-se uma alteração na inclinação do módulo de armazenamento do material, que passa de 2 para 1. Esta alteração sugere que a carga nesse instante passa a dificultar a movimentação das cadeias poliméricas aumentando a viscosidade do nanocompósito [20][55].

As Figuras 17c e 17d apresentam um comportamento pseudo-sólido. Neste instante considera-se que o grau de dispersão da carga por unidade de volume na matriz é elevado, o que se trata de um nanocompósito altamente esfoliado [20][55].

- Reologia de Nanocompósitos reforçados com Óxido de Grafite

O Grafeno por se tratar de lamelas esfoliadas de Grafite, apresenta grande potencial de esfoliação na matriz polimérica. Desta forma, a grande maioria dos estudos reológicos realizados em nanocompósitos ainda são reforçados com carga de Grafeno. No entanto, estudos comparativos do Óxido de Grafite e suas derivações vem tomando espaço.

Kim e Macosko apresentaram em 2008 um estudo comparativo da influência do Grafite e do Óxido de Grafite termicamente tratado nas propriedades reológicas do PEN [74]. Neste estudo as amostras foram extrudadas em diferentes composições à 280 °C, a 360 RPM por 8 min. A amostras foram então conformadas em discos de 25 mm e então ensaiadas por Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes, à 290 °C, por placas paralelas, conforme Figura 18.

Figura 18 – Comportamento reológico do a) Grafite e b) GO; em poli(naftalato de etileno) (PEN).

Fonte: [74]

Comparando os módulos de armazenamento das Figuras 18a e 18b verifica-se que a medida que a concentração de material de ambas as cargas aumenta, o comportamento pseudo-sólido também aumenta, tendendo à um comportamento reológico conforme apresentado na Figura 17d ^{[20][74]}.

No entanto, observa-se que as quantidades de carga para obter esse efeito é bastante diferenciada. Apenas 1,0 % de GO tratado termicamente apresenta equivalência reológica no módulo de armazenamento de 5 % de Grafite no PEN. Assim como 4 % de GO é comparativo ao módulo de 20 % de Grafite ^[74].

Um estudo semelhante foi realizado por Kim e Macosko, um ano depois, comprovando a influência da elevada dispersão na contribuição de módulos de armazenamento mais elevados, necessitando de uma menor concentração da nanocarga ^[75].

A influência da concentração de carga no comportamento reológico de um nanocompósito foi também apresentada por Potts et. al., em 2011. Neste estudo, os pesquisadores incorporaram o óxido grafite - sintetizado via Hummers modificado e reduzido com o auxílio de um micro-ondas - em uma matriz de policarbonato por meio de uma extrusora dupla-rosca à 250 °C, 100 RPM e 9 min. Composições de 1,3, 2,1 e 3,0 %, em massa, de GO em matriz de policarbonato, foram comparadas ao PC puro, no ensaio de COPA, por placas paralelas, à 230 °C e gap de 0,9 mm ^[76]. A Figura 19 apresenta o módulo de armazenamento obtido para as diferentes concentrações.

Figura 19 – Módulo de Armazenamento para o compósitos PC/GO.

Conforme apresenta a Figura 19, a medida que a concentração de GO aumenta, o módulo de armazenamento também sofre um aumento, tendendo, cada vez mais, ao comportamento pseudo-sólido do material ^[76].

- Reologia de Nanocompósitos com Matriz de PMMA

Um estudo paralelo foi realizado por Zhang et. al., em 2012, no qual folhas de Grafeno sofreram diferentes tratamentos térmicos do Óxido de Grafite. A Tabela 4 apresenta as condições e propriedades destas folhas.

Tabela 4 – Condições de esfoliação e propriedades das folhas de grafeno.

Amostra	Temperatura (°C)	Atmosfera	Área Superficial BET (m ² /g)	Razão C/O
Grafeno-13.2	1050	Ar	700	13.2
Grafeno-9.6	145	Vácuo	660	9.6
Grafeno-5.0	135	Vácuo	758	5.0

Fonte: [77]

Após os tratamentos de redução do GO por diferentes técnicas, os mesmos foram incorporados em uma matriz polimérica via solvente, e tiveram suas propriedades reológicas analisadas pelo ensaio de COPA, à 200 °C, com deformação de 0,5 %. A Figura 20 apresenta os resultados obtidos.

Figura 20 – Ensaio de COPA para Grafeno-13,2 / PMMA: (a) Módulo de Armazenamento e (b) Viscosidade Complexa; Módulo de Armazenamento para os compósitos: (c) Grafeno-9,6 / PMMA e (d) Grafeno-5.0 / PMMA. *Ensaio reológico realizado com 200 °C com uma deformação de 0,5 %.

Fonte: [77]

Neste estudo, foi possível verificar que o tratamento térmico de maior temperatura (Grafo-13.2), e consequentemente maior razão C/O é o que apresenta maiores Módulos de Armazenamento quando comparado às mesmas concentrações dos demais grafenos [77]. Isto indica que a menor presença de óxidos na carga gera uma maior interação com o polímero.

Comparado aos demais estudos apresentados anteriormente é interessante notar, que a medida em que os materiais gráfiticos, passam a assumir dimensões cada vez mais “bidimensionais”, ou seja, apresentam menores quantidades de lamelas empilhadas, menor é a concentração necessária na incorporação do polímero.

Em uma comparação genérica - e excluindo fatores de síntese, processamento e tratamentos de superfície -, 10-20 %, em massa, de Grafite que apresenta grandes quantidades de folhas empilhadas, equivaleriam a 1-5 %, em massa, do Óxido de Grafite; que, por sua vez, equivaleriam a concentrações menores de 2 % para Óxidos de Grafo Reduzido, ou ainda, grafo (materiais este que apresentam estruturas “bidimensionais”)

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais utilizados neste estudo, bem como, as metodologias adotadas para preparação do GO e seus compósitos; e para a caracterização dos materiais obtidos.

3. 1. *Materiais utilizados*

O polímero utilizado como matriz neste estudo foi o Poli(Metacrilato de Metila) – PMMA, adquirido da Empresa Metacril. A Tabela 5 apresenta um breve resumo das principais propriedades do PMMA utilizado:

Tabela 5 – Principais propriedades do PMMA.

Polímero	Especificação	Índice de fluidez	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	Fabricante
Poli(Metacrilato de Metila)	PMMA – DHAF	13,0 (230 °C)	65.000	31.000	Metacril

Fonte: [17]

O grafite, por sua vez, especificado como SP-1C, foi adquirido da Union Carbide. Por fim, algumas das composições dos nanocompósitos sofreram dispersão da carga na matriz polimérica utilizando, como solvente orgânico, o Álcool Etílico.

3. 2. *Processamento*

3. 2. 1. *Síntese do Óxido de Grafite*

No presente trabalho foram selecionadas duas rotas de síntese do GO, julgadas como promissoras segundo a literatura, são elas: Hummers Modificado e Staudenmaier.

- Método de Hummers Modificado

Para a utilização do método de Hummers modificado, em um Becker de 400 ml, 10,0 g de grafite em pó e 5,0 g de nitrato de sódio foram adicionados em 230,0 ml de ácido sulfúrico concentrado (95 - 98 %), mantendo o sistema resfriado em banho

de gelo e sob agitação mecânica. Após 15 min, foram adicionados, gradativamente, 30,0 g de permanganato de potássio (99,0 %), mantendo a reação refrigerada por mais 30 min. Passado o referido tempo, a solução foi transferida para uma chapa aquecida, à temperatura de 50 °C, na qual permaneceu por mais 3 h.

Passadas as 3 h, 460 ml de água destilada foram adicionados à solução, que permaneceu sob agitação por mais 15 min. Neste momento, a reação chega a uma temperatura próxima de 100 °C. Em seguida, adicionou-se uma solução morna de 1,4 L de peróxido de hidrogênio (3 % m/m). A solução adquiriu coloração amarela, e permaneceu por 30 min sob agitação contínua.

A solução obtida foi, então, filtrada em um funil de Büchner, em sistema a vácuo. O material retido no funil foi lavado primeiramente, utilizando 300 ml de HCl (10 % m/m).

- Método de Staudenmaier

Em um Becker de 1 L, 10 g de grafite em pó foram adicionados à uma solução de 400 ml de ácido sulfúrico concentrado (95 - 98 %) e 200 ml de ácido nítrico (65 %). A solução foi, então, agitada e submetida a um banho de gelo, por 15 min. Passado o referido tempo, 200 g de clorato de potássio foram gradativamente adicionados a reação por cerca de 10 h. A solução foi agitada por um período de 96 h, apresentando coloração esverdeada ao final do tempo determinado.

- Filtragem, Secagem e Moagem

Ambas as rotas sofreram a mesma metodologia de filtragem em um funil de Büchner, em sistema a vácuo, com um filtro qualitativo de 3 micras. A primeira lavagem foi realizada com 2 L de água destilada, seguida de: 2,5 L de Álcool Etílico, 1 L de Acetona e, por fim, 2 L de água destilada novamente, garantindo que o pH da solução de lavagem atingisse aproximadamente 6 [62].

No intervalo de cada filtragem descrita previamente, o GO foi disperso no solvente em questão e submetido a um ultrasonicador marca SONIC modelo 750 WATT Ultrasonic Processor, por 5 minutos, e com potência regulada para 60%.

Ao final da filtragem, o óxido de grafite apresenta uma granulometria muito pequena, que o permite passar pelo filtro, sendo então coletado o material passante

ao material retido. Esta solução de GO disperso em água foi, então, seco com o auxílio de uma estufa à 90 °C, por cerca de dois dias.

Por fim, o material seco foi moído por um tempo de 5 min, em um moinho de alta energia SPEX 8000, localizado no Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais, Carbono e Compósitos para Altas Temperaturas, PMT-USP.

- Tratamento Térmico

O tratamento térmico foi realizado aquecendo parte das amostras obtidas até a temperatura de 1000 °C, em atmosfera de N₂. Estas permaneceram por 5 min na referida temperatura e em seguida sofreram um choque térmico até a temperatura ambiente, para expandir as folhas de GO previamente obtidas.

Todas as rotas sofreram o mesmo tratamento, no entanto, cada uma apresentou um grau de rendimento diferenciado. A Tabela 6 apresenta o rendimento referente a cada tipo de amostra após o tratamento térmico, bem como, a nomenclatura que será utilizada, ao longo deste texto, para descrever as amostras de óxido de grafite obtidas.

Tabela 6 – Descrição dos diferentes óxidos de grafite obtidos.

Nomenclatura	Rota de Obtenção	Tratamento Térmico	Rendimento
GOHAF	Hummers modificado	X	25 %
GOHDF		✓	
GOSAF	Staundenmaier	X	0 %
GOSDF		✓	

*AF = Antes do Forno, e DF = Depois do Forno.

Conforme apresenta a Tabela 6, a rota de Hummers modificado apresentou rendimento de 25 %, enquanto a rota de Staudenmaier, por sua vez, sofreu uma reação altamente exotérmica durante o tratamento térmico, resultando na perda completa do material durante a queima do mesmo. Desta forma, a composição GOSDF não foi possível de ser estudada junto às demais técnicas.

3. 2. 2. Preparação dos compósitos

Os compósitos poliméricos foram preparados, em diferentes composições, num misturador interno acoplado ao reômetro de torque (Haake/PolyLab900) Rheomix

600p, localizado no Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As amostras, antes de serem submetidas ao processamento, foram secas em estufa a vácuo, por 24 h, à 90 °C. Duas diferentes metodologias de dispersão foram adotadas para um estudo da técnica mais eficaz de inserção da carga na matriz, conforme apresentado a seguir.

- Dispersão via Solvente

No primeiro estudo as diferentes cargas de GO foram dispersas em álcool etílico, utilizando um dispersor mecânico, com rotação de 21.000 RPM, durante 5 min, e em seguida, foram submetidas a um desruptor de célula, marca Unique, com potência de 500 W, por mais 10 min. As condições de processamento foram: temperatura de 200 °C, rotação de 100 RPM e tempo de 10 minutos, sendo a carga, diluída em solvente orgânico, adicionada ao polímero fundido, depois de decorridos dois minutos de processamento.

- Dispersão via Moagem de Alta Energia

No segundo estudo as diferentes cargas de GO foram previamente misturadas aos pellets do PMMA em um moinho de alta energia SPEX 8000, por um tempo de 5 minutos, de maneira que o pó ficou aderido a superfície dos pellets. As condições de processamento foram as mesmas do estudo com o solvente (temperatura de 200 °C, rotação de 100 RPM e tempo de 10 minutos); no entanto a carga, junto ao polímero, foi adicionada no início da contagem do processamento.

3. 2. 3. Prensagem das amostras

Após o processamento das amostras, as mesmas foram quebradas manualmente, com auxílio de nitrogênio líquido. Posteriormente, foram novamente secas em estufa a vácuo, por 24 h, à 90 °C, para, por fim, serem moldadas em prensa hidráulica aquecida. Discos de 25 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura foram obtidos utilizando uma prensa hidráulica uniaxial, à temperatura de 200 °C, sob

pressão de fechamento de aproximadamente 200 kgf/cm², por um intervalo de 10 minutos.

As variações de composição e técnicas dos compósitos obtidos são apresentadas na Tabela 7 e melhor ilustradas o fluxograma da Figura 21.

Tabela 7 – Composições dos compósitos obtidos.

	Amostra	Carga / Rota	Tratamento Térmico (1000 °C)	Composição da Carga (% em massa)
Solvente	PMMA Puro	-	-	0,0
	PMMA+G_3,0%	Grafite	X	3,0
	PMMA+GOHAF_3,0%	GO Hummers	X	3,0
	PMMA+GOHDF_3,0%		✓	3,0
	PMMA+G_5,0%	Grafite	X	5,0
	PMMA+GOHAF_5,0%	GO Hummers	X	5,0
Moinho	PMMA+G_1,0%	Grafite	X	1,0
	PMMA+GOHAF_1,0%	GO Hummers	X	1,0
	PMMA+GOHDF_1,0%		✓	1,0
	PMMA+GOSAF_1,0%	GO Staudenmaier	X	1,0
	PMMA+G_3,0%	Grafite	X	3,0
	PMMA+GOHAF_3,0%	GO Hummers	X	3,0
	PMMA+GOHDF_3,0%		✓	3,0
	PMMA+GOSAF_3,0%	GO Staudenmaier	X	3,0
	PMMA+G_5,0%	Grafite	X	5,0
	PMMA+GOHAF_5,0%	GO Hummers	X	5,0
	PMMA+GOSAF_5,0%	GO Staudenmaier	X	5,0

Conforme apresentam a Tabela 7 e a Figura 21, os compósitos obtidos tiveram como parâmetros variáveis, a rota de processamento – via Solvente ou via moinho -, a rota de síntese do óxido de grafite – Hummers modificado ou Staundenmaier -, o tratamento térmico – antes do forno ou depois do forno -, e as composições que variaram basicamente entre 1,0, 3,0 e 5,0 % ^[27]. Sendo que todos os compósitos foram comparados ao polímero puro, e ao polímero contendo o grafite comercial, nas mesmas condições de processamento.

Figura 21 – Fluxograma dos compósitos obtidos.

3. 3. Caracterização do Óxido de Grafite

Os óxidos de grafite obtidos por ambos os métodos foram analisados pelas técnicas de DRX, Raman, FTIR, TGA e Microscopias (MEV, MET e AFM). Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos para o grafite comercial.

3. 3. 1. Difração de Raios-X (DRX)

As amostras, em forma de pó, foram analisadas em um difratômetro MPD 1880, localizado no Departamento de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Utilizou-se o cobre como fonte geradora de raios-X ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A varredura foi de 2θ (2,5 a 90°) com tempo de varredura de 0,02 s, 40 kV e 40 mA.

A distância interlamelar (d_{002}) das folhas do Grafite e dos GOs obtidos foram calculadas utilizando a Lei de Bragg, conforme descrito na Equação (8):

$$d_{(002)} = n \cdot \lambda / 2 \cdot \sin(\theta) \quad (8)$$

3. 3. 2. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas do óxido de grafite, em pó, através de um espectrômetro Raman da marca WITEC, modelo Confocal Raman Microscope Alpha 300 R com comprimento de onda verde de 532 nm, localizado no Laboratório de Micro Eletrônica (LME) – USP do Grupo de Novos Materiais de Dispositivos (GNMD).

3. 3. 3. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O óxido de grafite, em pó, foi analisado por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, utilizando um equipamento marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, com resolução de 2 cm^{-1} , localizada no Laboratório de

Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. As amostras foram analisadas utilizando o acessório de refletância difusa (DRIFT).

3. 3. 4. Análise Termogravimétrica

A termogravimetria das amostras foi realizada em um equipamento STA 449 F1 - DSC-TGA, da marca NETZSCH, localizado no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. As amostras foram aquecidas de 30 à 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, e atmosfera de N₂.

3. 3. 5. Análises Morfológicas (MET, MET e AFM)

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os materiais, em forma de pó, foram recobertos com ouro, utilizando-se um “sputter coater” da marca Balzers, e analisados com o auxílio de um microscópio MEV-FEG, modelo Inspect F50.

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os óxidos de grafite em pó, foram primeiramente dispersos em álcool etílico, na concentração de 0,2 g/L, com o auxílio de um ultrassonicador. A solução foi gotejada em uma tela de cobre e seca ao ar. As amostras foram então recobertas com chumbo para melhorar o contraste durante a análise. Devidamente preparado, o óxido de grafite foi observado em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol-1010, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Faculdade de Medicina da USP. A tensão de aceleração utilizada foi de 80 kV.

- Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para a análise do óxido de grafite em pó, o mesmo foi disperso em álcool isopropílico na concentração de 0,1 g/L com o auxílio de um ultrassonicador. A solução

foi então gotejada em mica, e após seca, analisada em um microscópio de força atômica marca Bruker, modelo Nanoscope IIIa.

3. 4. Caracterização dos Compósitos PMMA e GO

3. 4. 1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia dos compósitos de PMMA/GO foi realizada em um equipamento HT-GPC-module 350A, da marca Viscotek, equipado com colunas GPC HT-806M da marca Shodex, localizado no Laboratório de Engenharia na Escola Presbiteriana Mackenzie. Cerca de 10 mg do compósito foram dissolvidos em 5 ml de THF, à uma temperatura de 40 °C. A solução foi então filtrada e bombeada com uma taxa de 1 ml/min. Calibração foi realizada com Poliestireno nos padrões de massa molar de 820, 1050, 2460, 4130, 13200, 29400, 47500, 111000, 168000, 173000, 216000, 380000 e 1200000.

3. 4. 2. Análise Térmica (DSC e TGA)

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada em um equipamento modelo Q2000, da marca TA Instruments, localizado na Universidade Federal do ABC. Durante o ensaio as amostras sofreram um primeiro aquecimento de 30 °C à 160 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, as amostras foram então resfriadas com a mesma taxa 10 °C/min, até a temperatura de 50 °C. Por fim, estas foram aquecidas de 50 °C à 160 °C, com uma taxa de 5 °C/min.

- Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise termogravimétrica do compósito foi realizada em um equipamento Mettler Toledo TGA/DSC 1 Stare, localizado no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas (LPP), Núcleo de BioNanoManufatura (BIONANO) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. As amostras foram

aquecidas de 25 °C à 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

3. 4. 3. Análises Morfológicas (MEV e MET)

A morfologia dos compósitos foi caracterizada por microscopia eletrônica de Varredura e por microscopia eletrônica de transmissão.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras utilizadas representam a superfície de fratura transversal dos discos de 25 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura, obtidos na etapa de prensagem. Estas amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro, utilizando-se os mesmos equipamentos descritos no item 3. 3. 4..

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras utilizadas foram cortada com o auxílio de um ultramicrotomo, localizado na Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo. O corte foi realizado na superfície de fratura transversal dos discos de 25 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura, obtidos na etapa de prensagem. A análise foi realizada utilizando-se os mesmos equipamentos descritos no item 3. 3. 4..

3. 5. Ensaios reológicos

A caracterização reológica das amostras foi realizada utilizando o reômetro rotacional Anton Paar, modelo MCR 501, presente no Laboratório de Análise e Reologia de Materiais Poliméricos do PMT-USP, com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, distância entre as placas de 0,900 mm, e temperatura de 190 °C. Nestas condições, foram realizados ensaios de varredura de deformação, ensaios de varredura de tempo e ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA).

3. 5. 1. Ensaio de Varredura de Deformação

O ensaio de Varredura de Deformação foi realizado em duas corridas sequenciais de frequências (ω) constantes de 100 rad/s e 0,1 rad/s. Para as referidas frequências, variou-se a deformação de 0,1 à 10,0 %, a fim de identificar a região de viscosidade linear das amostras obtidas.

3. 5. 2. Ensaio de Varredura de Tempo

No ensaio de Varredura de Tempo, uma vez determinada a deformação de 3,0 % para todas as amostras, e estabelecendo a frequência de 0,1 rad/s, foi realizada a análise no decorrer de 2 horas.

3. 5. 3. Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes (COPA)

Por fim, as amostras foram ensaiadas por Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes, com os parâmetros de 3 % de deformação, e frequência variando de 300 rad/s à 0,01 rad/s.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos na caracterização da carga e dos compósitos processados. Esta discussão é dada de forma comparativa entre as diferentes rotas, tratamentos e composições utilizadas neste estudo.

4. 1. Caracterização do Óxido de Grafite

4. 1. 1. Difração de Raios-X (DRX)

A análise de Difração de Raios-X foi realizada para caracterizar a estrutura cristalina dos compostos formados a partir do Grafite, verificando se as estruturas do GO sofreram esfoliação das lamelas à medida que foram tratadas. Este aumento no espaçamento é de fundamental influência no auxílio da esfoliação das lamelas de grafite no produto final.

A Tabela 8 apresenta os resultados quantitativos obtidos através das curvas de difração de Raios-X e calculadas com referência na Lei de Bragg, para as duas rotas de GO obtidas – sendo para Hummers modificado – antes e após o tratamento térmico – e para o grafite comercial.

Tabela 8 – Valores obtidos de 2θ e distância interlamelar para as amostras de Grafite e os GOs via métodos de Hummers modificado – antes e depois do forno - e Staundenmaier.

Amostra	2θ (°)	θ (°)	$d_{(002)}$ (Å)
Grafite	26,6	13,3	3,35
GOHAF	12,2 / 23,3	6,1 / 11,6	7,27 / 3,82
GOHDF	26,0	13,0	3,43
GOSAF	11,4	5,7	7,79

A Figura 22 apresenta as curvas de difração de Raios-X para o Grafite, o óxido de grafite sintetizado via Hummers modificado antes e após o forno e o óxido de grafite via Staudenmaier, antes do forno.

Figura 22 – Curvas de difração de Raios-X para o Grafite; Óxido de Grafite via Hummers, antes e depois do forno; e Staudenmaier, antes do forno.

Todos os picos apresentados na Figura 22 referem-se ao plano basal (002) que correspondem ao distanciamento entre as lamelas de grafite. Para o grafite comercial, este pico se encontra em $2\theta = 26,6^\circ$, o que representa uma distância interplanar de $d(002) = 3,35 \text{ \AA}$.

É esperado que à medida em que as lamelas de grafite fossem oxidadas, as mesmas apresentassem um maior distanciamento entre elas, indicados por picos em baixos ângulos. Este evento, de fato é observado para ambas as rotas de obtenção, antes do forno.

O GO obtido pelo método de Hummers modificado, antes do forno (GOHAF), apresenta de fato um pico de baixa intensidade em $2\theta = 12,42^\circ$, indicando um aumento na distância entre os planos resultante de $7,27 \text{ \AA}$. No entanto, o material apresenta também uma banda de baixa intensidade com $2\theta = 23,3^\circ$ e $d(002) = 3,82 \text{ \AA}$, que sugere regiões pouco expandidas durante o ataque ácido.

Quando se compara o GOHAF ao Hummers modificado depois do forno (GOHDF), verifica-se que a região que havia sido expandida ($2\theta = 12,42^\circ$), foi enfim esfoliada, ou ainda deformada, descaracterizando qualquer estrutura cristalina, como é evidenciado no gráfico da Figura 22, pela ausência de picos nessa região de ângulos 2θ . O pico de baixa intensidade em $2\theta = 26,0^\circ$, e $d(002) = 3,43 \text{ \AA}$, pode ser relacionado a um empilhamento irregular das folhas de óxido de grafeno reduzido, formadas

durante o processo de redução; ou ainda a reorganização das lamelas após o processo de redução [78].

O óxido de grafite obtido pelo método de Staudenmaier, antes do forno (GOSAF), por sua vez, apresenta um único pico intenso em $2\theta = 11,4^\circ$, indicando a eficácia da expansão homogênea das lamelas em uma distância final de $d(002) = 7,79 \text{ \AA}$, sendo este o maior distanciamento obtido.

4. 1. 2. Espectroscopia Raman

Com o auxílio da técnica de espectroscopia de Raman, buscou-se verificar o tipo de ligação formada entre os átomos de carbono em sua estrutura, identificando se houve a devida oxidação do Grafite ou não.

A Figura 23 apresenta os espectros de Raman para o Grafite comercial, o Óxido de Grafite via Hummers modificado – antes e depois do forno - e GO via de Staudenmaier, antes do forno.

Figura 23 – Espectroscopia Raman para o Grafite; Óxido de Grafite via Hummers, antes e depois do forno; e Staudenmaier, antes do forno.

Na Figura 23 observam-se as bandas D e G, características de materiais gráfiticos. A banda D é comumente associada a falhas na estrutura das lamelas de grafite - ligações sp^2 -; bem como, à efeitos de borda. À medida que as lamelas de

grafite sofrem maior deformação nas mesmas, e o número de ligações incompletas nas bordas das lamelas aumentam, a intensidade desta banda também aumenta. A banda G, por sua vez, é correlacionada ao estiramento C=C das estruturas grafíticas e grau de grafitação da amostra, a medida que os valores de número de ondas aumentam, menor é o grau de grafitação das lamelas. O alargamento desta banda indica ainda uma maior heterogeneidade e desordem da estrutura [78].

Analisando o espectro do Grafite, verifica-se um pico intenso na banda G, e uma quase ausência de pico na banda D, que sugere a presença de poucos defeitos da estrutura. A medida que a estrutura grafítica é oxidada, a presença de deformações na estrutura causadas por ligações incompletas, e ainda adição de novos grupos funcionais, resultam em um aumento na banda D, como é verificado para todos os GOs. O tratamento térmico para o GO via Hummers modificado, apresentou pouca influência em seu espectro Raman, quando comparado ao GO sem tratamento térmico. Isto infere que a deformação das lamelas e o número de ligações incompletas nas bordas se mantém praticamente constante.

A relação I_D/I_G traz pouca informação para estruturas multi lamelas como os materiais em questão.

4. 1. 3. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Uma vez que o processo de expansão ácida do grafite, para as duas rotas de obtenção do GO, atribuem à superfície do material novos grupos funcionais - os quais terão extrema influência na interação com o polímero -, julgou-se fundamental verificar através da técnica de FTIR a presença dos mesmos; bem como, a modificação destes após o tratamento térmico.

A Figura 24 apresenta os resultados de FTIR para as amostras de Grafite, Óxido de Grafite via Hummers modificado – antes e depois do forno - e GO via de Staudenmaier, antes do forno.

Figura 24 – Espectros de FTIR para o Grafite; Óxido de Grafite via Hummers, antes e depois do forno; e Staudenmaier, antes do forno.

Como apresentado na Figura 24, para ambas as rotas de obtenção do óxido de grafite, os grupos funcionais aderidos à superfície foram semelhantes, conforme apresentado na Tabela 9. As regiões de 1 a 6, presentes na Figura 24, referem-se a bandas de absorção. A Tabela 9 descreve as atribuições de tais bandas.

Tabela 9 – Dados comparativos dos números de ondas do Grafite; Óxido de Grafite via Hummers, antes e depois do forno; e Staudenmaier, antes do forno.

Região	Atribuição	GOHAF (cm ⁻¹)	GOSAF (cm ⁻¹)	GO (literatura) (cm ⁻¹) [62][78]
1	Vibração de estiramento –OH em C-OH	3446	3386	3410 - 3430
2	Vibração de estiramento C=O em –COOH	1738	1734	1620 - 1730
3	Deformação de moléculas de H ₂ O absorvidas	1636	1626	1631
4	De formação de O-H em C-OH	1360	1379	1390
	Vibração C-O-C em epóxidos	1169	1173	1170
5	Vibração de estiramento C-O	1052	1062	1045 - 1062
6	Vibração de estiramento C-O	861	875	700 - 978

Como esperado, para o espectro de grafite não foi observado nenhum grupo funcional aderido à superfície. Para o óxido de grafite sintetizado pelo método de Hummers modificado e tratados termicamente, também se esperava a ausência completa de grupos funcionais, uma vez que o choque térmico, realizado a temperatura de 1000 °C, tem justamente o intuito de eliminar tais grupos. Verificou-se desta forma, o sucesso no tratamento térmico para o GOHDF.

4. 1. 4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria das amostras foi realizada a fim de conhecer o comportamento térmico dos óxidos de grafite obtidos. A Figura 25 apresenta as curvas de termogravimetria para o Óxido de Grafite via Hummers modificado – antes e depois do forno - e GO via de Staudenmaier, antes do forno.

Figura 25 – Curva de Termogravimetria para o Óxido de Grafite via Hummers, antes e depois do forno; e Staudenmaier, antes do forno.

Com o auxílio da Figura 25 é possível observar uma queda inicial para os três materiais até 150 °C, para esta queda atribui-se a perda de água absorvida. Em seguida, uma queda bem acentuada até 300 °C, para os dois óxidos de grafite que não sofreram o tratamento térmico, pode ser atribuída a eliminação dos grupos funcionais - apresentados anteriormente nas curvas de FTIR - aderidos à superfície no processo de oxidação do grafite. É interessante comprovar que o tratamento térmico realizado no GO por Hummer modificado (GOHDF), de fato eliminou os grupos funcionais, evidenciado pela ausência de perda de massa entre as temperaturas de 150 à 450 °C. Por fim, para todas as amostras, a partir de 450 °C inicia-se um processo de degradação da estrutura grafítica.

A Tabela 10 apresenta a queda de massa percentual referente a cada evento térmico, anteriormente descrito.

Tabela 10 – Perda de massa percentual dos óxidos de grafite nas faixas de temperatura de 30 – 150 °C , 150 – 450 °C e 450 – 1000 °C.

Amostra	Perda de Massa (%)		
	30 – 150 °C	150 – 450 °C	450 – 1000 °C
GOHAF	11 %	29 %	57%
GOHDF	6 %	0 %	34 %
GOSAF	15 %	34 %	25 %

Com o auxílio da Tabela 10 é possível verificar que para o óxido de grafite obtido via Hummers modificado, as perdas de massa mais significativas encontra-se na degradação da estrutura gráfrica. Já para o método de Staudenmaier, a maior queda de massa está relacionada à perda de grupos funcionais. Este fato indicaria que o método de Staudenmaier sofre uma maior oxidação das folhas de grafite quando comparado ao método de Hummers modificado.

4. 1. 5. Análises Morfológicas (MEV, MET e AFM)

No intuito de conhecer a morfologia das folhas de óxido de grafite, e ainda dimensionar tais folhas, este trabalho utilizou-se das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia de Força Atômica (AFM), que serão apresentadas a seguir.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografias obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura buscou apresentar o impacto da oxidação nas lamelas de grafite, bem como conhecer o espaçamento entre as mesmas, e se houve deformação nestas.

A Figura 26 apresenta as micrografias para a) Grafite comercial, b) GO via Hummers modificado antes do forno, c) GO via Hummers modificado depois do forno, e d) GO via Staudenmaier antes do forno.

Figura 26 – Microscopia Eletrônica de Varredura para a) Grafite comercial, b) GO via Hummers modificado antes do forno, c) GO via Hummers modificado depois do forno, d) GO via Staudenmaier antes do forno.

Na Figura 26a as lamelas do grafite comercial, com um aumento de 24000x, apresentam uma ordenação regular entre os planos, conforme apresentado na análise de Difração de Raios-X.

A Figura 26b, apresenta o efeito do ataque ácido, baseado na metodologia de Hummers, nas lamelas de grafite, dando origem ao GO. Esta micrografia indica a presença de uma expansão inicial do material (maior distância interplanar entre as lamelas) e uma deformação em sua superfície. Após este GO ser submetido ao tratamento térmico, é verificada uma expansão das lamelas ainda mais significativa, conforme Figura 26c.

Para o GO obtido via Staudenmaier o comportamento é semelhante ao observado para a microestrutura do GO obtido segundo o método de Hummers.

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

De forma análoga a foi realizada a Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras de óxido de grafite para verificar estruturas ainda menores das vistas no MEV.

Figura 27 – Microscopia Eletrônica de Transmissão para a) GO via Hummers modificado antes do forno, b) GO via Hummers modificado depois do forno, c) GO via Staudenmaier antes do forno.

Através da Figura 27a observa-se a estrutura do óxido de grafite obtido via Hummers modificado antes do forno. Nesta figura verifica-se a sobreposição de algumas folhas de GO que não sofreram esfoliação. Para o GO via Hummers modificado depois do forno já é possível identificar mais estruturas de óxido de Grafeno Reduzido conforme apresenta a Figura 27b, onde é visível a presença de folhas únicas.

A Figura 27c por sua vez apresenta as folhas do óxido de grafite via Staudenmaier antes do forno, também sobrepostas, semelhante à Figura 27a. É possível ainda notar que a rota de Staudenmaier tem uma tendência maior de deformar menos a folha de GO, quando comparada ao método de Hummers antes do forno.

- Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica, além de fornecer um aspecto geral da distribuição das folhas de Óxido de Grafeno no substrato de análise (Figura 28a), ainda é possível analisar o relevo das folhas encontradas conforme apresenta a Figura 28b.

A análise de AFM foi realizada apenas com o óxido de grafite via Hummers modificado depois do forno, uma vez que este foi considerado o método de maior esfoliação dentre os demais. Verificam-se ranhuras ao fundo do substrato, que baseiam-se em fraturas da mica, onde grande parte das nanopartículas se depositaram.

No gráfico apresentado na Figura 28b é possível verificar a presença de estruturas muito pequenas, e de folhas isoladas, que sugerem a formação do Óxido de Grafeno reduzido.

Figura 28 – a) Microscopia de Força Atômica para o GO via Hummers modificado depois do forno, b) dimensionamento das folhas de GO.

A Figura 28b apresenta a presença de folhas únicas com até 10 nm de altura, como um aglomerado de poucas folhas que atinge até 20 nm de altura. A Figura 29a, apresenta melhor a estrutura de uma folha de múltiplas lamelas, e a Figura 29b dimensiona sua estrutura na forma tridimensional.

Figura 29 – a) Microscopia de Força Atômica para o GO com multi lamelas - via Hummers modificado depois do forno, b) dimensionamento 3D das folhas de GO

4. 2. Ensaios reológicos.

Os ensaios reológicos realizados neste trabalho foram divididos em duas etapas. A primeira no intuito de analisar comparativamente as duas rotas de processamento, e assim definir a rota de maior contribuição na dispersão da carga na matriz; e a segunda a fim de realizar um estudo comparativo entre as diferentes rotas de obtenção do GO, tratamentos térmicos e concentrações da carga.

4. 2. 1. Estudo das rotas de Processamento.

A fim de avaliar qual rota de processamento apresentaria a melhor contribuição na dispersão da carga na matriz, foi realizado um estudo comparativo entre os compósitos com 3 e 5 % em massa de carga de Grafite e de GO. Todas as amostras foram previamente submetidas à um ensaio de Varredura de Tempo e Varredura de Deformação, estabelecendo como parâmetros de análise para o COPA: 3,0 % de deformação, temperatura de ensaio de 190 °C e gap de 0,9 mm.

Os polímeros puros sofreram as mesmas rotas de processamento – via moinho e via solvente – sendo então, também comparados entre si e os demais compósitos, conforme apresenta a Figura 30.

Figura 30 – Viscosidade Complexa do PMMA puro e dos compósitos contendo 5,0 % em massa de carga, processados por moinho ou por solvente orgânico.

Conforme apresenta a Figura 30, todas as amostras que foram processadas utilizando-se o moinho de alta energia, representadas pela linha contínua, apresentaram valores superiores de viscosidade complexa, inclusive para o polímero puro. Este fenômeno sugere que a adição de solvente orgânico - linha pontilhada - durante o processamento, provoca uma cisão das cadeias poliméricas para o PMMA puro e/ou uma baixa interação carga/matriz para os compósitos.

A Tabela 11, foi elaborada contendo a média da viscosidade complexa no intervalo de frequência de 0,16 à 0,016 rad/s para as amostras de PMMA puro e o PMMA contendo GO e grafite com concentrações de 3 e 5 %, sendo parte destas processadas via solvente orgânico e as demais via moinho de alta energia.

Tabela 11 – Viscosidade Complexa para as amostras de compósitos processadas via solvente orgânico e via moinho; e diferença percentual entre estas.

Amostra	Viscosidade Complexa (kPa.s)		
	Solvente	Moinho	Diferença (%)
PMMA_Puro	57	59	3,9 %
PMMA+G_3,0%	67	68	1,9 %
PMMA+GOHAF_3,0%	71	74	4,1 %
PMMA+GOHDF_3,0%	83	85	2,5 %
PMMA+G_5,0%	69	72	4,6 %
PMMA+GOHAF_5,0%	70	76	8,0 %

Conforme observado na Tabela 11, todas as amostras processadas com o auxílio do álcool etílico como solvente orgânico, apresentaram valores de viscosidade complexa final inferior às processadas via moinho de alta energia. Esta diferença apresentou valores significativos, chegando à 8,0 % para o compósito contendo GO via Hummers modificado com composição de 5 % em massa.

Uma vez definido que a rota via moinho de alta energia contribui em viscosidades mais elevadas, estabeleceu-se esta rota para o processamento dos demais compósitos.

4. 2. 2. Caracterização dos Compósitos.

- Ensaio de Varredura da Deformação

A fim de identificar a região de viscosidade linear do material puro e dos compósitos com concentração de 1,0, 3,0 e 5,0 %, em massa, de óxido de grafite

sintetizado via Hummers modificado e via Staudenmaier; foram, primeiramente, realizados ensaios de Varredura de Deformação. Para a realização do ensaio, foram definidas duas condições de frequência angular de 100 rad/s e 0,1 rad/s.

A Tabela 12 apresenta os valores do ensaio de Varredura de Deformação para as amostras de PMMA Puro e para os compósitos obtidos.

Tabela 12 – Módulo de Armazenamento obtido pelo ensaio de Varredura de Deformação à 100 e 0,1 rad/s para todos os compósitos processados.

Amostra	Módulo de Armazenamento (10^3 Pa)					
	100 rad/s			0,1 rad/s		
	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
PMMA_Puro	312,3	6,9	2,0 %	0,95	0,02	2,0 %
PMMA+G_1,0%	333,7	12,0	4,0 %	1,02	0,03	3,0 %
PMMA+GOHAF_1,0%	341,7	16,8	5,0 %	1,06	0,07	6,0 %
PMMA+GOHDF_1,0%	332,6	5,8	2,0 %	1,06	0,02	2,0 %
PMMA+GOSAF_1,0%	333,8	8,4	3,0 %	0,99	0,04	4,0 %
PMMA+G_3,0%	352,0	13,0	4,0 %	1,08	0,03	3,0 %
PMMA+GOHAF_3,0%	378,9	23,4	6,0 %	1,22	0,06	5,0 %
PMMA+GOHDF_3,0%	399,1	8,6	2,0 %	1,30	0,04	3,0 %
PMMA+GOSAF_3,0%	302,9	14,1	5,0 %	0,60	0,09	16,0 %
PMMA+G_5,0%	356,4	7,6	2,0 %	1,12	0,02	2,0 %
PMMA+GOHAF_5,0%	372,4	22,2	6,0 %	1,24	0,07	6,0 %
PMMA+GOSAF_5,0%	244,4	19,2	8,0 %	0,59	0,07	12,0 %

Conforme a apresenta a Tabela 12, de uma forma geral, todas as amostras de compósito e o PMMA puro, apresentaram-se dentro da região linear com baixo coeficiente de variação – inferior a 25 %. A Figura 31, ilustra as curvas de Varredura de Deformação para todos os materiais à baixas frequências.

Figura 31 – Ensaio de Varredura de Deformação para as amostras de PMMA Puro e para todos os compósitos obtidos.

De acordo com a Figura 31 e a Tabela 12, observa-se uma ampla região de viscosidade linear, tanto para os compósitos via Hummers, como para o polímero puro. Foi observado durante os ensaios de Varredura de Deformação, que os compósitos carregados com carga via Staudenmaier apresentaram muitas bolhas ao final dos ensaios, e ainda uma queda contínua em seus módulos de armazenamento; com isso, tais compósitos não foram passíveis de serem analisados pelos os ensaios reológicos posteriores de Varredura de Tempo e de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes (COPA). Para os demais compósitos foi utilizada uma deformação padrão de 3,0 % para o andamento dos ensaios reológicos.

- Ensaio de Varredura de Tempo

A Figura 32 apresenta os resultados reológicos de Varredura de Tempo para o PMMA puro e para os compósitos com concentração de a) 1,0; b) 3,0 e c) 5,0 %, em massa, do grafite comercial e óxido de grafite sintetizados via Hummers modificado. Este ensaio teve como intuito verificar a estabilidade térmica dos compósitos em função do tempo, e comparar o comportamento reológico dos compósitos com o polímero puro.

Figura 32 – Ensaio de Varredura de Tempo para as amostras de PMMA puro e os compósitos contendo a) 1,0; b) 3,0 e c) 5,0 % de GO obtidos via Hummers (antes e depois do forno) e grafite comercial.

Em uma primeira análise, a Figura 32 apresenta o aumento gradual da viscosidade complexa do compósito a medida em que a concentração do mesmo aumenta. Em uma análise mais aprofundada, verifica-se que o grau de esfoliação da carga presente na matriz é de extrema influência. Quanto mais esfoliada a carga na matriz, maior será a viscosidade complexa final. A Tabela 13 apresenta os valores médios e aumentos da viscosidade complexa para os compósitos carregados por GO via Hummers, grafite e PMMA puro.

Tabela 13 – Aumento percentual médio da viscosidade complexa dos compósitos, em relação ao PMMA puro.

Amostra	Viscosidade Complexa			
	Média (10 ³ Pa.s)	Desvio Padrão (10 ³ Pa.s)	Aumento da Viscosidade (%)*	Aumento da Viscosidade (%)**
PMMA_Puro	60,5	0,7	0,0	-
PMMA+G_1,0%	64,2	0,7	5,7	0,0
PMMA+GOHAF_1,0%	65,3	0,5	8,0	0,0
PMMA+GOHDF_1,0%	66,5	0,9	9,9	0,0
PMMA+G_3,0%	69,7	0,6	15,1	8,6
PMMA+GOHAF_3,0%	73,2	0,7	21,0	12,1
PMMA+GOHDF_3,0%	86,9	1,6	43,6	30,7
PMMA+G_5,0%	72,6	0,8	19,9	13,1
PMMA+GOHAF_5,0%	70,8	1,7	16,9	8,3

* Comparado ao polímero puro.

** Comparado a 1,0 % da mesma carga.

Através da Tabela 13 é verificada com mais clareza a contribuição da concentração da carga no aumento da viscosidade complexa, seja comparado ao polímero puro, ou ao seu material correspondente contendo 1,0 %. Dos materiais ensaiados, o GOHDF, considerado o material com maior potencial de apresentar elevado grau de dispersão, apresentou elevados valores de viscosidade complexa. Com apenas 3,0 % de concentração, a viscosidade do compósito superou a do polímero puro em 43,6 %, sendo ainda superior aos módulos apresentados por compósitos contendo 5,0 % em massa de carga.

Uma análise final deste ensaio aponta que, apesar de apresentarem altos módulos de viscosidade complexa, os compósitos reforçados com o GOHAF 3,0 % e ainda GOHDF 1,0 e 3,0 %, apresentam uma baixa estabilidade térmica. Este fenômeno é verificado na queda constante da curva ao longo do tempo. Esta queda sugere uma degradação das cadeias ao longo do tempo, ou ainda um rearranjo das estruturas tridimensionais da carga a medida que o ensaio é realizado.

- Ensaio de Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes

As Figuras 33, 34 e 35 apresentam os resultados do ensaio de Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes para o PMMA puro e para os compósitos reforçados com a) 1,0; b) 3,0 e c) 5,0 % de GO via Hummers, antes e depois do forno, e o grafite comercial. Esta análise foi realizada com o objetivo de compreender o comportamento reológico apresentado por tais materiais, verificando se os mesmo assemelham-se ao comportamento de nanocompósitos como explicado na Figura 17.

Figura 33 – Ensaio de COPA, apresentando a viscosidade complexa em função da frequência, para as amostras de PMMA puro e os compósitos contendo a) 1,0; b) 3,0 e c) 5,0 % de GO obtidos via Hummers (antes e depois do forno) e grafite comercial.

As Figuras 33 a), b) e c) mostram, mais uma vez, a influência da concentração do óxido de Grafite na viscosidade complexa do polímero. Quanto maior a concentração da carga, maior a viscosidade do sistema, assim como verificado no ensaio de Varredura de Tempo.

Nestas Figuras verifica-se que para todos os materiais, o comportamento predominante é de um pseudoplástico. Estes materiais tendem a apresentar um comportamento de fluido newtoniano com a diminuição da frequência angular. Esta característica é possível de ser observada no gráfico com a linearização da curva da viscosidade complexa em baixas frequências.

No entanto, baseando-se na teoria de esfoliação completa da carga na matriz polimérica [20], esperava-se um comportamento pseudo-sólido à baixas frequências. Este comportamento indicaria alta dispersão das folhas de GO na fase matriz, dificultando a movimentação das cadeiras poliméricas. No entanto, nenhum compósito analisado apresentou tal comportamento. As Figuras 34 a), b) e c) apresentam gráficos de módulo de armazenamento e as Figuras 35 a), b) e c) os gráficos de módulo de perda em função da frequência, para os compósitos reforçados com o GO via Hummers, antes e depois do forno, e o grafite comercial, e para o PMMA puro.

Figura 34 – Ensaio de COPA, apresentando o Módulo de Armazenamento para as amostras de PMMA puro e para os compósitos contendo a) 1,0; b) 3,0 e c) 5,0 % de GO obtidos via Hummers (antes e depois do forno) e grafite comercial.

Figura 35 - Ensaio de COPA, apresentando o Módulo de Perda em função da frequência, para as amostras de PMMA puro e para os compósitos contendo a) 1,0; b) 3,0 e c) 5,0 % de GO obtidos via Hummers (antes e depois do forno) e grafite comercial.

Nas Figuras 34 a), b) e c) observa-se que os módulos de armazenamento das amostras de compósitos e do PMMA puro apresentam inclinação de ~ 2 , na região de baixa frequência angular. Este comportamento é típico de um homopolímero e indica, como já observado para a viscosidade, que os compósitos não apresentam alta dispersão da carga na fase matriz [20]. As Figuras 35 a), b) e c) também não apresentam alterações significativas na inclinação da curva de módulo de perda de

maneira que indicasse a presença de um comportamento de nanocompósito altamente esfoliado.

4. 2. 3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Uma vez que durante o processamento dos compósitos, uma alta taxa de cisalhamento é aplicada no polímero, realizou-se o ensaio de Cromatografia de Permeação em Gel a fim de compreender se a adição de carga no polímero, aliada às intensas condições de processamento, são fatores geradores de degradação nas cadeias poliméricas.

A Figura 36 apresenta a distribuição da massa molar ponderada (log) para os compósitos contendo 3 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).

Figura 36 – Distribuição da Massa Molar para os compósitos contendo 3 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).

De acordo com a Figura 36, ao comparar a massa molar do polímero puro, aos demais compósitos – com exceção do GO via Staudenmaier – é possível verificar que todos tiveram uma degradação de suas massas molares. Este efeito pode ser

facilmente observado pelo deslocamento na distribuição das curvas para a esquerda da linha tracejada.

A Tabela 14 apresenta os valores de massa molar numérica ($\overline{M}_n$), massa molar ponderada ($\overline{M}_w$) e a polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) para os compósitos obtendo 1,0 e 3,0% em massa de carga, e para o polímero puro.

Tabela 14 – Massa Molar numérica ($\overline{M}_n$), Massa Molar ponderada ($\overline{M}_w$) e polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) para os compósitos contendo 1 e 3 % em massa de Grafite e GO via Hummer modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).

Amostra	$\overline{M}_n$ (g/mol)	Diminuição em $\overline{M}_n^*$	$\overline{M}_w$ (g/mol)	Diminuição em $\overline{M}_w^*$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PMMA – 0	52.700	0,0	88.100	0,0	1,67
PMMA - G1-0	51.400	2,5	84.000	4,7	1,63
PMMA - G3-0	50.200	4,7	82.900	5,9	1,65
PMMA - GOHAF-1	52.200	0,9	85.800	2,6	1,64
PMMA - GOHAF-3	50.900	3,4	83.400	5,3	1,64
PMMA - GOHDF-1	51.800	1,7	84.600	4,0	1,63
PMMA - GOHDF-3	50.900	3,4	83.400	5,3	1,64
PMMA - GOSAF-1	52.000	1,3	86.000	2,4	1,65
PMMA - GOSAF-3	50.300	4,6	87.500	0,7	1,74

* Dados comparados ao polímero puro.

Através da Tabela 14, é possível verificar que de fato houve uma significativa queda na massa molar para todas as amostras de compósitos quando comparados ao polímero puro. Verifica-se ainda que esta queda é ainda maior a medida que a concentração da carga aumenta. A polidispersão das amostras mostrou que as mesmas possuem tamanhos de moléculas consideravelmente variados ($\overline{M}_w/\overline{M}_n > 1$).

4. 2. 4. Análise Térmica (DSC e TGA).

Um outro estudo realizados nos compósitos obtidos foi a análise térmica dos mesmos, a fim de conhecer a influência da carga, quando esta é adicionada à cadeia polimérica.

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Sendo o PMMA um polímero amorfo, o interesse em realizar o ensaio de DSC, foi o de verificar se a adição de diferentes cargas com a mesma concentração alteraria a Temperatura de Transição Vítreia (T_g) do polímero.

A Figura 37 apresenta as curvas de DSC para a segunda rampa de aquecimento dos compósitos contendo 3,0 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).

Figura 37 – Curva de DSC para o PMMA puro e os compósitos contendo 3,0 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).

Uma vez que a temperatura de transição vítrea está correlacionada à movimentação dos grupos laterais da cadeia polimérica, esperava-se que a adição da carga ao polímero impactasse nesta temperatura ^{[79][80][81]}. Conforme apresenta a Figura 37, apesar de haver uma alteração no fluxo de calor entre uma amostra para outra, não há alteração na T_g do compósito; isto é, a carga de GO não há nem contribuindo, nem impedido os grupos laterais de se movimentarem a partir de uma determinada temperatura. A Tabela 15, confirma este fenômeno apresentando os valores de T_g para todos os compósitos, e ainda para o polímero puro.

Tabela 15 – Temperatura de Transição Vítrea para os compósitos contendo 1 e 3 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).

Amostra	Temperatura de Transição vítrea (°C)
PMMA - 0	111
PMMA - G3-0	111
PMMA - GOHAF-3	111
PMMA - GOHDF-3	111
PMMA - GOSAF-3	111

- Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica teve o intuito de verificar se a adição de carga no polímero auxilia ou não no processo de degradação do mesmo. A Figura 38 apresenta a curva de termogravimetria dos compósitos contendo 3,0 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).

Figura 38 – Curva de Termogravimetria para o PMMA puro e os compósitos contendo 3 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).

Conforme apresenta a Figura 38, a adição de qualquer tipo de carga de fato auxilia retardando a sua temperatura de degradação. Dentre as cargas sintetizadas, o método de Hummers, tanto antes, quanto depois do forno, foram as cargas que

apresentaram maior temperatura de degradação. A Tabela 16, confirma este fenômeno apresentando as temperaturas de início de degradação e perda de massa total para os compósitos ensaiados

Tabela 16 – Temperatura de início de degradação e perda de massa total para os compósitos contendo 1 e 3 % em massa de Grafite e GO via Hummers modificado (antes e depois do forno) e Staudenmaier (antes do forno).

Amostra	Temperatura de início de degradação (°C)	Perda de Massa (%)
PMMA - 0	335	99,8
PMMA - G3-0	340	97,2
PMMA - GOHAF-3	346	99,5
PMMA - GOHDF-3	347	97,8
PMMA - GOSAF-3	345	99,1

A Tabela 16 apresenta que o GO sintetizado via Hummers, antes e depois do forno foram as cargas que apresentaram maior temperatura de início de degradação, sendo o GOHDF o de maior destaque. Para a perda de massa é ainda interessante apontar que as cargas que não apresentam grupo funcionais (Grafite e GOHDF) foram os que apresentaram menor perda de massa, logo maior resíduo, isso se deve ao fato de que os grupos funcionais também são eliminados durante esse processo de queima, como já apresentado nas curvas de termogravimetria das carga puras.

4. 2. 5. Análises Morfológicas (MEV e MET).

Novamente, foi realizada a análise morfológica, desta vez do compósito, para verificar a dispersão da carga na matriz.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da técnica de MEV e com o auxílio da Figura 39, verifica-se que foi possível a dispersão das folhas de GO na matriz polimérica, no entanto, ainda é possível verificar a presença de grandes aglomerados na mesma, o que novamente caracteriza o material como um material compósito.

Figura 39 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito contendo 3,0 % em massa de: a) grafite; b) óxido de grafite via Hummers antes do forno, c) óxido de grafite via Hummers depois do forno; d) óxido de grafite via Staudenmaier antes do Forno.

Estes aglomerados apresentados pela Figura 39, são um dos grandes causadores de comportamento de homopolímeros (Figura 17a) na reologia dos compósitos.

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Apesar dos grandes aglomerados verificados através do MEV, a Microscopia Eletrônica de Transmissão, permitiu a visualização de partículas bem esfoliadas, apresentando até folhas únicas de GO, conforme apresenta a Figura 40.

Figura 40 – Microscopia Eletrônica de Transmissão para o compósito contendo 3,0 % em massa de Óxido de Grafite sintetizado via Hummers: a) Antes do Forno, e b) depois do forno

Verifica-se na Figura 40a a estrutura do óxido de grafite incorporado no polímero. Nesta imagem é possível notar a presença de um grande número de folhas sobrepostas na estrutura. A Figura 40b, por sua vez, apresenta uma folha única, potencialmente oriunda do tratamento térmico que além da redução proporciona a esfoliação das lamelas de grafite.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

Através das técnicas de caracterização, utilizadas neste trabalho, foi possível concluir que a obtenção do Óxido de Grafite, através de Hummers modificado e Staudenmaier, foi satisfatória. Os óxidos de grafite obtidos apresentam propriedades semelhantes entre si e às descritas na literatura.

O tratamento térmico, para o GO obtido via Hummers modificado, também apresentou-se eficaz, uma vez que todas as técnicas evidenciaram uma expansão das folhas de GO; bem como, uma redução dos grupos oxidados incorporados às folhas de grafite durante o ataque ácido.

Apesar de apresentar-se como uma técnica satisfatória de obtenção do GO, a incorporação do óxido de grafite, pelo método de Staudenmaier, não apresentou sucesso. Sua técnica de tratamento térmico também não apresentou-se viável para incorporação no polímero.

Através das análises morfológicas de MEV, MET e AFM, foi possível verificar a formação de óxido de grafeno reduzido durante o processo de esfoliação das lamelas de GO.

Realizando um estudo reológico comparativo entre as rotas de processamento, verificou-se que a adição da carga no polímero via moagem de alta energia apresenta maiores valores de viscosidade complexa, quando comparados aos valores obtidos via solvente orgânico. Desta forma, esta rota – via moagem – foi selecionada para o processamento dos demais compósitos caracterizado.

As análises reológicas seguintes mostraram que a adição de GO no PMMA contribui significativamente para o aumento nos valores de sua viscosidade complexa. Os fatores deste aumento são relacionados tanto à concentração de carga, como ao grau de dispersão das mesmas no polímero.

O compósito reforçado com apenas 3,0 % do óxido de grafite sintetizado via Hummers modificado, e que sofreu tratamento térmico (GOHDF), excedeu todos os valores de viscosidade complexa e módulos de armazenamento e perda, indicando uma elevada esfoliação das lamelas de GO, quando comparado aos demais compósitos processados.

No entanto, é também verificada uma queda nos valores de viscosidade ao longo do tempo para o GO, o que sugere uma reorganização da estrutura

tridimensional formada pelas folhas de GOHAF contendo 3,0 % e GOHDF contendo 1,0 e 3,0 %, em massa.

Através do ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes foi possível notar que não há uma dispersão fina das folhas de GO na matriz de PMMA, que caracterizasse os compósitos como o comportamento de um nanocompósito. Desta forma, nos gráficos de Viscosidade Complexa, Módulo de Armazenamento e Módulo de Perda do GO/PMMA, verifica-se um comportamento predominante de homopolímero.

A técnica de GPC mostrou que de fato a incorporação da carga em até 3,0 % apresenta uma pequena cisão das cadeias durante o processamento, e esta degradação está correlacionada à concentração da carga na matriz. As análises térmicas, por sua vez, mostraram que apesar de não apresentar influência na Temperatura de Transição Vítrea do polímero, o GO influencia na temperatura de degradação térmica do mesmo.

Apesar de apresentar estruturas esfoliadas, evidenciando até a formação de óxidos de grafeno reduzido, a presença de aglomerados na estrutura polimérica foi notada com o auxílio das análises morfológicas; fator este, que justifica a não observação de um comportamento reológico de nanocompósitos para os materiais GO/PMMA.

Para trabalhos futuros, sugere-se desenvolver novas técnicas de separação de grandes aglomerados em partículas menores, e ainda verificar novos métodos de incorporação da carga na matriz via polímero fundido.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RAMSDEN, J. **Essentials of Nanotechnology**. [S.l: s.n.], 2009. p. 10–25
- [2] WANG, Z. L. **Characterization of Nanophase Materials: Nanomaterials for Nanoscience and Nanotechnology**. [S.l: s.n.], 2000. v. 1p. 1–2
- [3] RAHMAN, A. et al. A Review of the Applications of Nanocarbon Polymer Composites. **Nano**, v. 06, n. 03, p. 185–203, doi:10.1142/S179329201100255X, 2011.
- [4] MANIAS, E. et al. **Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology**. Pennsylvania: [s.n.], 2007. p. 1–9
- [5] DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–40, doi:10.1039/b917103g, 2010.
- [6] POH, H. L. et al. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. **Nanoscale**, v. 4, n. 11, p. 3515–22, doi:10.1039/c2nr30490b, 2012.
- [7] BAN, F. Y. et al. Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance. v. 7, p. 4345–4351, 2012.
- [8] BOTAS, C. et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **Carbon**, v. 65, p. 156–164, doi:10.1016/j.carbon.2013.08.009, 2013.
- [9] HUMMERS, W. S. e OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. v. 208, n. 1937, p. 1937, 1957.
- [10] CHEN, T. et al. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 188, p. 012051, doi:10.1088/1742-6596/188/1/012051, 2009.
- [11] STAUDENMAIER, L. Preparation of graphitic acid. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 31, p. 1481–87, 1898.
- [12] RODRIGO, R. e CECCI, R. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de PMMA/NTC para Aplicações em Células Fotovoltaicas Orgânicas**. 2013.
- [13] CANESTRARO, C. D. **Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de Camadas ativas e eletrodos**. Universidade Federal do Paraná - [S.l.]. 2010.
- [14] MATEUS NOGUEIRA DE MELO e FIGUEIREDO, L. M. De. **Síntese de Pseudoboemitas obtidas pelo Processo Sol-Gel e Tratadas com Octadecilamina e sua Incorporação em Polimerização in situ para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de PMMA**. . [S.l: s.n.], 2011.

- [15] BATISTA, G. A. G. **Nanocompositos de PMMA/HA/Grafeno para Aplicações Biomédicas**. Universidade de Aveiro - [S.I.]. 2012.
- [16] FINI, R. et al. **Influência da adição de ZnO em revestimentos híbridos siloxano-PMMA**. Araraquara: XXVI Congresso de Iniciação Científica, 2011.
- [17] YEE, M. **Estudo do Comportamento Reológico da Mistura Polimérica PMMA/PS Compatibilizada ou não**. Universidade de São Paulo - Escola Politécnica - [S.I.]. 2008.
- [18] CHANDA, M. e ROY, S. K. **Plastics Fundamentals Properties and Testing**. [S.I: s.n.], 2009. p. 8
- [19] JAMES E. MARK. **Polymer Data Handbook**. [S.I.]: Oxford University, 1999. p. 655–657
- [20] ZHAO, J.; MORGAN, A. B. e HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene–clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, n. 20, p. 8641–8660, doi:10.1016/j.polymer.2005.04.038, 2005.
- [21] ANTONUCCI, V.; HSIAO, K. e ADVANI, S. G. **Advanced polymeric materials : structure property relationships. Review of Polymer Composites with Carbon Nanotubes**. Boca Raton; London; New York; Washington D.C.: CRC Press LLC, 2003. p. 1–2
- [22] BRUUS, H. **Introduction to nanotechnology**. Denmark: [s.n.], 2004. p. 1–6
- [23] KUNO, M. **Introduction to Nanoscience and Nanotechnology: A Workbook**. [S.I: s.n.], 2004. p. 1–10
- [24] FILIPPONI, L. e SUTHERLAND, D. **Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities**. Luxembourg: [s.n.], 2012. p. 19–32
- [25] MILANEZ, D. H. et al. Assessing nanocellulose developments using science and technology indicators. **Materials Research**, v. 16, n. 3, p. 635–641, doi:10.1590/S1516-14392013005000033, 2013.
- [26] MARINI, J. **Influência da Geometria da Nanocarga na Estruturação, Orientação e Propriedades de Filmes Tubulares de Nanocompósitos de PA6**. Universidade de São Carlos - UFSCar - [S.I.]. 2012.
- [27] LI, J. e KIM, J.-K. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 10, p. 2114–2120, doi:10.1016/j.compscitech.2006.11.010, 2007.
- [28] LU, C. e MAI, Y.-W. Influence of Aspect Ratio on Barrier Properties of Polymer-Clay Nanocomposites. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 8, p. 088303, doi:10.1103/PhysRevLett.95.088303, 2005.

- [29] ZHENG, X. et al. A Strategy for Dimensional Percolation in Sheared Nanorod Dispersions. **Advanced Materials**, v. 19, n. 22, p. 4038–4043, doi:10.1002/adma.200700011, 2007.
- [30] BURCHELL, T. D. **Carbon Materials for Advanced Technologies**. [S.l.]: Pergamon, 1999. p. 1–2
- [31] TERRONES, M. et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today**, v. 5, n. 4, p. 351–372, doi:10.1016/j.nantod.2010.06.010, 2010.
- [32] PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M. et al. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono! **Química**, v. 128, p. 21–27, 2013.
- [33] LIMA, D. B. D. E. **Variações do Grafeno: Uma Abordagem AB-Início de Novas Estruturas Bidimensionais**. Universidade de São Paulo - [S.l.]. 2012.
- [34] SUZUKI, A. **Carbon Allotropes: The Same and Not the Same**. [S.l.: s.n.], 2005. p. 4759
- [35] FIM, F. D. C. **Síntese e Propriedades de Nanocompositos de Polietileno / Nanolâminas de Grafeno Obtido através de Polimerização in Situ**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - [S.l.]. 2012.
- [36] MILANEZ, D. H. et al. Development of carbon-based nanomaterials indicators using the analytical tools and data provided by the web of science database. **Materials Research**, v. 16, n. 6, p. 1282–1293, doi:10.1590/S1516-14392013005000130, 2013.
- [37] **The Nobel Prize in Physics 2010**. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/>. Acesso em: 27 out. 2014.
- [38] LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science (New York, N.Y.)**, v. 321, n. 5887, p. 385–8, doi:10.1126/science.1157996, 2008.
- [39] DUMITRICĂ, T. Synthesis, electromechanical characterization, and applications of graphene nanostructures. **Journal of Nanophotonics**, v. 6, n. 1, p. 064501, doi:10.1117/1.JNP.6.064501, 2012.
- [40] QIAN, K. et al. Laser engineered graphene paper for mass spectrometry imaging. **Scientific reports**, v. 3, p. 1415, doi:10.1038/srep01415, 2013.
- [41] FIM, F. de C. et al. Obtenção de Grafeno a Partir do Óxido de Grafite Estudo: Estudo Comparativo de Rotas de Preparação e Redução Térmica. **20º Cbecimat**, 2011.
- [42] KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, doi:10.1016/j.carbon.2012.10.013, 2013.

- [43] BAI, H.; LI, C. e SHI, G. Functional composite materials based on chemically converted graphene. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 23, n. 9, p. 1089–115, doi:10.1002/adma.201003753, 2011.
- [44] SILVA, D. D. Da; SANTOS, W. F. Dos e PEZZIN, S. H. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. p. 1260–1272, 2013.
- [45] BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, doi:10.1098/rstl.1859.0013, 1859.
- [46] COMPTON, O. C. e NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. **Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 6, n. 6, p. 711–23, doi:10.1002/smll.200901934, 2010.
- [47] GAO, W. **Graphite Oxide: Structure, Reduction and Applications**. Rice University - [S.I.]. 2012.
- [48] STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034, 2007.
- [49] SI, Y. e SAMULSKI, E. T. Synthesis of water soluble graphene. **Nano letters**, v. 8, n. 6, p. 1679–82, doi:10.1021/nl080604h, 2008.
- [50] MEHL, H. et al. Efeito da Variação de Parâmetros Reacionais na Preparação de Grafeno via Oxidação e Redução do Grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, doi:10.5935/0100-4042.20140252, 2014.
- [51] SCHNIEPP, H. C. et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 17, p. 8535–9, doi:10.1021/jp060936f, 2006.
- [52] MCALLISTER, M. J. et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. **Chemical Materials**, v. 19, n. 4, p. 4396–4404, 2007.
- [53] ANTÓNIO, N. N. **Estudo dos Mecanismos de Despolimerização Térmica do Poli (metacrilato de Metilo): Escolha de solventes compatíveis com PMMA**. Universidade Técnica de Lisboa - [S.I.]. 2007.
- [54] MORIMUNE, S.; NISHINO, T. e GOTO, T. Ecological approach to graphene oxide reinforced Poly (methyl methacrylate) nanocomposites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 7, p. 3596–3601, 2012.
- [55] LINS, P. G. **Obtenção e Caracterização de Nanocompositos de PS/Argila Esmeclítica**. Universidade de São Paulo - [S.I.]. 2010.

- [56] KUILLA, T. et al. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005, 2010.
- [57] ALEXANDRE, M. e DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation , properties and uses of a new class of materials. v. 28, n. March, p. 1–63, 2000.
- [58] HAIDER, S. et al. Thermoplastic Nanocomposites and Their Processing Techniques. 2011.
- [59] BRUNDLE, C. R.; CHARLES A. EVANS, J. e WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization**. [S.l: s.n.], 1992. p. 4–5
- [60] PRAMODA, K. P. et al. Covalent bonded polymer-graphene nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 19, p. 4262–4267, doi:10.1002/pola.24212, 2010.
- [61] NELSON, R. et al. **CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**. 2011.
- [62] RYN, G. et al. Large scale graphene oxide. v. 6, n. 1, p. 35–39, [S.d.].
- [63] ZHAN, D. et al. Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide. **Carbon**, v. 49, n. 4, p. 1362–1366, doi:10.1016/j.carbon.2010.12.002, 2011.
- [64] EIGLER, S.; DOTZER, C. e HIRSCH, A. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 10, p. 3666–3673, doi:10.1016/j.carbon.2012.03.039, 2012.
- [65] BRETAS, R. E. S. e M. A. D. **Reologia de Polímeros Fundidos**. [S.l: s.n.], 2010.
- [66] SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. [S.l: s.n.], 2006.
- [67] MALKIN, A. Y. **Viscoelasticity**. . [S.l: s.n.], [S.d.].
- [68] FLUIDS, R. V. Rheological viscous fluids 5.1. [S.d.].
- [69] MARTÍN, G. P. **Estudo da Viscoelasticidade Linear e não Linear de Misturas de PP/PA-6 Compatibilizadas ou não**. Universidade de São Paulo - [S.l.]. 2006.
- [70] **Small Amplitude Oscillatory Shear Rheometry**. . Boston: [s.n.], [S.d.].
- [71] NAVARRO, R. **Fundamentos de Reologia de Polímeros**. Editora da Universidade de Caxias do Sul: [s.n.], 1997. p. Cap 1 e 2
- [72] AMURIN, L. G. **Estudo do Processamento e da Orientação Microestrutural em Nanocompositos de Copolímeros em Bloco**. Universidade de São Paulo - [S.l.]. 2010.

- [73] CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. Universidade de São Paulo - Escola Politécnica - [S.l.]. 2007.
- [74] KIM, H. e MACOSKO, C. W. Morphology and Properties of Polyester/Exfoliated Graphite Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, n. 9, p. 3317–3327, doi:10.1021/ma702385h, 2008.
- [75] KIM, H. e MACOSKO, C. W. Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. **Polymer**, v. 50, n. 15, p. 3797–3809, doi:10.1016/j.polymer.2009.05.038, 2009.
- [76] POTTS, R. et al. Microwave-Exfoliated Graphite Oxide / Polycarbonate Composites. p. 6488–6495, 2011.
- [77] ZHANG, H.-B. et al. The effect of surface chemistry of graphene on rheological and electrical properties of polymethylmethacrylate composites. **Carbon**, v. 50, n. 14, p. 5117–5125, doi:10.1016/j.carbon.2012.06.052, 2012.
- [78] DOMINGUES, S. H. **Filme Finos, Transparentes e Condutores baseados em Grafeno**. Universidade Federal do Paraná - [S.l.]. 2013.
- [79] ALDOSARI, M. a; OTHMAN, A. a e ALSHARAEH, E. H. Synthesis and characterization of the in situ bulk polymerization of PMMA containing graphene sheets using microwave irradiation. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 18, n. 3, p. 3152–67, doi:10.3390/molecules18033152, 2013.
- [80] YE, S. e FENG, J. A new insight into the in situ thermal reduction of graphene oxide dispersed in a polymer matrix. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 1765, doi:10.1039/c3py00019b, 2013.
- [81] YUAN, X. Y. Improved properties of chemically modified graphene/poly(methyl methacrylate) nanocomposites via a facile in-situ bulk polymerization. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 10, p. 847–858, doi:10.3144/expresspolymlett.2012.90, 2012.