MARIA ANITA DE PAULA NEGRETI

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM
ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

São Paulo

2016

MARIA ANITA DE PAULA NEGRETI

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM
ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

**São Paulo
2016**

MARIA ANITA DE PAULA NEGRETI

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM
ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ticiane Sanches
Valera

São Paulo

2016

Catálogo-na-publicação

Negreti, Maria Anita de Paula

Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido / M. A. P. Negreti -- São Paulo, 2016.

105 p.

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

Dedico este trabalho aos meus maiores amores, meus pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as oportunidades que me foram dadas ao longo de minha vida!

Aos meus pais por toda ajuda, amor, carinho e presença desde sempre!

À Prof^a. Dra. Ticiane Sanches Valera pela oportunidade, orientação, paciência e confiança ao longo da realização deste trabalho.

Aos professores Hélio Wiebeck, Guilherme Lenz e Marcio Yee pelas sugestões e contribuições no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos queridos companheiros de laboratório. Fernanda, pela paciência, incentivo e consultoria à distância. Suellen, Carla, Natália e Kleber por toda a ajuda e por todos os momentos de risadas e lamentações rs. Tenho um enorme carinho por todos vocês! Obrigada por tudo!

A todos que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho, principalmente àqueles que me ajudaram de bom coração! Rubens, Danilo, Lívio, Sérgio, Hugo, Letícia, Lucas, Eder, Joice, Danae, Gibran, Veríssimo, Armando, Helton, Igor, César, Gustavo, Vitor: sou imensamente agradecida! Podem contar comigo sempre!

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, ao Departamento de Química, ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas e à Universidade Federal de São Paulo, muito obrigada por todas as caracterizações realizadas.

À CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que de alguma forma participaram da realização deste trabalho, meu mais sincero: **muito obrigada!!!**

RESUMO

O grafeno, uma das formas alotrópicas do carbono, tem ganho grande valorização no meio científico e industrial devido às suas propriedades excepcionais. Por apresentar condutividade elétrica correspondente a do cobre e condutividade térmica, dureza e resistência superiores a todos os outros materiais existentes, faz-se necessário à busca por melhores, mais eficientes e produtivos métodos de obtenção do mesmo. Um dos métodos mais utilizados atualmente, conhecido como método de Hummers, consiste na oxidação da grafita por tratamentos ácidos e posterior redução (química ou térmica). No entanto, o rendimento do processo, geralmente, não gera quantidade de material suficiente para preparo de compósitos poliméricos utilizando equipamentos tradicionais de mistura, como extrusoras. Os compósitos poliméricos com grafeno apresentam aumento na estabilidade térmica e dimensional de peças injetadas, quando comparado à mesma peça sem carga, podendo ser usado como retardante de chama e também, por garantir maior condutividade elétrica ao polímero, pode ser usado em *touch screens* e células solares flexíveis. Frente a estas possibilidades, faz-se necessário aperfeiçoar o método de Hummers, tornando-o mais eficaz e produtivo. Alguns parâmetros da cinética química da reação do óxido de grafite (GO), os métodos de remoção dos ácidos residuais do processo, as técnicas de redução dos grupos oxigenados e o método de obtenção do material seco para posterior incorporação no polímero foram avaliados neste trabalho. Três métodos de oxidação da grafita foram estudados e os materiais obtidos foram comparados ao GO comercial, e dois métodos de redução (química com NaBH_4 e térmica à várias temperaturas e taxas de aquecimento) do GO foram testados. Os GOs e os óxidos de grafeno reduzidos (GORs) foram caracterizados com o auxílio das técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (DRX). Os resultados mostraram que a cinética da reação de GO não é linear, pois foram obtidos óxidos com características diferentes, utilizando-se a mesma proporção de reagentes pelos métodos A e C. A filtração ou a diálise, utilizadas para remover os resíduos ácidos do tratamento, e a estufa ou a liofilização, utilizadas para obter os materiais secos, não interferiram nas propriedades finais dos GOs e dos GORs. Por fim, a redução química e o choque térmico a 700 °C se mostraram os métodos mais adequados para obter grafeno quimicamente modificado com boas propriedades e maior rendimento. Os compósitos obtidos através de um misturador interno foram caracterizados com ensaios mecânicos (tração e impacto), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados obtidos indicaram a má dispersão das cargas no polímero, o que pode ser confirmado pela presença de aglomerados nas análises morfológicas e pelas propriedades mecânicas inferiores dos compósitos.

Palavras-chave: Compósitos, Óxido de Grafite, Grafeno, PMMA.

ABSTRACT

The graphene, one of the carbon allotropes, has received a great valorization in the scientific and industrial areas due its exceptional properties. Its electrical conductivity corresponds to copper ones and its thermal conductivity, hardness and strength are superior to known existent material properties. For this reason, it is necessary to search for a more efficient and productive method of obtaining. One of the most used methods nowadays is the Hummers method, it is based on graphite oxidation via acid treatment and also on chemical and thermal reduction. However, the yield of the process generally does not generate sufficient amount of material for preparing polymer composites using traditional mixing equipment such as extruders. Polymeric composites graphene have increased thermal and dimensional stability of molded parts compared to the same part without load, can be used as a flame retardant and also to ensure higher electrical conductivity to the polymer, can be used in touch screens and flexible solar cells. Faced to these possibilities, it is necessary to search for improvements to Hummers method, making it more effective and productive. Evaluating the chemical kinetic from the reaction of graphite oxide (GO), the removal manners from the residual acids from the process, the reduction technician from the oxygenated functional groups and the obtention method of the dry material to posterior incorporation in to the polymer, were evaluated in this work. Three oxidation methods have been performed and compared to GO commercial, and three reduction methods (chemical with NaBH_4 and thermal to $550\text{ }^\circ\text{C}$ and $1000\text{ }^\circ\text{C}$) have been tested. The GOs and the graphene oxide reduced (GORs) were characterized by Raman Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopic (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the reaction kinetic from the GO is not linear, because it has been obtained oxides with different characteristics, using the same reagents proportion in two methods (A and C). The filtration or the dialysis, used to remove the acids residues from the treatment, and the drying oven or the freeze drying, used to obtain the dry material, didn't interfere in the final properties of the GOs and GORs. Finally, the chemical reduction and the thermal shock at $700\text{ }^\circ\text{C}$ proved the most suitable methods for chemically modified graphene with good properties and increased yield. The composites obtained through an internal mixer were characterized with mechanical tests (tensile and impact), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and differential scanning calorimetry (DSC). Results indicated poor dispersion of the fillers in the polymer, which can be confirmed by the presence of agglomerates in the morphological analysis and the inferior mechanical properties of the composites.

Keywords: Composites, Graphite Oxide, Graphene, PMMA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de tipos de compósitos.	20
Figura 2 – Síntese do ácido metacrílico e do metacrilato de metila.	22
Figura 3 - Estrutura química do mero do PMMA.	23
Figura 4 - Representação esquemática de diferentes alótropos do carbono.	25
Figura 5 - Estados de hibridização de alguns alótropos do Carbono.	26
Figura 6 - Esquema geral do processo de oxidação da grafita até a obtenção do grafeno (ou óxido de grafeno reduzido).	28
Figura 7 - Modelos de estruturas do GO propostos na literatura.....	32
Figura 8 - MEV do GO termicamente reduzido.	33
Figura 9 - Mecanismo de redução do GO por hidrazina.....	34
Figura 10 - Tipos de morfologia dos nanocompósitos.....	36
Figura 11 – Fotografia da suspensão, transcorridos 13 h, após o término da reação.	39
Figura 12 – Fotografia do GO em suspensão, durante o processo de diálise.....	41
Figura 13 – Fotografias da grafita, da grafita pré-oxidada e do GO.	43
Figura 14 – Fotografias do forno vertical utilizado para os choques térmicos.	44
Figura 15 – Fotografias do GO após a redução térmica.	45
Figura 16 – Fotografia da reação de redução do GO com NaBH_4 , com refluxo.....	46
Figura 17 – Fotografias da suspensão de GO, antes (a esquerda) e após a reação de redução (a direita).	46
Figura 18 - Fluxograma do método A de obtenção do GO.....	48
Figura 19 - Fluxograma do método C de obtenção do GO	48
Figura 20 - Fluxograma do método D de obtenção do GO	48
Figura 21 - Fotografia dos corpos de prova dos compósitos processados.	51
Figura 22 - Espectros Raman da grafita, GO, GORQ e GORT, obtidos pelo método A.....	55
Figura 23 - Espectros Raman da grafita, GO, GORQ e GORT, obtidos pelo método B.....	56
Figura 24 - Espectros Raman da grafita, GO, GORQ e GORT, obtidos pelo método C.....	56
Figura 25 - Espectros Raman da grafita, GO, GORQ e GORT obtidos, pelo método D.....	57

Figura 26 – Micrografia da grafita fornecida pela Nacional de Grafite.....	59
Figura 27 - Micrografias do a) GOHA, b) GOHARQ, c) GOHART550 e d) GOHART1000.....	60
Figura 28 – Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHA.	60
Figura 29 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHARQ.....	61
Figura 30 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHART550.	61
Figura 31 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHART1000.	61
Figura 32 - Micrografias do a) GOHB, b) GOHBRQ, c) GOHBRT550, d) GOHBCT550, e) GOHBRT700, f) GOHBCT700 e g) GOHBRT1000.....	62
Figura 33 – Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHB.	63
Figura 34 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e seu respectivo espectro do GOHBRQ.....	63
Figura 35 – Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHBRT550.	63
Figura 36 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHBCT550.	64
Figura 37- Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHBRT700.	64
Figura 38 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHBCT700.	64
Figura 39 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHBRT1000.	65
Figura 40 - Micrografias do a) GOHC, b) GOHCRQ, c) GOHCRT550, d) GOHCCT550, e) GOHCRT700 e f) GOHCCT700.....	65
Figura 41 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHC.....	66
Figura 42 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHCRQ.	66

Figura 43 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHCRT550.	66
Figura 44 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHCCT550.	67
Figura 45 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHCRT700.	67
Figura 46 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHCCT700.	67
Figura 47 - Micrografias do a) GOHD, b) GOHDRQ, c) GOHDRT550, d) GOHDCT550, e) GOHDRT700 e f) GOHDCT700.....	68
Figura 48 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHD.....	69
Figura 49 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHDRQ.	69
Figura 50 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHDRT550.	69
Figura 51 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHDCT550.	70
Figura 52 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHDRT700.	70
Figura 53 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHDCT700.	70
Figura 54 - Curvas obtidas por FTIR para a grafita, GOHA, GOHARQ, GOHART550 e GOHART1000.	73
Figura 55 - Curvas obtidas por FTIR para o GOHB, GOHBRQ, GOHBRT550, GOHBCT550, GOHBRT700 GOHBCT700 e GOHBRT1000.	74
Figura 56 - Curvas obtidas por FTIR para o GOHC, GOHCRQ, GOHCRT550, GOHCCT550, GOHCRT700 E GOHCCT700.....	75
Figura 57 - Curvas obtidas por FTIR para o GOHD, GOHDRQ, GOHDRT550 GOHCCT550, GOHDRT700 E GOHDCT700.....	76
Figura 58 – Curvas obtidas por Termogravimetria para a grafita e para os materiais obtidos pelo método A.....	79
Figura 59 - Curva obtida por TGA para a grafita e para os materiais obtidos pelo método B.....	79

Figura 60 - Curva obtidas por TGA para a grafita e os materiais obtidos pelo método C.....	80
Figura 61 - Curva obtidas por TGA para a grafita e os materiais obtidos pelo método D.....	80
Figura 62 - Curvas de DRX da grafita e dos materiais obtidos pelo método A.	83
Figura 63 - Curvas de DRX da grafita e dos materiais obtidos pelo método B.	83
Figura 64 - Curvas de DRX dos materiais obtidos pelo método B.	84
Figura 65 - Curvas de DRX da grafita e dos materiais obtidos pelo método C.	84
Figura 66 - Curvas de DRX da grafita e dos materiais obtidos pelo método D.	85
Figura 67- Curvas de DSC para o PMMAc puro e os compósitos contendo 0,5 % em massa de grafita, GOHDRQ e GORDCT700.	87
Figura 68 - Curva tensão-deformação do PMMAc puro processado.....	88
Figura 69 - Curva tensão-deformação do PMMAc + 0,5% m/m de grafita.	88
Figura 70 - Curva tensão-deformação do PMMAc + 0,5% m/m de GOHDRQ.	89
Figura 71 - Curva tensão-deformação do PMMAc + 0,5% m/m de GOHDCT700.....	89
Figura 72 - Módulo de Elasticidade dos 4 materiais processados.....	90
Figura 73 - Resistência à tração na ruptura dos 4 materiais processados.....	90
Figura 74 - Alongamento na ruptura dos 4 materiais processados.	91
Figura 75 - Resistência ao impacto Izod com entalhe dos 4 materiais processados.	92
Figura 76 - Micrografias do a) PMMAc puro, b) PMMAc com grafita, c) PMMAc com GOHDRQ e d) PMMAc com GOHDCT700.	93
Figura 77 - Micrografias eletrônicas de transmissão dos compósitos de PMMAc com a) grafita, b) GOHDRQ e c) GOHDCT700.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas do PMMA.	24
Tabela 2 - Processos <i>bottom-up</i> para síntese de grafeno.	27
Tabela 3 - Resumo geral de alguns métodos de obtenção de GO à partir da grafita.	29
Tabela 4 - Resumo geral dos tratamentos térmicos para reduzir o GO.	33
Tabela 5 - Resumo geral dos tratamentos químicos para reduzir o GO.	35
Tabela 6 - Propriedades do PMMAc utilizado.	37
Tabela 7 - Temperatura e tempo utilizados na etapa de redução térmica.	44
Tabela 8 - Nomenclatura utilizada para descrever as diferentes amostras estudadas.	47
Tabela 9 - Comparação entre os 4 métodos de obtenção do GO.	49
Tabela 10 - Composição dos compósitos processados.	50
Tabela 11 - Atribuição das bandas dos espectros FTIR do GOHA, GOHARQ, GOHART550 e GOHART1000.	73
Tabela 12 - Atribuição das bandas dos espectros FTIR do GOHB, GOHBRQ, GOHBRT550 e GOHBRT1000.	74
Tabela 13 - Atribuição das bandas dos espectros FTIR do GOHC, GOHCRQ e GOHCRT550.	76
Tabela 14 - Atribuição das bandas dos espectros FTIR do GOHD, GOHDRQ e GOHDRT550.	77
Tabela 15 - Perda de massa percentual dos GOs durante a análise de TGA.	81
Tabela 16 - Distância interlamelar da grafita e dos óxidos obtidos pelos métodos A, B, C e D.	85
Tabela 17 - Temperatura de transição vítrea dos materiais processados.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CVD – Deposição química de vapor

DRX - Difração de Raios-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS – Espectrometria de raios X por energia dispersiva

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TGA - Análise Termogravimétrica

Tg – Temperatura de transição vítrea

GO - Óxido de Grafite (traduzido de *Graphite Oxide*)

GOCT - Óxido de Grafeno reduzido por “choque térmico”

GOR - Óxido de Grafeno reduzido

GORQ - Óxido de Grafeno reduzido quimicamente

GORT - Óxido de Grafeno reduzido termicamente

NTC – Nanotubos de carbono

PMMA - Poli(metacrilato de metila)

PMMAc - Poli(metacrilato de metila) copolimerizado

PTFE - Politetrafluoretileno

n - Ordem de Difração

λ - Comprimento de Onda

θ - Ângulo de Difração

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

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	13
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Objetivos do trabalho.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Materiais e Compósitos.....	18
2.1.1. Compósitos poliméricos.....	20
2.1.1.1. Nanocompósitos poliméricos.....	21
2.2. Metacrilatos.....	22
2.3. Alotropias do carbono.....	24
2.3.1. Métodos de obtenção do grafeno.....	27
2.3.1.1. Obtenção de grafeno a partir do GO.....	28
2.4. Síntese de nanocompósitos poliméricos com grafeno.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1. Materiais utilizados.....	37
3.2. Procedimento Experimental.....	38
3.2.1. Obtenção do GO.....	38
3.2.1.1. Obtenção do GO pelo método de Hummers modificado – método A.....	38
3.2.1.2. Obtenção do GO pelo método de Hummers modificado – método B (referência).....	39
3.2.1.3. Obtenção do GO pelo método de Hummers modificado – método C.....	40
3.2.1.2. Obtenção do GO pelo método de Hummers modificado – método D.....	41
3.2.2. Redução térmica do GO.....	43
3.2.3. Redução química do GO.....	45
3.2.4. Fluxograma e comparação geral entre os métodos A, B, C e D para obtenção de GO.....	47

3.2.5. Preparação dos compósitos.....	49
3.3. Caracterização dos materiais.....	51
3.3.1. Grafita, GO e GOR.....	51
3.3.1.1. Espectroscopia Raman.....	51
3.3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS).....	52
3.3.1.3. Espectroscopia Vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	52
3.3.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	52
3.3.1.5. Difração de Raios-X (DRX).....	52
3.3.2. Compósitos.....	53
3.3.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	53
3.3.2.2. Ensaio de resistência a tração.....	53
3.3.2.3. Ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe.....	53
3.3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
3.3.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1. Caracterização das cargas.....	55
4.1.1. Espectroscopia Raman.....	55
4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS).....	58
4.1.3. Espectroscopia Vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	72
4.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	78
4.1.5. Difração de Raios-X (DRX).....	82
4.2. Caracterização dos compósitos.....	86
4.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	86
4.2.2. Ensaio de resistência a tração.....	88
4.2.3. Ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe.....	92
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	92
4.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	94
5. CONCLUSÕES.....	96
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são extensivamente empregados como isolantes elétricos, tanto para altas correntes quanto para altas voltagens, em diversos segmentos da indústria. Surgiram inúmeras aplicações nas quais a propriedade elétrica dos materiais poliméricos é desejada, como por exemplo, para a dissipação de eletricidade estática, barreira à interferência eletromagnética e embalagens protetoras para componentes eletrônicos. Isto significa unir, em um mesmo material, as propriedades elétricas de um metal ou semicondutor à versatilidade dos polímeros ^[1, 2].

Na década de 1960 foi descoberto que moléculas que possuísem duplas ligações conjugadas em sua estrutura apresentariam propriedades semicondutoras. Os primeiros exemplos de polímeros condutores eram infusíveis e insolúveis, o que dificultou seu desenvolvimento, já que apresentaram pouco valor tecnológico ^[2].

Gradativamente estes materiais foram se desenvolvendo e atualmente os polímeros intrinsecamente condutores exibem grande potencial para aplicações tecnológicas, porém o processamento em larga escala ainda é incipiente e reduzido. Por esta razão, o desenvolvimento de compósitos poliméricos condutores, também chamados de polímeros condutores extrínsecos, é bastante promissor, com a incorporação de pós metálicos ou fibras metálicas à polímeros convencionais ^[1].

Dentre as formas alotrópicas do carbono, o grafeno tem se mostrado uma carga bastante promissora para ser incorporada em polímeros, pois quando utilizado fornece maior estabilidade dimensional ao produto final e sua excelente estabilidade térmica favorece seu uso em materiais retardantes de chama ^[3]. No setor de eletrônicos, podem ser utilizados na confecção de eletrodos transparentes condutores, em *touch screens*, LED's e células solares flexíveis. Filme para proteção anticorrosão também representa uma possível aplicação ^[4].

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo obter partículas de óxido de grafeno reduzido a partir da grafita e empregá-las como reforço em uma matriz de Poli(metacrilato de metila) copolimerizado (PMMAc) copolimerizado (PMMAc), via adição da carga no polímero em estado amolecido. Foi avaliada a influência da carga no comportamento térmico, morfológico, reológico e mecânico do polímero.

1.1. Objetivos do trabalho

O presente trabalho teve por objetivos obter partículas de óxido de grafeno reduzido e utilizá-las como reforço para a matriz polimérica de poli(metacrilato de metila) (PMMA) copolimerizado (PMMAc).

Para atender a estes objetivos, o trabalho foi dividido nas seguintes partes experimentais:

- Obtenção do GO via método de Hummers modificado, avaliando-se alguns parâmetros do processo;
- Caracterização dos GOs obtidos por meio de técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) e análise termogravimétrica (TGA);
- Obtenção do óxido de grafeno reduzido (GOR) a partir de redução térmica e química dos GOs;
- Caracterização dos GORs obtidos por meio de técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) e análise termogravimétrica (TGA);
- Processamento dos compósitos de PMMAc com GOR, utilizando um misturador interno, com posterior injeção de corpos de prova de tração e de impacto;
- Avaliação das propriedades mecânicas (resistência à tração e resistência ao impacto), térmicas e morfológicas dos compósitos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais e Compósitos

Nosso cotidiano é influenciado em maior ou menor grau pelos materiais, em diversos segmentos – transporte, moradia, lazer, etc. Nossos ancestrais evoluíram gradativamente a partir da produção e manipulação destes materiais para satisfazerem suas necessidades ^[5]. Há 2,5 milhões de anos, pedras eram lascadas para serem usadas como armas de caça. De 2000 a 1000 a.C. iniciou-se o desenvolvimento de ferramentas a base de ligas de cobre e estanho. Entre 1000 e 1 a.C. as ligas de ferro substituíram o bronze nos utensílios e nas armas. Por milhares de décadas, os vasos queimados de barro eram um dos melhores artefatos da cultura humana, assim como os objetos de vidro, em torno de 4000 a.C. ^[6].

O conhecimento adquirido nos últimos 100 anos, nos deu condições de moldar as características destes materiais e de desenvolver novos, tornando-os relativamente especializados ^[5]. Os materiais disponíveis foram divididos nas seguintes categorias:

Metais: os materiais dessa classe são formados por combinações de elementos metálicos, que são átomos que possuem poucos elétrons na camada de valência. Estes elétrons fracamente ligados ao núcleo atômico podem mover-se “livremente” para formar o que é descrito como nuvem ou mar de elétrons. A atração eletrostática entre os núcleos atômicos positivos e este “mar de elétrons” mantém os átomos metálicos coesos como um sólido. Esta ligação é razoavelmente fraca tornando os materiais maleáveis e dúcteis e a mobilidade eletrônica fornece a característica de alta condutividade térmica e elétrica, além de tornar o metal opaco à luz transmitida. Exemplos: aços e ligas de alumínio ^[7, 8].

Cerâmicas: são materiais inorgânicos constituídos por elementos metálicos combinados a elementos não-metálicos. A forte ligação atômica existente apresenta caráter misto de ligação iônica e ligação covalente, o que confere a estes materiais alto módulo de elasticidade e dureza, elevado ponto de fusão, baixa expansão térmica e resistência química. Entretanto, são frágeis e quebradiços. Podem apresentar estrutura amorfa ou cristalina, dependendo dos átomos constituintes e da técnica de preparo. Exemplos: óxido de alumínio e carbetos de silício ^[7, 9].

Polímeros: são compostos por macromoléculas, geralmente formadas pelos átomos

de carbono, hidrogênio e elementos não metálicos (como oxigênio, nitrogênio e silício), com estruturas em cadeias longas, lineares, ramificadas ou em rede. São constituídas por pequenas unidades, chamadas meros, ligadas covalentemente, que se repetem ao longo de toda a sua extensão. Geralmente, são facilmente moldáveis devido à sua alta ductilidade e às baixas temperaturas de fusão. Apresentam baixas densidades, baixas condutividade elétrica e relativa inércia química. Exemplos: polietileno e náilon [7, 10].

Compósitos: também chamado de conjugado, é um material multifásico que apresenta uma proporção significativa das propriedades das fases envolvidas [5,11]. Este novo material formado deve exibir “o melhor dos dois mundos”, ou seja, apresentar as propriedades mais atraentes de cada constituinte [6]. Os compósitos podem ser naturais ou produzidos artificialmente. Um exemplo de compósito natural é a madeira, que é formada por fibras longas de celulose envolvidas por lignina [5-11].

Os materiais compósitos são definidos por dois princípios básicos:

- a escolha e o modo de justaposição dos constituintes. A peça em si não é o fator principal, mas sim as características funcionais desejáveis do material que é elaborado sob medida para satisfazer as exigências de determinada aplicação e
- a sinergia das propriedades únicas deste novo material formado, que muitas vezes não são necessariamente a soma ou a combinação das propriedades das fases separadamente [11].

A grande maioria dos compósitos é formada por duas fases: a matriz e a fase dispersa. A matriz é contínua e geralmente em maior quantidade, envolvendo os elementos da fase dispersa, que também pode ser chamado de reforço. As propriedades do conjunto final são correspondentes às fases constituintes, às suas quantidades relativas e à geometria da fase dispersa. A fase dispersa pode ter o formato de partículas (da ordem de $0,1\mu\text{m}$), de fibras (curtas, longas ou contínuas) e de *whiskers* (monocristais muito finos) [5,11]. Existem também os compósitos estruturais formados por materiais homogêneos e/ou compósitos com um projeto geométrico diferenciado para determinada aplicação como, por exemplo, os laminados e os painéis-sanduíches. A Figura 1 apresenta um esquema dos tipos de compósitos.

Figura 1 – Representação esquemática de tipos de compósitos. Fonte: ^[12]

2.1.1. Compósitos poliméricos

Compósitos poliméricos são duas ou mais fases insolúveis e distintas combinadas, sendo, pelo menos uma das fases, constituída por material polimérico. Podem ser formados por uma fase contínua de matriz polimérica, que envolve as cargas, as quais podem ser reforçantes ou não ^[5,13]; ou também podem ser formados pela justaposição de sucessivas lâminas de distintos materiais em orientações pré-estabelecidas ^[14]. Estes compósitos têm sido amplamente utilizados devido as suas propriedades a temperatura ambiente, por serem baratos e facilmente processáveis, quando comparados às cerâmicas e aos metais ^[5,15].

A matriz polimérica é responsável pela apresentação do produto, pelo aspecto externo. Além disso, ela protege as cargas dando proteção contra ataques químicos, danos de abrasão e intemperes, tendo como principal função, transmitir as tensões submetidas à peça para o reforço. Por isso, é primordial que exista uma boa adesão da matriz à fase dispersa e que a matriz apresente uma deformação compatível à deformação máxima da carga. Na grande maioria dos casos, esta matriz polimérica

é reforçada por fibras ou partículas, para atender as necessidades atuais do mercado ^[16,17].

Nos compósitos reforçados por fibra, a carga é responsável pela resistência durante o carregamento mecânico e seu desempenho vai depender da distribuição, dispersão e tamanho das fibras. São utilizadas quando há necessidade de elevadas propriedades mecânicas e leveza ^[16,17]. Fibras naturais têm sido utilizadas devido ao crescente estímulo ao uso de materiais de fontes renováveis. Peças sujeitas a carregamentos leves e moderados têm usado esta matéria-prima. A alta absorção de umidade e as propriedades mecânicas limitantes têm impedido o uso dos compósitos com fibras naturais em novas aplicações. Uma maneira de se reverter este quadro é o uso de uma mistura de fibras naturais com fibras sintéticas ^[18,19].

Já a adição de cargas minerais à resina polimérica, em geral, podem tornar um material mais rígido, mais duro e na maioria das vezes, aumenta a resistência à tração e a temperatura de deflexão térmica ^[16]. Em contrapartida, a tenacidade é reduzida e o peso da peça pode aumentar ^[20].

A utilização de compósitos poliméricos cresce a cada dia. Novas aplicações requerem materiais cada vez mais sofisticados, com uma série de propriedades pouco usuais, muitas vezes contraditórias, exigindo destes conjugados não somente excelentes propriedades mecânicas, mas também propriedades ópticas, elétricas e/ou magnéticas únicas ^[11].

2.1.1.1. Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos são materiais onde pelo menos uma dimensão da carga reforçante está na escala nanométrica, geralmente, menor do que 100 nm ^[21]. A obtenção e caracterização destes compósitos têm crescido expressivamente na indústria e na academia, pois estes materiais apresentam propriedades únicas e superiores as encontradas nos compósitos tradicionais, utilizando uma porcentagem não superior a 5% em massa de fase dispersa ^[22, 23].

Partículas com dimensão em escala nanométrica apresentam elevada área superficial, o que facilita a interação entre a carga e a matriz. No presente caso, são esperados 2 tipos de interação: da matriz e o reforço (que resulta na melhoria das propriedades do material) e a interação entre os reforços (que são os aglomerados formados indesejadamente devido a alta energia superficial das partículas) ^[22].

O progresso deste segmento depende da capacidade de se sintetizar estas nanopartículas de acordo com a propriedade final desejada para o material. Por exemplo, nanopartículas de prata são utilizadas em várias aplicações, tais como sensores, catalisadores, agentes anticancerígenos e antimicrobianos [24]. Já as nanopartículas de argila organofílica fornecem resistência à chama aos materiais híbridos devido à menor difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito, pois a carga forma uma barreira física, que dificulta a difusão [25]. Este último sistema é o mais amplamente estudado no campo dos nanocompósitos poliméricos.

2.2. Metacrilatos

Os metacrilatos são ésteres insaturados cuja fórmula geral é $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ sendo, na maioria dos casos, o grupo R responsável pelas propriedades dos monômeros e, respectivamente, dos polímeros formados. Estes monômeros são produzidos industrialmente a partir do cianidrina da acetona que é convertida em sulfato de metacrilamida e, posteriormente, sofre hidrólise para gerar o ácido metacrílico ou alcoólise para gerar o éster, como é esquematizado na Figura 2 [26, 27].

Figura 2 – Síntese do ácido metacrílico e do metacrilato de metila.

Fonte: [26, 27]

A presença do grupo carboxila induz uma alteração na densidade eletrônica na molécula, tornando o metacrilato uma molécula bastante polarizada, reagindo facilmente com reagentes eletrofílicos, nucleofílicos e radical livre. São monômeros bastante versáteis, polimerizando-se entre si ou com outros monômeros vinílicos facilmente. Variando o método de polimerização, é possível obter polímeros de diferentes estruturas como, por exemplo, copolímero em bloco ou copolímero aleatório, sintetizando materiais com propriedades específicas e controladas ^[26].

Os polimetacrilatos são os polímeros da família dos acrílicos conhecidos pela elevada transparência e excelente resistência ao impacto. O grupo metila presente no carbono α do mero é responsável pela maior estabilidade térmica, química, dureza e rigidez do polímero e a natureza do grupo R, modifica as propriedades desde adesivos extremamente pegajosos até materiais bastante duros ^[26].

Dentre os polimetacrilatos, o poli(metacrilato de metila) (PMMA) é considerado um dos mais versáteis, sendo utilizado em inúmeros ramos da indústria devido às suas excelentes propriedades: elevada resistividade superficial, elevada resistência a intemperes, baixo custo, alta transparência, fácil moldabilidade e alta proteção a radiações ultravioleta (com adição de aditivos) ^[27, 28]. A Figura 3 apresenta a estrutura química do mero do PMMA.

Figura 3 - Estrutura química do mero do PMMA.

Fonte: ^[28]

Exemplos destas aplicações são: janelas, vidraças, letreiros, lentes de contato, aplicações odontológicas e aditivos em óleos lubrificantes ^[26-28].

O PMMA é comercialmente obtido por polimerização em suspensão, em solução, em emulsão e, principalmente, em massa. A polimerização em massa ocorre em fases para garantir uma boa dissipação de calor e um bom controle

dimensional, uma vez que ocorre uma contração de até 20% do volume no produto ao final da reação. O monômero é aquecido por cerca de 10 minutos a 90 °C com um peróxido. A mistura é resfriada, vertida no molde e então novamente aquecida até no máximo 90 °C. Frequentemente os moldes possuem unidades separadoras, que em conjunto com os grampos, exercem pressão para acomodar o encolhimento da reação. As massas molares variam entre 70.000 a 200.000 g/mol de acordo com a aplicação e o método de processamento (extrusão/injeção). São produzidos em forma de pó ou granulados (para processamento no estado amolecido por extrusão ou injeção), em forma de placas e tubos (para uso em construção civil) e em forma de pasta polímero-monômero (para aplicações biomédicas) ^[27, 28]. As propriedades típicas do PMMA estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades típicas do PMMA.

Resistência à Tração	70 MPa
Alongamento da ruptura	4%
Módulo de Elasticidade	3000 MPa
Resistência ao Impacto	13 KJ/m ²
Dureza Rockwell	100
Coeficiente de Expansão Linear	$7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
Turbidez	1 MK
Absorção de água	0,35%
Índice de refração	1,49
Densidade	1,19 g/mL
Calor específico	1400 a 1500 JK ⁻¹ kg ⁻¹
Condutividade Térmica (T _{ambiente})	0,17 a 0,19 W m ⁻¹ K ⁻¹
Difusividade Térmica (T _{ambiente})	$10,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

Fonte: ^[26, 28, 29]

2.3. Alotropias do Carbono

O carbono possui a propriedade conhecida como encadeamento, o que significa que é capaz de formar ligações entre seus átomos, criando inúmeros compostos estáveis. Estes compostos apresentam formas moleculares e estruturas cristalinas distintas, sendo chamados de formas alotrópicas do carbono,

apresentando diferentes propriedades de acordo com o arranjo cristalino ^[30]. A Figura 4 apresenta algumas das estruturas alótropas do carbono.

Figura 4 - Representação esquemática de diferentes alótropos do carbono.

Fonte: ^[31]

Esta multiplicidade de materiais de carbono é consequência da capacidade de hibridização deste elemento. As distintas hibridizações são consequência do número de átomos vizinhos a um átomo de carbono em questão. Se houver 2 átomos vizinhos, o carbono assumirá hibridização sp para conseguir ligar-se de maneira estável a estes 2 átomos. O carbono tenderá a hibridizar-se na forma sp^2 se houver 3 átomos vizinhos. E caso haja 4 átomos vizinhos, o carbono assumirá a hibridização sp^3 ^[32].

A Figura 5 apresenta os estados de hibridização de algumas alotropias do carbono. Nota-se que a configuração sp resulta em estruturas do tipo cadeia, sp^2 em estruturas planares e sp^3 em arranjos tetraédricos ^[33]. Isto irá afetar diretamente a propriedade elétrica do material, uma vez que a hibridização sp^2 permite o transporte de elétrons entre os átomos e a hibridização sp^3 não ^[32].

Figura 5 - Estados de hibridização de alguns alótropos do Carbono.

Fonte: [33 modificado]

A grafita¹ ocorre naturalmente na crosta terrestre e o Brasil é o terceiro maior produtor mundial, atrás apenas da China e da Índia [34, 35]. Trata-se de um sólido cristalino de estrutura lamelar, no qual cada átomo de carbono possui hibridização sp^2 , ligando-se a 3 outros átomos do mesmo elemento, formando folhas bidimensionais. Cada folha individual chama-se grafeno e o empilhamento destas folhas, mantidas juntas através de forças de van der Waals, forma a estrutura tridimensional da grafita [4]. O interesse industrial neste material tem crescido bastante recentemente, pois trata-se da maior fonte, e a menos custosa, para a obtenção do grafeno [36].

O grafeno foi obtido e caracterizado pela primeira vez em 2004 ao submeter a grafita à sucessivas etapas de *peeling* com uma fita adesiva, provendo à Universidade de Manchester, em 2010, o prêmio Nobel de Física. O termo grafeno engloba os compostos com uma única camada até compostos com 10 folhas empilhadas de maneira organizada [4].

A condutividade elétrica do grafeno é correspondente à do cobre. Já a condutividade térmica é superior a de todos os outros materiais conhecidos e também é o material mais resistente e duro existente, devido à força entre $C_{sp^2}-C_{sp^2}$, que é a ligação mais forte conhecida na natureza [4,34].

Frente a estas excelentes propriedades, o principal desafio na síntese do grafeno é obter quantidades massivas deste material com o menor custo possível e com qualidade estrutural adequada a diferentes aplicações. As rotas de produção atuais incluem processos *bottom-up* e *top-down* [3, 4, 33].

¹ A grafita ou a grafite: mineral oriundo de metamorfismo do carbono orgânico ou de rocha carbonatada. O grafite: arte ou desenho pintado nos muros urbanos [35].

2.3.1. Métodos de obtenção do Grafeno

Os processos *bottom-up* podem ser: deposição química na fase vapor (CVD), crescimento epitaxial em carvão de silício, redução de monóxido de carbono, descompactação de nanotubos de carbono (NTC), descarga de arco e conversão química. CVD e crescimento epitaxial produzem folhas de grafeno livre de defeitos, porém em quantidade bastante reduzida. Essas técnicas são ideais para estudos fundamentais e aplicações eletrônicas [3, 4, 33]. A Tabela 2 apresenta algumas características das rotas *bottom-up*.

Tabela 2 - Processos *bottom-up* para síntese de grafeno.

Método	Espessura	Comprimento	Vantagem	Desvantagem
CVD	Poucas camadas	Cm	Grande comprimento; alta qualidade	Baixa produção
Descarga de arco	Monocamada, bicamada e poucas camadas	Entre 100 nm e alguns μm	Produção de ~ 10 g/h	Impurezas carbonáceas
Crescimento epitaxial em SiC	Poucas camadas	Até cm	Grande área de grafeno puro	Baixa produção
Descompactação de NTC	Múltiplas camadas	Alguns μm	Tamanho controlado de acordo com os NTC de partida	Matéria prima cara; grafeno oxidado
Redução de CO	Múltiplas camadas	Até μm	Folhas sem oxidação	Contaminação com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{S}$

Fonte: [3]

Já nos processos *top-down*, o grafeno pode ser obtido através da separação/exfoliação da grafita ou de compostos derivados da grafita (GO ou fluoreto de grafite). A grande vantagem destes métodos é a produção em larga escala [3, 4, 33]. O presente trabalho trata apenas do processo *top-down* a partir do GO, sendo a descrição desse método a mais aprofundada.

2.3.1.1. Obtenção de Óxido de Grafeno Reduzido a partir da grafita

Esta rota é dividida em 3 etapas: 1) oxidação da grafita, onde diversos carbonos sp^2 das lamelas são oxidados a sp^3 com adição de grupos oxigenados; 2) exfoliação do GO, separando as folhas e tornando-as óxido de grafeno e 3) redução do óxido de grafeno. A Figura 6 mostra o esquema geral desse processo.

Figura 6 - Esquema geral do processo de oxidação da grafita até a obtenção do grafeno (ou óxido de grafeno reduzido).

Fonte: [4 modificado]

Brodie foi o primeiro a sintetizar GO em 1859, adicionando clorato de potássio e grafita ao ácido nítrico fumegante. Ele observou que o material formado era composto de carbono, hidrogênio e oxigênio, com uma massa global maior que a quantidade de grafita inicial [3, 33, 37, 38].

Já em 1898, Staudenmaier aprimorou a técnica de Brodie adicionando ácido sulfúrico para aumentar o poder de oxidação. Além da presença de um ácido a mais, o sal foi adicionado em várias alíquotas ao decorrer da reação, obtendo um GO altamente oxidado [3, 33, 37, 38].

Por fim, em 1958, Hummers e Offeman oxidaram a grafita com permanganato de potássio, nitrato de sódio e ácido sulfúrico concentrado, tornando este método o mais utilizados até os dias atuais, por ser o mais seguro entre os três citados, não liberando ClO_2 que é um gás tóxico e explosivo [3, 33, 37, 38]. Neste método ocorrem as

seguintes reações, mostradas nas equações (1) e (2) ^[38, 39].

Existem diversas variações quanto aos agentes oxidantes, às suas proporções, à presença de agentes intercalantes e às condições da reação na literatura. Isto irá influenciar diretamente o grau de oxidação do GO e o tamanho das folhas ^[33, 39]. A Tabela 3 apresenta de maneira simplificada algumas variações das técnicas utilizadas para se obter GO à partir da grafita em pó.

Tabela 3 - Resumo geral de alguns métodos de obtenção de GO à partir da grafita.

Método	Reagentes	Proporção grafita/ ácido concentrado (tempo e temperatura de reação)	Informação extra
Brodie ^[40]	HNO ₃ , NaClO ₃	10 g / 60 mL (24 horas a 60 °C)	Lavagem com HCl para remoção dos íons manganês, filtração e secagem
Brodie ^[41]	HNO ₃ , KClO ₃	10 g / 200 mL (22 horas a 0 °C)	Filtração até pH~7
Hummers ^[37]	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	100 g / 2,3 L (35 min a 35 °C)	Filtração; centrifugação e desidratação na presença de P ₂ O ₅ 40 °C
Hummers modificado ^[42]	H ₂ SO ₄ , KMnO ₄	5 g / 60 mL (tempo indeterminado a 25 °C)	Filtração e centrifugação

Hummers modificado ^[43]	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	5 g / 115 mL (4 horas a 25 °C + 30 min a 35 °C)	Centrifugação e redispersão repetidas vezes e secagem a 60 °C
Hummers modificado ^[41]	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	7,5 g / 360 mL (3 horas a 35 °C)	Centrifugação e redispersão até pH~7
Hummers modificado ^[44]	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	20 g / 460 mL (2 horas a 35 °C)	Lavagem com HCl; Secagem a 60 °C e redispersão para facilitar a lavagem com água; filtração até pH~7 e secagem a 60 °C
Hummers modificado ^[36]	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	1 g / 23 mL (24 horas a 35 °C)	Adição de H ₂ SO ₄ extra durante a reação; Lavagem com HCl; Secagem a 60 °C e redispersão; filtração e secagem a 60 °C
Hummers modificado ^[39, 45]	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	2 g / 46 mL (75 min a 25 °C)	Lavagem com HCl; Filtração até pH~7; secagem a 60 °C
Hummers modificado ^[46]	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	2 g / 80 mL (4 horas a 10 °C + 4 horas a 35 °C)	Lavagem com HCl; diálise até pH~7; secagem a 45 °C

Pré-oxidação + Hummers modificado ^[47]	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	Pré-oxidação: 10 g / 30 mL (6 h a 80 °C); Oxidação: 460 mL (2 horas a 40 °C)	Lavagem com HCl, diálise até pH~7; GO mantido em suspensão (para redução química)
Pré-oxidação + Hummers modificado ^[48]	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	Pré-oxidação: 3 g / 12 mL (4 h a 80 °C); Oxidação: 120 mL (2 horas a 25 °C)	Lavagem com HCl; filtração até pH~7; centrifugação; liofilização e redispersão
Pré-oxidação + Hummers modificado ^[49]	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	Pré-oxidação: 12 g / 50 mL; Oxidação: 460 mL (10, 60 e 300 min a 35 °C)	Lavagem com HCl, filtração até pH~7; secagem a 30 °C e redispersão
Staudenmaier ^[33, 50]	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , KClO ₃	3 g / 48 mL + 27 mL (96 horas a 25 °C)	Lavagem com HCl; Filtração até pH~7; centrifugação e secagem a 110 °C
Staudenmaier ^[43]	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , KClO ₃	5 g / 87,5 mL + 27 mL (96 horas a 25 °C)	Lavagem com HCl; Filtração até pH~7; secagem a 60 °C
Staudenmaier modificado ^[51]	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , KClO ₃ , KHCO ₃	6 g / 270 mL + 130 mL (72 horas a 25 °C)	Lavagem com HCl; sólido disperso em NH ₄ OH _(sol) ; centrifugação

Tour ^[52, 53]	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	3 g / 360 mL + 40 mL (12 horas a 50 °C)	Lavagem com HCl; centrifugação; filtração
--------------------------	--	--	--

A Figura 7 apresenta alguns dos modelos de estrutura química do GO que são propostos atualmente, sendo que nenhum modelo é totalmente aceito.

Figura 7 - Modelos de estruturas do GO propostos na literatura.

Fonte: ^[38]

Semelhante à grafita, GO é composto por folhas de grafita oxidadas empilhadas com um espaçamento de 6 a 12 Å entre as lamelas. Estas folhas são fortemente hidrofílicas devido à presença de moléculas de água entre elas ^[3,33].

Existem diferentes métodos para esfoliação e redução do GO para produzir grafeno quimicamente modificado. O termo “quimicamente modificado” é usado pois ainda não foi observado a redução completa do óxido de grafeno à grafeno ^[3]. A esfoliação pode ser mecânica ou térmica. Mecanicamente, o óxido é disperso em água, álcool ou outro solvente polar e suas folhas bidimensionais são separadas através do uso de ultrassom e/ou agitação mecânica por longos tempos, obtendo dispersões estáveis de coloração marrom ^[3, 33, 38, 39, 45].

Termicamente, o GO é aquecido rapidamente em atmosfera inerte, gerando a liberação de CO, CO₂ e água, o que força a separação das folhas devido a grande

pressão gerada no interior das camadas empilhadas, gerando um material com grande área superficial e baixíssima densidade, com um aumento de volume de 100 a 300 vezes maior que o volume inicial. A vantagem deste método, é que ocorre simultaneamente a esfoliação e a redução do GO com a obtenção de grafeno quimicamente modificado sem a necessidade de dispersão em um solvente. Devido aos defeitos estruturais causados pela perda de CO_2 , estas folhas são altamente enrugadas, como mostra a Figura 8, e 80% das folhas termicamente reduzidas apresentam camadas individuais com tamanho médio de cerca de 500 nm [3, 33, 36, 38, 47, 50].

Figura 8 - MEV do GO termicamente reduzido.

Fonte: [3]

Na Tabela 4 são apresentadas algumas das variações encontradas na literatura para os tratamentos térmicos de redução e esfoliação do GO.

Tabela 4 - Resumo geral dos tratamentos térmicos para reduzir o GO.

Temperatura	Tempo	Atmosfera	Referência
135 °C	24 h	Vácuo	[54]
145 °C	24 h	Vácuo	[54]
350 °C	15 s	-	[36, 55]
600 °C	30 s	-	[33]
700 °C	30 s	-	[33]
700 °C	1 h	Nitrogênio	[41]
950 °C	30 min	$\text{H}_2/\text{Argônio}$ (1:2)	[56]

1000 °C	30 s	Inerte	[3, 33]
1000 °C	5 min	Nitrogênio	[57]
1000 °C	12 min	Nitrogênio	[43]
1000 °C	1 h	Nitrogênio	[41]
1050 °C	30 s	Argônio	[50]
1050 °C	30 s	Ar	[54]

Já na redução química, uma dispersão estável de óxido de grafeno é produzida e em seguida ocorre a reação com o agente redutor, que remove os grupos oxigenados das folhas. A temperatura e o tempo de reação variam de acordo com os meios químicos. Certamente, o mais comum e um dos primeiros a ser relatado, é a hidrazina monohidratada [3, 4, 38, 45, 47]. O uso deste agente apresenta uma desvantagem que é a introdução de impurezas heteroatômicas [33]. A Figura 9 apresenta um possível mecanismo para esta reação.

Figura 9 - Mecanismo de redução do GO por hidrazina.

Fonte: [33, 39]

O mecanismo mostra que ocorre a abertura do anel epóxido, gerando o álcool hidrazínico. Em seguida, a liberação de água gera uma molécula intermediária denominada aminoaziridina, que elimina a diimida devido ao calor do meio (as reações de redução ocorrem em temperaturas próximas ou acima de 90 °C), restaurando a ligação dupla [33, 39]. O nitrogênio tende a ligar-se à superfície da folha de óxido de grafeno, na forma de hidrazonas, aminas, aziridinas ou outra estrutura semelhante. Por esta razão, o borohidreto de sódio é mais eficiente como agente redutor do óxido de grafeno, quando comparado à hidrazina [33, 38].

Outros agentes redutores são a dimetil-hidrazina, hidroquinona, ditionito de sódio, hidrogênio gasoso (após a expansão térmica), soluções fortemente alcalinas ou até mesmo metais [3, 33, 38, 39, 42]. A Tabela 5 apresenta as principais técnicas para obtenção de óxido de grafeno reduzido quimicamente (GORQ).

Tabela 5 - Resumo geral dos tratamentos químicos para reduzir o GO.

Reagentes	Proporção (GO/reagente)	Informação extra	Referência
NaBH ₄	1/4	Filtração e secagem a 100 °C	[39, 45]
NaBH ₄	1/2	Centrifugação; lavagem com água e acetona; secagem	[58]
N ₂ H ₄	4/1	Liofilização	[47]
N ₂ H ₄	3/1	lavagem com água e metanol; secagem (fluxo contínuo de ar)	[59]
N ₂ H ₄	7/1 (85% em peso)	lavagem com água e etanol; secagem a 50 °C	[46]
Na ₂ S ₂ O ₄	-	GO em filme submerso no reagente; secagem a 80 °C	[42]
C ₆ H ₆ O ₂	1/3	Centrifugação; lavagem com água e acetona; secagem	[58]

Um problema das dispersões de GO reduzido é a tendência a formar aglomerados, característica típica de suspensões coloidais [60]. Uma maneira de minimizar tal efeito é realizar a redução química em meio alcalino, pois com a desprotonação dos grupos hidroxílicos presentes no óxido de grafeno, as folhas carregam-se negativamente, causando uma repulsão entre elas [47].

2.4. Obtenção de nanocompósitos poliméricos com GO reduzido

A principal etapa na produção dos nanocompósitos é a boa dispersão das partículas na matriz. Por esta razão, muita energia tem sido investida para obtenção de um sistema homogêneo e bem disperso [61]. No caso do sistema polímero/GO reduzido, este pode ser obtido por 3 métodos:

- Em solução (*casting*): as lamelas de GO reduzido são dispersas em um solvente adequado formando uma suspensão estável. Em seguida a matriz é

adicionada, dissolvendo-se na suspensão, de maneira que suas cadeias poliméricas adsorvam na superfície das lamelas. Após isto, o solvente é removido por destilação simples ou evaporação [3, 61, 62, 63, 64],

- Polimerização *in situ*: O GO ou GO reduzido é misturado com o monômero líquido ou solução do monômero e sob condições adequadas de temperatura e pressão, com ou sem a presença de iniciador ou catalizador, a polimerização se inicia [3, 33, 61, 63, 65] e
- Processo de fusão: as cargas são misturadas diretamente no polímero fundido utilizando métodos convencionais como, por exemplo, uma extrusora, tornando este o método mais atraente comercialmente. Entretanto a dispersão não é totalmente adequada, podendo produzir compósitos com propriedades inferiores [3, 33, 61, 63, 65].

No caso do GO reduzido ou do grafeno, que são cargas lamelares, pode-se obter 3 tipos de microestrutura, de acordo com o grau de dispersão [33]. A Figura 10 apresenta os tipos de compósitos obtidos e as diferentes interações entre os componentes. Nos microcompósitos, obtêm-se aglomerados de cargas, impossibilitando a penetração de polímero entre as folhas. Já o nanocompósito esfoliado apresenta uma excelente dispersão e distribuição das folhas de grafeno na matriz polimérica e o nanocompósito intercalado apresenta-se com uma morfologia intermediária, com camadas alternadas de polímero e carga.

Figura 10 - Tipos de morfologia dos nanocompósitos.

Fonte: [33]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e as metodologias utilizadas para a síntese do GO e do GOR e de seus respectivos compósitos. Também são descritos os métodos de caracterização empregados.

3.1. Materiais utilizados

A grafita e o GO (utilizado como referência) foram fornecidos pela empresa Nacional de Grafite. A grafita, especificada como “GRAFMAX FP 120”, utilizada neste trabalho é a mesma utilizada na síntese do óxido de grafite utilizado como referência. Seu teor de carbono é de 99,98% m/m.

A matriz de PMMAc utilizada foi fornecida pela empresa UNIGEL Plásticos S/A especificada como Acrigel® ECP800 (estrutura copolimerizada). Algumas propriedades desta matriz são apresentadas na Tabela 6 e a ficha técnica encontra-se no Anexo A.

Tabela 6 - Propriedades do PMMAc utilizado.

Propriedade	Valor
Transmitância (ASTM D-1003)	89 %
Índice de fluidez (ASTM D-1238)	1,3 g/10min
Vicat (ASTM D-1525)	104°C

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Obtenção do GO

3.2.1.1. Obtenção do GO pelo método de Hummers modificado – método A

Em um Becker de 3 L, adicionou-se 20,0 g da grafita em pó seguido de 460,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (95 - 98% m/m) e 10,0 g de nitrato de sódio, agitando o sistema e mantendo-o em banho de gelo por 15 min. Após isto, foram adicionados lentamente (em cerca de 15 min) 60,0 g de permanganato de potássio (99,0% m/m), mantendo a reação refrigerada (a uma temperatura de cerca de 5 °C) por mais 30 min. Transcorrido o tempo, a solução foi aquecida a temperatura de 50 °C, por um período de 3 h. Neste momento a solução ficou bastante viscosa.

Em seguida, adicionou-se à solução 920 mL de água deionizada. A solução permaneceu sob agitação por mais 15 min. Esta etapa é bastante exotérmica, podendo a solução chegar a uma temperatura próxima de 100 °C. Após isto, uma solução morna (a temperatura de cerca de 50 °C) de 2,8 L de peróxido de hidrogênio (3% m/m) foi adicionada, e permaneceu sob agitação por mais 30 min. Gradativamente a solução adquiriu coloração amarelo escuro/ marrom.

Cessada a agitação, a suspensão formada permaneceu aproximadamente 13 horas parada, para decantar a fase sólida. A Figura 11 apresenta uma fotografia da suspensão após a etapa de decantação.

Figura 11 – Fotografia da suspensão, transcorridos 13 h, após o término da reação.

Fonte: elaborada pela autora

Após este tempo, o sobrenadante foi retirado e o restante da suspensão foi, então, filtrado em um funil de Büchner, em sistema a vácuo. O material retido no funil foi lavado utilizando 2 L de HCl (10% m/m) , para que houvesse a completa remoção dos íons manganês, e lavado repetidas vezes com água deionizada até que o pH da solução de lavagem atingisse pH ~ 6 (leitura feita com fita indicadora de pH). Esta etapa de lavagem durou 2 semanas. O material retido no filtro foi, então, seco em estufa por 48 h a 80 °C.

Por fim, o material seco foi moído por um período de 20 min, em um recipiente de Politetrafluoretileno (PTFE) com o auxílio de esferas de Carbetto de Tungstênio, em um moinho de alta energia SPEX 8000, localizado no Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais, Carbono e Compósitos para Altas Temperaturas, PMT-EPUSP.

3.2.1.2. Obtenção do GO pelo método de Hummers modificado – método B (referência)

O GO fornecido pela empresa Nacional de Grafite foi moído por um período de 20 min, em um recipiente de PTFE com o auxílio de esferas de Carbetto de Tungstênio, em um moinho de alta energia SPEX 8000.

3.2.1.3. Obtenção do GO pelo método de Hummers modificado – método C

Em um Becker de 3 L, adicionou-se 10,0 g da grafita em pó, seguido de 230,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (95 - 98% m/m) e 5,0 g de nitrato de sódio, agitando o sistema e mantendo-o em banho de gelo por 15 min. Após isto, foram adicionados lentamente (em cerca de 15 min) 30,0 g de permanganato de potássio (99,0% m/m), mantendo a reação refrigerada (a uma temperatura de cerca de 5 °C) por mais 30 min. Transcorrido o tempo, a solução foi aquecida a temperatura de 50 °C, por um período de 3 h. Nesse momento a solução ficou bastante viscosa.

Em seguida, adicionou-se a solução 460 mL de água deionizada, que permaneceu sob agitação por mais 15 min. Esta etapa é bastante exotérmica, podendo a solução chegar a uma temperatura próxima de 100 °C. Após isto, uma solução morna (~50 °C) de 1,4 L de peróxido de hidrogênio (3% m/m) foi adicionada, e permaneceu sob agitação por mais 30 min. Gradativamente a solução adquiriu coloração amarelo escuro/marrom.

Cessada a agitação, a suspensão formada permaneceu aproximadamente 13h parada para decantar a fase sólida. Após este tempo, o sobrenadante foi retirado e o restante da suspensão foi então filtrado em um funil de Büchner, em sistema a vácuo. O material retido no funil foi lavado utilizando 1 L de HCl (10% m/m) , para que houvesse a completa remoção dos íons manganês e então, foi submetido à diálise, com o auxílio de uma membrana de celulose, em água deionizada por aproximadamente 4 dias para a neutralização do pH (leitura feita com fita indicadora de pH), remoção dos íons sulfatos e de qualquer outro íon residual. A Figura 12 apresenta uma fotografia da etapa de diálise.

Figura 12 – Fotografia do GO em suspensão, durante o processo de diálise.

Fonte: elaborada pela autora

Esta suspensão de GO disperso em água foi, então, seca em estufa a 80 °C, por cerca de 48 h e, por fim, o material seco foi moído, em moinho de alta energia SPEX 8000, por 20 min, em um recipiente de PTFE com o auxílio de esferas de Carbetto de Tungstênio.

3.2.1.4. Obtenção do GO pelo método de Hummers modificado – método D

A grafita foi pré-oxidada adicionando-se 10g da mesma a 30 mL de ácido sulfúrico concentrado (95 - 98% m/m), contendo 5 g de persulfato de potássio e 5 g de pentóxido de difósforo. Esta solução permaneceu a 80 °C por 6 h. Ao final deste tempo, a solução, com coloração preta-azulada, foi filtrada e o sólido lavado até que o pH da solução de lavagem atingisse valor ~7 (leitura feita com fita indicadora de pH). O material retido foi, então, seco em estufa a 60 °C, por 24h.

Esta grafita pré-oxidada foi submetida ao método de Hummers modificado. Foi adicionado 460 mL de ácido sulfúrico concentrado (95 - 98% m/m) e 5,0 g de

nitrito de sódio à grafita pré-oxidada, agitando o sistema e mantendo-o em banho de gelo (a uma temperatura de cerca de 5 °C) por 15 min. Após isto, foram adicionados lentamente (em cerca de 15 min) 30,0 g de permanganato de potássio (99,0% m/m), mantendo a reação refrigerada por mais 30 min. Transcorrido este tempo, a solução foi aquecida a temperatura de 40 °C, por um período de 2 h. Nesse momento a solução ficou bastante viscosa.

Em seguida, adicionou-se à solução 920 mL de água deionizada. A solução permaneceu sob agitação por mais 15 min. Esta etapa é bastante exotérmica, podendo a solução chegar a uma temperatura próxima de 100 °C. Após isto, 50 mL de peróxido de hidrogênio (30% m/m) foram adicionados à solução, a qual permaneceu sob agitação por mais 30 min. Gradativamente a solução adquiriu coloração amarela.

A suspensão formada foi, então, filtrada em um funil de Büchner, em sistema a vácuo. O material retido no funil foi lavado utilizando 1 L de HCl (10% m/m), para que houvesse a completa remoção dos íons manganês e, então, foi submetido à diálise, com o auxílio de uma membrana de celulose, utilizando água deionizada, por aproximadamente 4 dias, para a neutralização do pH (leitura feita com fita indicadora de pH), remoção dos íons sulfatos e de qualquer outro íon residual. Durante a diálise, a suspensão que estava amarela foi gradativamente adquirindo a coloração marrom.

Ao final da diálise, a suspensão foi dividida em 3 partes. Parte do GO foi seco em estufa por 48 h, a 80 °C, e moído por um tempo de 20 min, em um recipiente de PTFE com o auxílio de esferas de Carbetto de Tungstênio, em moinho de alta energia SPEX 8000, para que fosse submetida à redução térmica. Outra parte do GO foi mantida em suspensão para ser submetida à redução química. E a terceira parte, foi submetida ao processo de liofilização para obtenção do pó seco destinado aos métodos de caracterização.

A Figura 13 apresenta fotografias da grafita utilizada, da grafita pré-oxidada e do GO retido no papel filtro.

Figura 13 – Fotografias da grafita, da grafita pré-oxidada e do GO.

Fonte: elaborada pela autora

3.2.2. Redução térmica do GO

A redução térmica foi obtida de duas maneiras. A primeira foi aquecendo-se parte do GO em pó em atmosfera de N_2 , em um forno tipo mufla, utilizando uma taxa de aquecimento de $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esta técnica foi chamada de “redução térmica” (RT).

A segunda maneira foi aquecendo-se parte do GO em pó em atmosfera de N_2 , utilizando-se um forno vertical, com taxa de aquecimento de no mínimo $160\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esta técnica foi então chamada de “choque térmico” (CT). A Figura 14 apresenta fotografias do forno vertical utilizado.

Figura 14 – Fotografias do forno vertical utilizado para os choques térmicos.

Fonte: elaborada pela autora

Em ambas as técnicas, transcorrido o tempo de permanência dos materiais no forno, estes foram retirados imediatamente do forno, para que o material fosse resfriado ao ar livre até a temperatura ambiente. Na técnica de redução térmica, o tempo de aquecimento do forno/amostra não foi contabilizado. O tempo apresentado na Tabela 7 refere-se ao tempo no qual o material foi mantido à temperatura constante.

A Tabela 7 apresenta as temperaturas e tempos testados, para cada técnica de redução térmica.

Tabela 7 - Temperatura e tempo utilizados na etapa de redução térmica.

	Identificação da amostra	Temperatura do forno	Temperatura da amostra	Tempo	Taxa de aquecimento
Redução térmica	RT550	550 °C	550 °C	180 min	25 °C/min
	RT700	700 °C	700 °C	60 min	25 °C/min
	RT1000	1000 °C	1000 °C	5 min	25 °C/min
Choque térmico	CT550	700 °C	~550 °C	3,5 min	~160 °C/min
	CT700	1000 °C	~700 °C	2 min	~350 °C/min

A Figura 15 apresenta fotografias do óxido de grafeno reduzido termicamente (GORT).

Figura 15 – Fotografias do GO após a redução térmica.

Fonte: elaborado pela autora

3.2.3. Redução química do GO

Para a redução química, 1 g de GO (obtido pelo método A, B e C) foi disperso em 1 L de água deionizada utilizando banho de ultrassom (Quimis Ultratermostático, 120W, 40KHz) por 60 min, para que as folhas de GO esfoliassem, tornando-se óxido de grafeno. Após isto, utilizou-se o método de redução com NaBH_4 , na proporção de 1 g de GO para 6 g de NaBH_4 . Esta reação ocorreu com refluxo, a 120 °C, por 3 h, sob agitação constante. A suspensão que possuía coloração marrom tornou-se preta após a redução. A suspensão foi, então, filtrado em um funil de Büchner, em sistema a vácuo, e o material retido no funil foi lavado utilizando-se 4 L de água deionizada. O pó retido foi seco em estufa, a 80 °C, por cerca de 48 h.

O GO obtido pelo método D já se encontrava em suspensão e após a redução química e a filtragem, foi redisperso em água e submetido ao processo de liofilização para obtenção do pó seco.

A Figura 16 apresenta uma fotografia da reação de redução do GO, com refluxo e a Figura 17 apresenta fotografias da suspensão contendo GO, antes (coloração marrom) de após a reação de redução (coloração preta).

Figura 16 – Fotografia da reação de redução do GO com NaBH_4 , com refluxo.

Fonte: elaborada pela autora

Figura 17 – Fotografias da suspensão de GO, antes (a esquerda) e após a reação de redução (a direita).

Fonte: elaborada pela autora

A Tabela 8 apresenta a nomenclatura que será utilizada ao longo deste trabalho para identificar as amostras obtidas.

Tabela 8 - Nomenclatura utilizada para descrever as diferentes amostras estudadas.

Nomenclatura	Obtenção
GOHA	Óxido de grafite obtido pelo método A
GOHB	Óxido de grafite obtido pelo método B (material referência fornecido pela Nacional de Grafite)
GOHC	Óxido de grafite obtido pelo método C
GOHD	Óxido de grafite obtido pelo método D
GORT	Óxido de grafeno reduzido termicamente
GORQ	Óxido de grafeno reduzido quimicamente com NaBH_4
GOHXRQ	Óxido de grafeno obtido pelos métodos A, B, C ou D, reduzido quimicamente com NaBH_4 . X = método A, B, C ou D
GOHXRT550	Óxido de grafeno obtido pelos métodos A, B, C ou D, reduzido termicamente a 550 °C. X = método A, B, C ou D
GOHXRT700	Óxido de grafeno obtido pelos métodos B, C ou D, reduzido termicamente a 700 °C. X = método B, C ou D
GOHXRT1000	Óxido de grafeno obtido pelos métodos A ou B, reduzido termicamente a 1000 °C. X = método A ou B
GOHXCT550	Óxido de grafeno obtido pelos métodos B, C ou D, submetido ao tratamento de choque térmico a 550 °C. X = método B, C ou D
GOHXCT700	Óxido de grafeno obtido pelos métodos B, C ou D, submetido ao tratamento de choque térmico a 700 °C. X = método B, C ou D

3.2.4. Fluxograma e comparação geral entre os métodos A, B, C e D para obtenção de GO

As Figuras 18, 19 e 20 apresentam, respectivamente, os fluxogramas simplificados dos métodos A, C e D para obtenção de GO e a Tabela 9 apresenta um resumo das principais diferenças entre os 4 métodos estudados para obtenção do GO e do GOR.

Figura 18 - Fluxograma do método A de obtenção do GO.

Figura 19 - Fluxograma do método C de obtenção do GO

Figura 20 - Fluxograma do método D de obtenção do GO

Tabela 9 - Comparação entre os 4 métodos de obtenção do GO.

	Método A	Método B	Método C	Método D
Obtenção do GO (Método de Hummers)	Rota de síntese dobrada (duplicação da rota descrita no método C)	Material referência	Rota de síntese padrão	Etapa de pré-oxidação + Rota de síntese padrão
Neutralização da suspensão contendo GO, após oxidação	Filtragem	-	Diálise	Diálise
Caracterização do GO	Material seco em estufa	Material seco conforme recebido	Material seco em estufa	Material seco por liofilização
Material submetido à redução química	Material seco em estufa redisperso em água	Material disperso em água	Material seco em estufa redisperso em água	Material mantido em suspensão
Caracterização do GORQ	Material seco em estufa	Material seco em estufa	Material seco em estufa	Material seco por liofilização

3.2.5. Preparação dos compósitos

Os compósitos poliméricos foram preparados, em diferentes composições, num misturador interno acoplado ao reômetro de torque (Haake/PolyLab900) Rheomix 600p. A matriz foi seca por 4 horas a 85 °C antes do processamento, conforme especificado pelo fabricante na ficha técnica.

A carga foi misturada aos pellets do PMMAc em um moinho de alta energia SPEX 8000, por um tempo de 3 minutos, em um recipiente de PTFE, de maneira que a carga ficasse aderida à superfície dos pellets. As condições de processamento foram: temperatura de 200°C, rotação de 50 RPM e tempo de 10

minutos, sendo que a carga (pré-misturada com 10% em massa da quantidade total de PMMAc), foi adicionada ao polímero fundido, depois de transcorridos 3 minutos de processamento.

Após o processamento das amostras, as mesmas foram quebradas manualmente com auxílio de N₂ líquido e cominuída em moinho de facas para a obtenção do material particulado, com tamanho equivalente ao dos pellets do PMMA. Os compósitos processados estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição dos compósitos processados.

Amostra	Composição da carga
PMMAc puro	-
PMMAc + grafita	0,5 % m/m
PMMAc + GOHDRQ	0,5 % m/m
PMMAc + GOHDCT700	0,5 % m/m

O material processado foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e então, foram injetados corpos de prova de tração e impacto em uma injetora de bancada Ray-Ran modelo TSMP, pertencente ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), à pressão de 105 Psi com temperatura do barril de 265 ± 5 °C e temperatura de molde de 70 ± 5 °C.

Os corpos de prova de impacto foram entalhados e após, todos os corpos foram devidamente condicionados às condições padrão de 23°C e umidade relativa de 50% por um período de 48 horas, antes de serem ensaiados mecanicamente.

A Figura 21 apresenta uma fotografia dos 3 compósitos injetados. O compósito com grafita apresentou coloração cinza brilhante. O compósito com GORQ apresentou coloração cinza translúcido com grandes aglomerados (possíveis de serem vistos a olho nu). E o compósito com GOCT apresentou coloração preta opaca bastante uniforme.

Figura 21 - Fotografia dos corpos de prova dos compósitos processados.

Fonte: elaborada pela autora

3.3. Caracterização dos materiais

3.3.1. Grafita, GO e GOR

3.3.1.1. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas nas amostras em pó, utilizando 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). Para cada amostra, ao menos 3 espectros foram obtidos em diferentes regiões do pó.

3.3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

As amostras em forma de pó foram analisadas em um microscópio MEV-FEG, modelo Inspect F50, operando a 15 kV. As amostras foram recobertas com ouro utilizando-se um “sputter coater” da marca Balzers. Os espectros de raios X por energia dispersiva foram medidos com aumento de 5000x.

3.3.1.3. Espectroscopia Vibracional de Absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras em forma de pó foram analisadas por meio de refletância difusa (DRIFT), utilizando-se o 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.

3.3.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada utilizando-se equipamento marca Netzsch, modelo STA 449, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo - LAREX. Os pós foram aquecidos de 30 à 1000 °C, a uma taxa de 10 °C/min, em atmosfera de N₂.

3.3.1.5. Difração de Raios X (DRX)

Com o auxílio de um difratômetro marca Rigaku, modelo Miniflex, localizado na Universidade Federal de São Paulo, as amostras foram analisadas na forma de pó. Utilizou-se o cobre como fonte geradora de raios-X ($\lambda = 1,5418\text{ Å}$). A varredura foi de 2θ (2 a 90 °) com tempo de varredura de 5,0 s, 30 kV e 10 mA.

3.3.2. Compósitos

3.3.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial dos compósitos e da matriz pura em um equipamento modelo Q2000, da marca TA Instruments, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo - LAREX. Primeiramente, as amostras foram aquecidas de 30 °C a 160 °C, à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foram resfriadas com a mesma taxa, até a temperatura de 30°C. E então, foram novamente aquecidas de 30 °C a 160 °C, com uma taxa de 10°C/min.

3.3.2.2. Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em máquina universal INSTRON 3369, pertencente ao laboratório de Plásticos e Borrachas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), seguindo a norma ASTM D638, com corpos de prova tipo I. O módulo de elasticidade foi determinado a velocidade de ensaio de 1 mm/min, até deformação de 1%, e para se determinar as demais propriedades de tração foi empregada a velocidade de 5 mm/min. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura de 23 °C com 8 corpos de prova para cada composição.

3.3.2.3. Ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados na máquina Tinius Olsen, modelo Impact 104, pertencente ao laboratório de Plásticos e Borrachas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), seguindo a norma ASTM D256, método A, corpo de prova com dimensões 63,5 x 12,7 x 3,17 mm, com entalhe de 45 °, pêndulo de 2,0 J, à temperatura de 23 °C. Utilizaram-se 8 corpos de prova para cada composição.

3.3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras utilizadas representam a superfície de fratura transversal dos corpos de prova de impacto, obtidos por injeção. Estas amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro, utilizando-se um “sputter coater” da marca Balzers, e as imagens foram obtidas utilizando-se o microscópio MEV-FEG, modelo Inspect F50, operando a 15 kV.

3.3.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os compósitos foram cortados 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 corpos de prova de impacto obtidos na etapa de injeção. As imagens foram obtidas utilizando-se 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.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações dos GOs e dos GORs sintetizados neste trabalho, bem como dos compósitos estudados.

4.1. Caracterização das cargas

4.1.1. Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman é extensivamente empregada para caracterizar os materiais carbonosos, diferenciando as estruturas cristalinas e amorfas [64]. Nesse trabalho, esta técnica foi utilizada para verificar se ocorreu a oxidação da grafita e, posteriormente, sua redução. A banda D, próxima a 1350 cm^{-1} , refere-se à quantidade de defeitos na estrutura gráfitica e às ligações incompletas das bordas das folhas. Já a banda G, próxima a 1590 cm^{-1} , está relacionada às vibrações de estiramento entre os pares de carbono sp^2 [33, 39, 42, 46, 47, 51, 59]. As Figuras 22, 23, 24 e 25 apresentam, respectivamente, os espectros dos óxidos obtidos pelos métodos A, B, C e D e seus respectivos óxidos reduzidos (quimicamente e termicamente).

Figura 22 - Espectros Raman da grafita, GO, GORQ e GORT, obtidos pelo método A.

Figura 23 - Espectros Raman da grafita, GO, GORQ e GORT, obtidos pelo método B.

Figura 24 - Espectros Raman da grafita, GO, GORQ e GORT, obtidos pelo método C.

Figura 25 - Espectros Raman da grafita, GO, GORQ e GORT obtidos, pelo método D.

Analisando o espectro da grafita, nota-se que a banda G é predominante, o que significa que a sua estrutura cristalina apresenta pequena quantidade de desordem estrutural. O pequeno pico D é devido às falhas nas bordas das folhas, as quais facilitam o processo de oxidação pelo método Hummers [33, 39, 47, 59]. A banda próxima a 2700 cm^{-1} é a banda 2D característica de materiais grafíticos relacionada a estrutura bidimensional do material. Historicamente era chamada de banda G' por ser a segunda banda mais proeminente em amostras de grafita. Atualmente é de conhecimento geral que esta banda refere-se à segunda ordem do pico D, por essa razão seu nome foi atualizado [39, 66, 67].

Após a reação de oxidação, em todos os métodos, ocorre um aumento na intensidade da banda D, como pode ser visto nos espectros dos GOHA, GOHB, GOHC e GOHD. Isso significa que surgem ligações incompletas, heteroátomos ligados à estrutura das folhas e alteração da estrutura grafítica sp^2 para a estrutura tetraédrica sp^3 , em alguns átomos de carbono. Simultaneamente, ocorre um alargamento da banda G, que indica uma heterogeneidade mais intensa e maior desordem na estrutura grafítica [33, 39, 46, 47, 59, 68]. Analisando-se apenas estes espectros Raman, não é possível afirmar qual método promoveu maior oxidação da grafita, entretanto todos os espectros indicam que ocorreu a formação de GO.

Por fim, após a redução (química ou térmica), observa-se a presença da banda D em todos os espectros. Estes resultados indicam que há grupos

oxigenados periféricos residuais na estrutura da grafita ou que o tamanho médio dos sítios sp^2 diminuiu, mas o número de sítios aumentou. Ou seja, mais domínios grafíticos pequenos, comparado ao GO [33, 39, 42, 46, 47, 59, 68]. Era esperado a presença da banda 2D no espectro dos materiais reduzidos, uma vez que a frequência e a forma deste pico é crucial para determinar o número de lâminas do grafeno presente na amostra [66, 67]. Entretanto a ausência desta banda pode significar que existem folhas de grafeno, porém em quantidade muito pequena comparada à quantidade de carbono sp^3 [33].

Na redução térmica a 1000 °C dos óxidos obtidos pelos métodos A e B nota-se que a banda D está nitidamente mais intensa do que a banda G. Isto pode indicar uma maior “destruição” da estrutura grafítica, uma vez que esta banda está relacionada ao número de falhas estruturais. Ou também, como citado anteriormente, está relacionada à criação de um maior número de pequenos sítios grafíticos.

Por fim, comparando os espectros Raman dos tratamentos térmicos nas mesmas temperaturas, porém com taxas de aquecimento diferentes (RT550 x CT550 e RT700 x CT700) não foi possível avaliar uma tendência de maior ou menor grau de esfoliação das amostras com a variação da taxa de aquecimento. Era esperado que com uma rápida taxa de aquecimento (choque térmico) a decomposição dos grupos funcionais do GO fosse acelerada, gerando gases suficientes para aumentar a pressão interna e esfoliar as lamelas do GO, o que poderia ser confirmado pela presença da banda 2D. Entretanto, em alguns casos, o aquecimento muito rápido pode gerar uma micro explosão no material, de maneira que o calor de decomposição não consegue dissipar-se rápido o suficiente, gerando um material esfoliado de forma incompleta com menor área superficial. Os fatores que levam à ocorrência dessa micro explosão ainda não foram totalmente esclarecidos, porém acredita-se que estejam relacionados ao grau de oxidação do GO [69].

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais versáteis disponíveis para a observação e análise de nanocargas e/ou nanocompósitos,

forneendo de maneira rápida informações sobre a morfologia e a identificação qualitativa de elementos químicos da amostra analisada. Uma ferramenta importante da microscopia para a determinação da composição é a espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS). A interpretação dos espectros é possível pois existe uma base de dados que contém as energias e intensidades para cada elemento químico [70].

A estrutura da grafita antes do processo de oxidação apresenta folhas empilhadas e estabilizadas por forças de Van der Waals. Ao sofrer o ataque ácido, espera-se que estas folhas se deformem devido à quebra da planaridade do grafeno, por formação de carbonos sp^3 ligados a grupos oxigenados, sendo estes grupos responsáveis pelo espaçamento entre as folhas [33, 39, 47]. A Figura 26 apresenta uma micrografia da grafita utilizada neste trabalho, fornecida pela empresa Nacional de Grafite e as Figuras 27 a 53 apresentam, respectivamente, as micrografias e os gráficos obtidos por EDS dos materiais preparados segundo os métodos A, B, C e D.

Figura 26 – Micrografia da grafita fornecida pela Nacional de Grafite.

Figura 27 - Micrografias do a) GOHA, b) GOHARQ, c) GOHART550 e d) GOHART1000.

Figura 28 – Micrografia da área seleccionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHA.

Figura 29 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHARQ.

Figura 30 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHART550.

Figura 31 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHART1000.

Figura 32 - Micrografias do a) GOHB, b) GOHBRQ, c) GOHBRT550, d) GOHBCT550, e) GOHBRT700, f) GOHBCT700 e g) GOHBRT1000.

Figura 33 – Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHB.

Figura 34 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e seu respectivo espectro do GOHBRQ.

Figura 35 – Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHBRT550.

Figura 36 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHBCT550.

Figura 37- Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHBRT700.

Figura 38 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHBCT700.

Figura 39 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHBRT1000.

Figura 40 - Micrografias do a) GOHC, b) GOHCRQ, c) GOHCRT550, d) GOHCCT550, e) GOHCRT700 e f) GOHCCT700.

Figura 41 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHC.

Figura 42 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHCRQ.

Figura 43 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHCRT550.

Figura 44 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHCCT550.

Figura 45 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHCRT700.

Figura 46 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHCCT700.

Figura 47 - Micrografias do a) GOHD, b) GOHDRQ, c) GOHDRT550, d) GOHDCT550, e) GOHDRT700 e f) GOHDCT700.

Figura 48 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHD.

Figura 49 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHDRQ.

Figura 50 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHDRT550.

Figura 51 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHDCT550.

Figura 52 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHDRT700.

Figura 53 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro do GOHDCT700.

Nota-se que a superfície da grafita é bastante regular e plana antes do tratamento ácido. Ao analisar as micrografias dos óxidos formados (GOHA, GOHB,

GOHC E GOHD) percebe-se que as mesmas são bastante semelhantes. Observa-se que a grafita sofre uma ligeira esfoliação, deixando a morfologia das folhas mais rugosa, devido aos dobramentos, e com partículas de menores dimensões. Porém, as folhas ainda permanecem bastante compactadas. Os dobramentos aparecem devido à formação de grupos oxigenados na estrutura gráfica, alterando a hibridização dos carbonos de sp^2 (planar) para sp^3 (tetraédrica), como esperado pela literatura [33, 47, 55].

Os gráficos obtidos por EDS dos óxidos podem indicar que a quantidade de oxigênio presente no GOHA é ligeiramente menor do que a quantidade de oxigênio presente nos GOHB, GOHC e GOHD, as quais são bastante semelhantes. Isto pode sugerir que a oxidação foi menor no método A e este resultado será confirmado pelas caracterizações que ainda serão apresentadas. É importante destacar que a concentração de oxigênio nos óxidos formados a partir dos métodos C e D são bastante semelhantes ao GO comercial, o que sugere um material de qualidade semelhante.

Analisando as micrografias dos GORQs (Figuras 27b, 32b, 40b e 47b) é possível observar, com maior facilidade no GOHBRQ e no GOHDRQ, que as folhas mantiveram a esfoliação após o tratamento empregado para remover os grupos oxigenados. A redução química remove grande parte destes grupos, porém não restaura a estrutura gráfica do material. As folhas permaneceram com morfologia rugosa, como já observado em outros trabalhos da literatura [38, 47, 55, 59]. É possível notar através dos gráficos de EDS dos GORQs obtidos pelos diferentes métodos, que a quantidade de oxigênio diminuiu, quando comparada aos seus respectivos óxidos não reduzidos. Isto é um primeiro indício que a redução química é eficiente. As caracterizações apresentadas a seguir confirmarão esta afirmação.

Com relação aos tratamentos térmicos, via redução térmica ou choque térmico, os resultados obtidos por EDS indicam que todos foram efetivos na redução da quantidade de oxigênio.

Com relação à morfologia, os materiais reduzidos termicamente a partir do GOHA, não apresentaram uma expansão nítida das folhas, quando comparados aos materiais reduzidos a partir do GOHB, GOHC e GOHD. Este resultado pode evidenciar a presença de menor quantidade de óxidos no GOHA, quando comparado ao GOHB, GOHC e GOHD, pois quanto maior a porcentagem de oxigênio, maior é o número de moléculas que se decompõe na forma de gases,

durante o tratamento térmico, e assim, maior a expansão e esfoliação das lamelas de grafeno quimicamente modificado [33, 43, 41, 55, 61].

O tratamento de redução térmica a 1000 °C só foi empregado nos métodos A e B devido ao baixo rendimento do processo (~5%), quando comparado ao rendimento da redução térmica a 550 °C e 700 °C (~16%), do choque térmico a 550 °C e 700 °C (~30%) e da redução química (~60%). E ainda, com relação aos espectros Raman das amostras reduzidas termicamente a 1000 °C, pode-se sugerir que este tratamento gera uma quantidade maior de defeitos na estrutura grafítica. Por estas razões, apenas foram empregados os tratamentos térmicos a menores temperaturas nos materiais obtidos pelos métodos C e D.

Por fim, através das micrografias, é possível observar que os tratamentos térmicos a 700 °C foram mais efetivos na esfoliação/separação das lamelas do grafeno quimicamente modificado quando comparado ao tratamento a 550 °C, porém não foi possível sugerir qual tratamento térmico é mais efetivo: a redução térmica ou o choque térmico.

4.1.3. Espectroscopia Vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho consiste nas vibrações dos átomos presentes numa determinada molécula. É obtido através da passagem de radiação eletromagnética (entre as regiões do visível e microondas) na amostra, que pode estar praticamente em qualquer estado: líquido, pasta, gás, fibra ou superfície, de maneira que é determinada a fração absorvida em cada frequência (energia) da radiação incidente. A frequência ou comprimento de onda da absorção vai depender das massas relativas dos átomos, das forças das ligações e do arranjo estrutural dos átomos no composto. No espectro no infravermelho convencional, somente as vibrações que alteram a rítmica do momento de dipolo da molécula serão observadas [71].

Sendo assim, esta técnica é capaz de verificar a presença de grupos oxigenados nas lamelas de GO, resultantes do processo de oxidação [33].

A Figura 54 apresenta as curvas obtidas por FTIR dos materiais preparados pelo método A. O espectro da grafita será apresentado somente na Figura 54, pois é a mesma grafita utilizada nos outros métodos e, como esperado, não apresenta

grupos oxigenados em sua estrutura ^[72]. A Tabela 11 descreve a atribuição das bandas identificadas nos espectros da Figura 54.

Figura 54 - Curvas obtidas por FTIR para a grafita, GOHA, GOHARQ, GOHART550 e GOHART1000.

Tabela 11 - Atribuição das bandas dos espectros FTIR do GOHA, GOHARQ, GOHART550 e GOHART1000.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1738, 1740 e 1767	Estiramento C=O em –COOH ^[58]
1614, 1620, 1624 e 1643	Estiramento C=C dos anéis fenílicos ^[33]
1435 e 1443	Estiramento OH em –COOH ^[49]
1290, 1298, 1339 e 1360	Deformação de O–H ^[73]
1165	Estiramento C–O–C em grupos epóxidos ^[39]
1043 e 1103	Estiramento C–O ^[36]

Analisando os espectros da Figura 54 e a Tabela 11 é possível afirmar que nenhuma técnica de redução de GO foi 100 % efetiva, pois foi identificado oxigênio residual nas estruturas obtidas. Entretanto, é nítido que os tratamentos térmicos e o tratamento químico estão diminuindo significativamente a quantidade de grupos oxigenados.

A Figura 55 apresenta os espectros obtidos por FTIR dos materiais preparados pelo método B e a Tabela 12 descreve a atribuição das bandas identificadas nos espectros da Figura 55.

Figura 55 - Curvas obtidas por FTIR para o GOHB, GOHBRQ, GOHBRT550, GOHBCT550, GOHBRT700 GOHBCT700 e GOHBRT1000.

Tabela 12 - Atribuição das bandas dos espectros FTIR do GOHB, GOHBRQ, GOHBRT550 e GOHBRT1000.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3574	Estiramento O–H ^[74]
1743	Estiramento C=O em –COOH ^[58]
1589, 1599, 1601, 1603, 1606, 1622 e 1645	Estiramento C=C dos anéis fenílicos ^[33]
1419	Estiramento O–H em –COOH ^[49]
1281, 1288, 1290, 1294, 1296 e 1319	Deformação de O–H ^[73]
1167 e 1170	Estiramento C–O–C em grupos epóxidos ^[39]
1060 e 1113	Estiramento C–O ^[36]

Comparando o espectro do GOHB com o espectro do GOHA pode-se observar que o óxido comercial possui uma larga banda em cerca de 3500 cm^{-1} , referente ao estiramento dos grupos hidroxila, enquanto o óxido sintetizado pelo método A não apresenta esta banda. Isto pode ser mais uma evidência do menor grau de oxidação do GOHA, quando comparado aos outros óxidos estudados neste trabalho. Os demais grupos oxigenados do GOHA são equivalentes aos encontrados no GOHB.

A Figura 56 apresenta os resultados obtidos por FTIR dos materiais sintetizados pelo método C e a Tabela 13 descreve a atribuição das bandas identificadas nas curvas apresentadas na Figura 56.

Figura 56 - Curvas obtidas por FTIR para o GOHC, GOHCRQ, GOHCRT550, GOHCCT550, GOHCRT700 E GOHCCT700.

Tabela 13 - Atribuição das bandas dos espectros FTIR do GOHC, GOHCRQ e GOHCRT550.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3427	Estiramento O–H ^[74]
1741, 1743, 1751 e 1753	Estiramento C=O em –COOH ^[58]
1601, 1603, 1610, 1614, 1616 e 1622	Estiramento C=C dos anéis fenílicos ^[33]
1406 e 1433	Estiramento O–H em –COOH ^[49]
1284, 1286, 1290, 1308 e 1311	Deformação de O–H ^[73]
1161, 1167 e 1174	Estiramento C–O–C em grupos epóxidos ^[39]
1036, 1072, 1074, 1117, 1119 e 1122	Estiramento C–O ^[36]

Por fim, a Figura 57 apresenta os resultados obtidos por FTIR dos materiais preparados pelo método D e a Tabela 14 descreve a atribuição das bandas identificadas nos espectros da Figura 57.

Figura 57 - Curvas obtidas por FTIR para o GOHD, GOHDRQ, GOHDRT550 GOHCCT550, GOHDRT700 E GOHDCT700.

Tabela 14 - Atribuição das bandas dos espectros FTIR do GOHD, GOHDRQ e GOHDRT550.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3431	Estiramento O–H ^[74]
1738, 1749 e 1759	Estiramento C=O em –COOH ^[58]
1583, 1595, 1597, 1599, 1618 e 1628	Estiramento C=C dos anéis fenílicos ^[33]
1417	Estiramento O–H em –COOH ^[49]
1308, 1327, 1346 e 1360	Deformação de O–H ^[73]
1136	Estiramento C–O–C em grupos epóxidos ^[39]
1227, 1236, 1250 e 1255	Deformação axial simétrica em fase das ligações C–C e C–O de anéis epóxidos ^[36]
1055, 1070, 1086 e 1117	Estiramento C–O ^[36]

É possível notar que os GOs sintetizados pelos métodos C e D são bastante similares ao GO obtido pelo método B, que é usado como referência, o que reforça os resultados de EDS apresentados anteriormente.

Com relação aos tratamentos térmicos, a redução térmica a 550 °C não foi tão eficiente quando comparada as reduções a 700 °C e a 1000 °C. McAllister e colaboradores^[75] estimaram que a temperatura crítica para redução do GO por tratamento térmico seria de 550 °C. No entanto, os resultados aqui obtidos indicam que para ocorrer esfoliação e redução do GO este valor deve ser aumentado.

Comparando os espectros dos tratamentos térmicos nas mesmas temperaturas, porém com taxas de aquecimento diferentes (RT700 x CT700) dos materiais sintetizados pelos métodos B, C e D é possível sugerir que o tratamento a menores taxas de aquecimento (RT700) foi mais eficiente na remoção dos grupos oxigenados quando comparado ao tratamento de choque térmico (CT700). Isto pode ser mais uma evidência de que o aquecimento muito rápido dificulta a dissipação da energia de decomposição dos gases prejudicando a remoção dos grupos oxigenados das lamelas de GO ^[69]. Os tratamentos térmicos a 550°C (com alta ou baixa taxa de aquecimento) não foram utilizados para esta comparação já que esta temperatura não foi suficiente para ocorrer a remoção dos grupos oxigenados.

Com relação à redução química, esta foi bastante eficiente na redução dos óxidos obtidos pelos métodos B, C e D, podendo ser considerada o método mais

adequado para garantir alto rendimento de grafeno quimicamente modificado, sem maiores concentrações de defeitos estruturais (como apresentado nos espectros Raman).

Entretanto, é possível observar que a redução química não foi tão eficiente no GOHA. Isto pode ser justificado pelo trabalho realizado em 2015 por Fonseca, Zhang e Cho ^[76] que constataram que GOs com maior concentração de grupos epóxidos, comparados à concentração de grupos hidroxilas, são mais estáveis e mais difíceis de serem reduzidos. Como o espectro de FTIR do GOHA não apresentou a larga banda em cerca de 3400 cm^{-1} , referente ao grupo hidroxila, pode-se supor que a relação grupos epóxidos/hidroxilas é maior no GOHA do que nos GOHB, GOHC e GOHD. Por esta razão, a redução química não foi tão efetiva.

A redução térmica a 700 °C (RT700) também foi bastante eficiente no processo de remoção dos grupos oxigenados nos materiais obtidos pelos métodos B e D, com eficiência comparada à redução química. A desvantagem deste método, entretanto, é o menor rendimento.

Vale observar que é preciso uma maior investigação nos processos de redução térmica para encontrar a temperatura e a taxa de aquecimento ideais para cada GO sintetizado, uma vez que o grau de oxidação influencia diretamente na eficácia dos métodos de redução e na qualidade dos materiais obtidos ^[69].

Por fim, nos métodos B, C e D pode-se observar que a banda localizada em torno de 1600 cm^{-1} é mais intensa nos processos de RT do que na RQ. Isto pode indicar uma maior reestruturação da estrutura grafítica nos materiais reduzidos termicamente do que nos materiais reduzidos quimicamente ^[39, 45]. No método A esta constatação é mais difícil de ser observada.

4.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos materiais obtidos pelos 4 métodos foi avaliado por análise termogravimétrica. A Figura 58 apresenta as curvas de termogravimetria para os materiais obtidos pelo método A e para a grafita.

Figura 58 – Curvas obtidas por Termogravimetria para a grafita e para os materiais obtidos pelo método A.

As curvas de termogravimetria para os materiais obtidos pelo método B são apresentadas na Figura 59, junto à curva da grafita.

Figura 59 - Curva obtida por TGA para a grafita e para os materiais obtidos pelo método B.

As Figuras 60 e 61 apresentam as curvas obtidas por TGA para os materiais obtidos pelos métodos C e D, respectivamente, junto à curva da grafita.

Figura 60 - Curva obtidas por TGA para a grafita e os materiais obtidos pelo método C.

Figura 61 - Curva obtidas por TGA para a grafita e os materiais obtidos pelo método D.

Como esperado, a grafita é termicamente estável, em consequência da alta estabilidade estrutural. Apresenta temperatura de início da degradação da estrutura grafítica em torno de 600 °C. Em contra partida, os GOs são termicamente instáveis.

Analisando as curvas de todos os óxidos obtidos (GOHA, GOHB, GOHC e GOHD), é possível notar uma similaridade entre eles. Todos apresentam uma pequena perda de massa até a temperatura de 100 °C, correspondente à água absorvida pelo material. Uma nova queda mais acentuada é observada em torno de 250-300 °C, referente à eliminação dos grupos oxigenados (identificados por análises de FTIR anteriormente apresentadas). Por fim, todas as amostras apresentam uma gradativa perda de massa até a temperatura de 1000 °C, atribuída ao processo de degradação da estrutura grafítica ^[77]. A Tabela 15 apresenta a perda de massa percentual referente a cada evento térmico.

Tabela 15 - Perda de massa percentual dos GOs durante a análise de TGA.

	GOHA	GOHB	GOHC	GOHD
Água absorvida	10%	14%	12%	12%
Grupos funcionais	14%	34%	23%	29%
Degradação grafítica	35%	19%	34%	32%
Massa residual	41%	33%	31%	27%

Como já descrito anteriormente, pode-se novamente observar que o GOHA apresenta menor quantidade de grupos oxigenados, quando comparado aos óxidos obtidos pelos métodos B, C e D.

Com relação aos GORs, pode-se notar que todos apresentam maior estabilidade térmica, quando comparados aos seus respectivos óxidos, por já possuírem menor quantidade de oxigênio. É possível notar também, que todos os GORs apresentam menor perda percentual de água absorvida (até 100 °C), devido ao caráter hidrofóbico de sua estrutura ^[59].

Nas curvas dos materiais reduzidos, pode-se notar de maneira bastante sutil, uma perda de massa (até cerca de 300 °C) referente à remoção dos grupos oxigenados residuais e, após esta temperatura, o início da degradação da estrutura grafítica. Nota-se que todos os materiais RT (por tratamento térmico ou choque térmico) apresentaram maiores valores de temperatura de início de degradação

grafítica, quando comparados aos seus óxidos RQ. Isto pode ser explicado pelo fato da redução com NaBH_4 ser menos efetiva na reestruturação das ligações sp^2 das folhas de GO, quando comparada à redução térmica [39, 45, 47]. As análises de FTIR corroboram com estes resultados, pois os espectros dos GOs reduzidos termicamente, a temperatura de 550 °C e 700 °C apresentaram bandas mais intensas em cerca de 1600 cm^{-1} (correspondentes à reestruturação da estrutura grafítica), quando comparados aos GOs reduzidos quimicamente.

As curvas referentes aos materiais RT1000 indicam que os mesmos são termicamente estáveis, uma vez que durante o tratamento térmico todos os óxidos já foram removidos e a estrutura grafítica já foi degradada. Comparando os tratamentos térmicos, os materiais reduzidos a 700 °C (sem choque térmico) também se mostraram com boa estabilidade térmica, considerável remoção dos grupos oxigenados e reestruturação parcial da estrutura grafítica.

4.1.5. Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que pode ser empregada para avaliar se os tratamentos químicos e térmicos preservam a estrutura das lamelas da grafita, do GO e do grafeno quimicamente modificado [33].

A Figura 62 apresenta as curvas de DRX para os materiais obtidos pelo método A. As curvas de DRX dos materiais obtidos pelo método B foram divididas nas Figuras 63 e 64. As Figuras 65 e 66 apresentam as curvas de DRX para os materiais obtidos pelos métodos C e D, respectivamente. A curva de DRX da grafita é apresentada junto às curvas de DRX de todos os métodos. E a Tabela 16 apresenta os resultados quantitativos das distâncias interlamelares da grafita e dos materiais oxidados pelos métodos A, B, C e D.

Figura 62 - Curvas de DRX da grafita e dos materiais obtidos pelo método A. **Figura 63** - Curvas de DRX da grafita e dos materiais obtidos pelo método B.

Figura 64 - Curvas de DRX dos materiais obtidos pelo método B. **Figura 65** - Curvas de DRX da grafita e dos materiais obtidos pelo método C.

Figura 66 - Curvas de DRX da grafita e dos materiais obtidos pelo método D. **Tabela 16** - Distância interlamelar da grafita e dos óxidos obtidos pelos métodos A, B, C e D.

	Grafita	GOHA	GOHB	GOHC	GOHD
2θ (°)	26,2	16,68	10,87	10,76	10,12
$d_{(002)}$ (Å)	3,40	5,32	8,11	8,20	8,76

Ao analisar a curva da grafita, observa-se o pico característico em $26,2^\circ$ correspondente ao plano basal (002) que se refere ao distanciamento interlamelar da estrutura gráfica [39, 45]. Analisando-se as curvas dos materiais GOHA, GOHB, GOHC e GOHD, é possível notar um deslocamento deste pico para a esquerda, indicando um aumento do espaçamento das lamelas da grafita, em consequência do tratamento ácido para a síntese de GO. Como elucidado na Tabela 16, a distância interlamelar do GOHA é bastante inferior quando comparada as distâncias interlamelares do GOHB, GOHC e GOHD, sendo mais um indicativo da menor oxidação do material obtido pelo método A.

As curvas do GOHA, GOHC e GOHD apresentam um pico de baixa intensidade próximo a 26° correspondente a uma parcela da grafita que não oxidou durante o tratamento ácido [39]. A oxidação completa da grafita é um pré-requisito fundamental para que a exfoliação das lamelas aconteça durante os processos de redução [69]. Já na curva do GOHB é possível observar que não há grafita não

oxidada residual no material. A banda do plano basal (002), mais larga nas curvas do GOHC, quando comparada às curvas dos GOHA, GOHB e GOHD pode indicar uma oxidação mais desuniforme.

Analisando as curvas dos materiais reduzidos, é possível observar o reaparecimento da reflexão em valores próximos a 26° , porém mais alargada e com menores intensidades. Sugere-se que isto ocorra devido ao empilhamento altamente defeituoso das lamelas de grafeno quimicamente modificado ^[39, 69]. Isto significa que ainda existem partículas de óxido de grafeno reduzido agregadas, não ocorrendo a total esfoliação das lamelas ^[33]. Os difratogramas dos materiais reduzidos quimicamente apresentaram bandas mais largas quando comparadas as bandas dos materiais tratados termicamente, o que indica uma distribuição de espaçamento interlamelar maior, podendo ser mais fácil a sua esfoliação e distribuição uniforme na preparação de compósitos poliméricos, quando comparado aos óxidos reduzidos termicamente ^[47].

Frente a todas as caracterizações apresentadas até o momento, os materiais obtidos pelo método D foram considerados os mais indicados para a síntese dos compósitos, uma vez que apresentaram propriedades estruturais e rendimento superiores aos obtidos pelos métodos A e C e oxidação semelhante ao GO comercial (método B).

4.2. Caracterização dos compósitos

4.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 67 são apresentados os gráficos obtidos por análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PMMAc puro e dos compósitos de PMMAc com grafita, GOHDRQ e GORDCT700, com 0,5 % em massa de carga.

Figura 67- Curvas de DSC para o PMMAc puro e os compósitos contendo 0,5 % em massa de grafita, GOHDRQ e GORDCT700.

Com análise das curvas foram determinadas as temperatura de transição vítrea (T_g). As temperaturas médias desta transição são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Temperatura de transição vítrea dos materiais processados.

	Temperatura média de T_g (°C)
PMMAc puro	99,87
PMMAc + 0,5 % m/m de grafita	102,37
PMMAc + 0,5 % m/m de GOHDRQ	101,10
PMMAc + 0,5 % m/m de GOHDCT700	99,85

É possível observar que as adições da grafita e do óxido reduzido quimicamente ao PMMAc geraram um pequeno aumento no valor da T_g . Isto pode significar que estas partículas dificultaram mais a mobilidade das cadeias poliméricas, quando comparadas às partículas de GOHDCT700, sugerindo que a grafita e o GOHDRQ possuem partículas de maior tamanho/ mais aglomeradas, o que será confirmado nas caracterizações que ainda serão apresentadas neste trabalho.

4.2.2. Ensaio de resistência à tração

As Figuras 68, 69, 70 e 71 apresentam, respectivamente, as curvas de tensão-deformação de todos os corpos de prova dos materiais processados: PMMAc puro, PMMAc e 0,5 % m/m de grafita, PMMAc e 0,5% m/m de GOHDRQ e PMMAc e 0,5 % m/m de GOHDCT700.

Figura 68 - Curva tensão-deformação do PMMAc puro processado.

Figura 69 - Curva tensão-deformação do PMMAc + 0,5% m/m de grafita.

Figura 70 - Curva tensão-deformação do PMMAc + 0,5% m/m de GOHDRQ.

Figura 71 - Curva tensão-deformação do PMMAc + 0,5% m/m de GOHDCT700.

O PMMAc puro e os compósitos processados apresentaram curvas tensão-deformação típicas de materiais termoplásticos, que é semelhante ao comportamento apresentado por muitos materiais metálicos: a deformação inicial é elástica, seguida por uma região de escoamento, onde as cadeias poliméricas deslizam umas sobre as outras, e por fim, a região de deformação plástica ou permanente [5, 78]. As figuras 72, 73 e 74 apresentam a comparação do Módulo de

Young (ou Módulo de Elasticidade E), a Resistência à tração na ruptura e o alongamento na ruptura dos 4 materiais processados.

Figura 72 - Módulo de Elasticidade dos 4 materiais processados.

Figura 73 - Resistência à tração na ruptura dos 4 materiais processados.

Figura 74 - Alongamento na ruptura dos 4 materiais processados.

Era esperado que a adição das cargas (grafita e GOR) à matriz de PMMAc acarretasse em uma melhora das propriedades mecânicas ^[5, 79, 80], porém isto não foi totalmente observado. A adição da grafita aumentou o Módulo de Elasticidade e a resistência à tração, pois a matriz transfere parte da tensão recebida às partículas, que suportam parte desta tensão. Além disso, as partículas dispersas restringem os movimentos das cadeias poliméricas (ancoramento mecânico), sendo necessário maiores tensões para conseguir deformar o material ^[5, 81].

Já a adição do GOHDRQ e do GOHDCT700 gerou o efeito contrário ao observado no compósito com grafita. Isso pode ser em consequência da adesão inadequada na interface carga/ matriz. Essa interação depende de dois fatores: grau de contato das superfícies e das forças coesivas entre as fases ^[81]. Ou seja, carga mal dispersa e/ou incompatível com a matriz. É preciso investir mais estudos na compatibilização do GOR com a matriz de PMMAc. Outra razão para a redução em propriedades mecânicas dos compósitos pode ser devido ao fato das cargas poderem atuar como pontos de concentração de tensão, gerando uma fratura prematura do compósito ^[82]. Outra explicação para este comportamento foi feito por Chen ^[83] que propôs que a redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido à presença das cargas dificulta a dissipação da energia mecânica aplicada e consequentemente, reduz os valores das propriedades mecânicas da fase matriz.

4.2.3. Ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe

Os resultados dos ensaios de impacto podem ser verificados na Figura 75.

Figura 75 - Resistência ao impacto Izod com entalhe dos 4 materiais processados.

Todos os compósitos apresentaram menor resistência ao impacto quando comparados ao polímero puro. Isto pode ser justificado pelos mesmos motivos da diminuição da resistência à tração dos compósitos de PMMAc com GOR. Cargas mal dispersas, formando aglomerados, enrijecem localmente e fragilizam o material [84] e a fraca afinidade carga-matriz [83]. Outra hipótese seria que a carga inibe os mecanismos de tenacificação da fase borrachosa da matriz de PMMAc, tornando-a mais frágil [85].

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar qualitativamente a dispersão das cargas na matriz polimérica. A Figura 76 apresenta as micrografias da superfície do PMMAc puro processado e dos compósitos de PMMAc com grafita, com GOHDRQ e com GOHDCT700.

Figura 76 - Micrografias do a) PMMAc puro, b) PMMAc com grafita, c) PMMAc com GOHDRQ e d) PMMAc com GOHDCT700.

Através das micrografias é possível observar a presença de aglomerados nos compósitos, como foi sugerido na análise dos resultados dos ensaios mecânicos. Vale ressaltar que o GO reduzido quimicamente apresentou grandes aglomerados, quando comparado aos aglomerados da grafita ou do GO reduzido por choque térmico, como mostrado na Figura 21, na qual os aglomerados do GORQ podem ser vistos a olho nu. Estas micrografias demonstram que o processamento dos compósitos não foi suficiente para a total esfoliação das lamelas do grafeno quimicamente modificado ^[47]. Também é possível sugerir, analisando a micrografia do compósito PMMAc + GOHDRQ, a fraca afinidade da carga com a matriz polimérica.

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O nível de esfoliação dos óxidos de grafeno quimicamente modificados presentes nos compósitos processados neste trabalho foi avaliado através de imagens de MET. A Figura 77 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão dos compósitos de PMMAc com grafita, com GOHDRQ e com GOHDCT700.

Figura 77 - Micrografias eletrônicas de transmissão dos compósitos de PMMAc com a) grafita, b) GOHDRQ e c) GOHDCT700.

Ao analisar a micrografia do compósito com grafita nota-se que esta carga apresenta um número maior de camadas empacotadas, uma vez que estas

partículas apresentam-se com coloração mais escura nas imagens. Ao observar a micrografia do compósito de PMMAc com óxido reduzido quimicamente, verifica-se que as partículas apresentam-se com coloração mais translúcida, o que sugere uma menor quantidade de lamelas empilhadas, apresentando inclusive algumas partículas bastante esfoliadas. Por fim, o compósito de PMMAc com óxido reduzido via choque térmico mostra-se com partículas de menores tamanhos e também com menores quantidades de camadas empilhadas. Mais uma vez os resultados indicam que a esfoliação foi incompleta em ambos os compósitos.

5. Conclusões

Os resultados obtidos indicam que os três métodos de obtenção de GO foram eficientes, uma vez que apresentaram propriedades semelhantes às previstas em literatura e ao material de referência. A maior diferença entre os mesmos foi o grau de oxidação. O grau de oxidação irá influenciar diretamente na etapa de remoção dos grupos oxigenados e na etapa de esfoliação das lamelas da grafita. Em relação às condições de processo, a diálise pode ser aplicada com segurança, em substituição à filtração, para a neutralização da suspensão de GO. Ao final do processo de oxidação, não há diferença significativa entre os pós secos em estufa ou liofilizados. Em relação à etapa de oxidação, para dobrar a quantidade de óxido produzido não basta apenas duplicar as quantidades de reagentes utilizados, pois o material obtido pelo método A (rota de síntese dobrada) apresentou propriedades inferiores ao material obtido pelo método C (rota de síntese padrão), como por exemplo, menor grau de oxidação, menor espaçamento entre as lamelas, etc.

Com relação aos tratamentos de redução, a redução química e o tratamento de choque térmico a 700 °C mostraram-se eficientes na obtenção de grafeno quimicamente modificado, com baixa quantidade de grupos oxigenados residuais, boa esfoliação e rendimento satisfatório. Os materiais reduzidos quimicamente apresentaram menor quantidade de grupos oxigenados do que os reduzidos termicamente. Por outro lado, os reduzidos termicamente apresentaram maior reestruturação da estrutura grafitica e maior esfoliação das lamelas.

Por fim, dentre os tratamentos térmicos, o tratamento a temperatura de 1000 °C pode ser o mais eficiente na remoção de grupos oxigenados presentes na estrutura do GO. Entretanto, a estrutura cristalina do GOR apresenta maior quantidade de defeitos e o rendimento do processo é extremamente baixo, o que impossibilita seu uso em larga escala.

Não foi possível observar grandes diferenças entre a redução térmica e o choque térmico. Para cada GO sintetizado será necessário uma intensa investigação de quais são os parâmetros mais adequados de processo (tempo de redução, temperatura e taxa de aquecimento), que garantam remoção dos grupos oxigenados, associado a alto rendimento e esfoliação das lamelas da grafita.

Quanto aos compósitos processados, foi possível observar que as cargas não estavam uniformemente dispersas na matriz polimérica e que os métodos utilizados

para o preparo dos óxidos de grafeno e para sua adição na fase polimérica não foram eficientes para obtenção de um compósito na qual a morfologia apresenta predominância de lamelas esfoliadas. Sugere-se para trabalhos futuros a realização de novos estudos sobre os métodos de processamento dos compósitos e uma avaliação mais sistemática sobre a síntese dos óxidos.

6. Referências Bibliográficas

1. SANTOS. M. A. et. al. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, n. 3, p. 126-134, 2001.
2. MAIA. D. J. et. al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
3. KIM. H. ABDALA. A. A. e MACOSKO. C. W. Graphene/ Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, vol. 43, n. 16, p. 6515-6530, 2010.
4. ZARBIN. A. J. G. e OLIVEIRA. M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *quo vadis?* **Química Nova**, vol. 36, n. 10, 1533-1539, 2013.
5. CALLISTER, William. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2007. 705 p.
6. SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6ª edição. Editora: Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2008.
7. REZENDE. S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2ª edição. Editora: Livraria da Física, São Paulo, 2004.
8. ANUSAVICE. K. J. **Phillips materiais dentários**. 12ª edição. Editora: Elsevier, Rio de Janeiro, 2013.
9. The American Ceramic Society. Disponível em: <<http://ceramics.org/>>. Acesso em: 10 out. 2015.
10. The American Ceramic Society. Disponível em: <<http://ceramics.org/>>. Acesso em: 10 out. 2015.
11. The American Ceramic Society. Disponível em: <<http://ceramics.org/>>. Acesso em: 10 out. 2015.
12. OPPENHEIM. I. F. C. **Materiais Compósitos**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013. Aulas para disciplina de graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PMT-2100 – Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia.
13. SILVA, A. L. N. et al. Aplicação de um planejamento fatorial para a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de escoamento de compósitos à base de PEAD e CaCO₃. **Revista Matéria**, v.18, n. 3, pp. 1382-1394, 2013.
14. LEITÃO. E. S. **Caracterização mecânica de compósitos poliméricos bobinados em diversas orientações do reforço**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo,

São Paulo, 2007.

15. CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 3ª edição. Editora: Springer, New York, 2012.
16. CAVALCANTI, W. S. **Compósitos poliéster/ tecidos tramados vegetal-vidro: caracterização mecânica e simulação da sorção de água**. 2006. 141 p. Tese (Doutorado) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.
17. CUNHA. J. A. P. REZENDE. M. C. e COSTA. M. L. Influência de Diferentes Condições Higrotérmicas na Resistência à Tração de Compósitos de Fibra de Carbono/ Epóxi Modificada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n. 3, p. 193-201, 2006.
18. SPINACÉ. M. A. S. et. al. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal x curauá. **Polímeros**, vol. 21, n. 3, p. 168-174, 2011.
19. SILVA. R. V. et. al. Desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 154-161, 2008.
20. PESSAN. L. A. SOUZA. M. A. S. e RODOLFO Jr. A. Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/ argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n. 4, p. 257-262, 2006.
21. CAMARGO. P. H. C. SATYANARAYANA, K. G. e WYPYCH. F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.
22. COELHO. M. J. **Nanocompósitos de epóxi reforçados com nanopartículas de óxido de alumínio (alfa alumina) ou óxido de titânio (titânia)**. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2011.
23. BOTAN. R. et. al. Preparação e avaliação de nanocompósitos de poliestireno - hidróxido duplo lamelar HDL de ZnAl – organofuncionalizado com laurato/ palmitato. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 117-124, 2015.
24. MALLMANN. E. J. J. et. al. Antifungal activity of silver nanoparticles obtained by green synthesis. **Rev. Inst. Med. Trop. Sao Paulo**, v. 57, n. 2, p. 165-167, 2015.
25. ALVES. T. S. et. al. Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polipropileno/ argila organofílica. **Polímeros**, vol. 24, n. 3, p. 307-313, 2014.
26. ARAUJO. M. B. C. **Sobre a polimerização do metacrilato de para-metoxifenila**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

27. MEDEIROS. A. M. **Desenvolvimento de nanocompósitos de Poli(metacrilato de metila)/ argila processados por mistura no estado fundido**. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
28. SILVA. E. S. **Processamento e caracterização de compositos Poli(metacrilato de metila)/ sílica (PMMA/ SiO₂)**. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
29. BICALHO. F. S. **Propriedades físicas do poliestireno e do Poli(metacrilato de metila) modificados com óleo de buriti (mauritia flexuosa)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.
30. Peter Morgan. Carbon fibers and their composites. 1ª edição. Editora: Taylor & Francis. 2005.
31. SILVA. G. F. B. L. E. Carbono e Nanotecnologia. **Metalurgia & Materiais**, v. 67, p. 309-315, 2011.
32. JORDANA. F. H. **Geração de redes contínuas aleatórias de carbono por Simulated Annealing**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
33. FIM, F. D. C. **Síntese e Propriedades de Nanocompositos de Polietileno / Nanolâminas de Grafeno Obtido através de Polimerização in Situ**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
34. FIM. F. C. et. al. Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/ Nanotubos de Carbono e Polietileno/ Nanolâminas de Grafeno Obtidos por Polimerização *In Situ*. **Polímeros**, vol. 24, n. 3, p. 373-380, 2014.
35. SAMPAIO. J. A. BRAGA. P. F. A. e DUTRA. A. J. B. **Grafita**. Comunicação Técnica elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: Usos e especificações. Centro de Tecnologia Mineral , Rio de Janeiro, 2008.
36. 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.
37. HUMMERS, W. S. e OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. v. 208, n. 1937, p. 1937, 1957.
38. DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–40, 2010.
39. DOMINGUES, S. H. **Filmes Finos, Transparentes e Condutores baseados**

- em Grafeno.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
40. DÉKÁNY. I. KRÜGER-GRASSER. R. e WEISS. A. Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures. **Colloid & Polymer Science**, v. 276, n. 7, p. 570-576, 1998.
 41. 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, 2013.
 42. YANG. H. et. al. Simple Synthesis of Graphene Oxide Using Ultrasonic Cleaner from Expanded Graphite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 17878-17883, 2014.
 43. 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, 2012.
 44. 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. 1-5, 2009.
 45. 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, 2014.
 46. JI. Z. et. al. Reduced graphene oxide/nickel nanocomposites: facile synthesis, magnetic and catalytic properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 3471-3477, 2012.
 47. NOGUEIRA. H. P. **Compósitos baseados em grafite/ grafite reconstituído e elastômero SBS.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
 48. LOU. Y. et. al. A facile way prepare ceramic supported graphene oxide composite membrane via silane-graft modification. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 631-637, 2014.
 49. LIU. Z. et. al. Synthesis of platinum/ graphene composites by a polyol method: The role of graphite oxide precursor surface chemistry. **Carbon**, p. 93-101, 2015.
 50. 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, 2006.
 51. ISOLANI. P. C. et. al. Synthesis and characterization of CeO₂ – graphene composite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2010.

52. BAN, F. Y. et al. Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance. v. 7, p. 4345–4351, 2012.
53. MARCANO, D. C. et. al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.
54. 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, 2012.
55. SILVA, D. D. Produção de grafeno a partir do óxido de grafite e sua aplicação em nanocompósitos de matriz epoxídica. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2011.
56. ZHAN, D. et al. Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide. **Carbon**, v. 49, n. 4, p. 1362–1366, 2011.
57. VALIM, F. C. F. **Comportamento reológico de compósitos reforçados com óxido de grafite em matriz de poli(metacrilato de metila)**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
58. BOURLINOS, A. B. et. al. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. **Langmuir**, vol. 19, n. 15, p. 6050-6055, 2003.
59. STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.
60. SI, Y. e SAMULSKI, E. T. Synthesis of water soluble graphene. **Nano letters**, v. 8, n. 6, p. 1679–82, 2008.
61. VERDEJO, R. et. al. Graphene filled polymer nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 3301–3310, 2011.
62. 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.
63. CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. Universidade de São Paulo - Escola Politécnica - [S.l.]. 2007.
64. LOBO, A. O. et. al. Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, 98-103, 2005.
65. PEPONI, L. et. al. Processing of nanostructured polymers and advanced

- polymeric based nanocomposites. **Materials Science and Engineering R**, v. 85, p. 1-46, 2014.
66. FERRARI. A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, p. 47-57, 2007.
 67. TIWARI, A. **Innovative graphene technologies: Developments and Characterisation**. Volume 1. Editora: Smithers Rapra, Shrewsbury, 2013.
 68. KUDIN. K. N. et. al. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. **Nano Lett**, v. 8, n. 1, p. 36-41, 2008.
 69. SMANIOTTO. A. **Obtenção, caracterização e funcionalização seletiva de óxido de grafeno com espécies sulfuradas e fragmentos orgânicos**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
 70. DEDAVID. B. A. GOMES. C. I. e MACHADO. G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras**. Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 25 mai. 2015.
 71. HAACK. M. S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
 72. 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, 2010.
 73. MAHMOUDI. E. et. al. Novel nanohybrid polysulfone membrane embedded with silver nanoparticles on graphene oxide nanoplates. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 1-10, 2015.
 74. LORYUENYONG. V. et. al. Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1-5, 2013.
 75. 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.
 76. FONSECA. A. F. ZHANG. H. e CHO. K. Formation energy of graphene oxide structures: A molecular dynamics study on distortion and thermal effects. **Carbon**, p. 365-374, 2015.
 77. WOJTONISZAK. M. et. al. Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of

- graphene oxide and reduced graphene oxide. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 89, p. 79-85, 2012.
78. PINTO. R. J. F. **Injeção e Caracterização do Comportamento Mecânico de Polímeros Termoplásticos**: influência da pressão de injeção. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Coimbra, 2012.
 79. MATOS. C. F. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno** síntese, caracterização e propriedades. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
 80. CARVALHO. M. G. ÁVILA. A. F. e VAN PETTEN. A. M. V. N. **Utilização de nanofolhas de grafeno para melhoria do desempenho mecânico e da estabilidade térmica de compósitos fibrosos**. Campina Grande: VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2010.
 81. BRANDÃO. A. T. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibra de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado) – Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2015.
 82. SEGATELLI. M. G. et. al. Compósitos de polipropileno e fibras curtas de sílica. **Semina: Ciências exatas e tecnológicas**, v. 33, n. 1, p. 95-102, 2012.
 83. SHE. Y. CHEN. G. e WU. D. Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite. **Polym Int**, v. 56, p. 679-685, 2007.
 84. KLEINSCHMIDT. A. C. et. al. **Influência do líquido iônico BMI.NTF₂ no nanocompósito de matriz epoxídica reforçado com nanoplaquetas de óxido de grafeno (NPOG)**. Florianópolis: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12º CBPol), 2013.
 85. RAZZINO. C. A. VIANNA. W. L. e CORREA. C. A. Efeitos do Tipo de Poliestireno de Alto Impacto nas Propriedades de Compósitos Termoplásticos com Farinha de Resíduo de Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 339-348, 2004.