LUCAS NARCIZO DE MOURA

**Estudo de um método simples para produção de
nanocompósitos de grafeno multicamadas no poliestireno-
bloco-polibutadieno-*bloco*-poliestireno**

São Paulo

2019

LUCAS NARCIZO DE MOURA

**Estudo de um método simples para produção de
nanocompósitos de grafeno multicamadas no poliestireno-
bloco-polibutadieno-*bloco*-poliestireno**

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:

Ticiane Sanches Valera

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Moura, Lucas Narcizo de

Estudo de um método simples para produção de nanocompósitos de grafeno multicamadas no poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno / L. N. Moura -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
74 p.

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

1.Grafeno 2.Nanocompósitos 3.Copolímeros em bloco 4.SBS
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dra. Ticiane Sanches Valera, pela orientação e pelos ensinamentos dentro e fora de aula desde a graduação até o mestrado.

À banca examinadora da qualificação, formada pela Prof.^a Dra. Esperidiana Augusto Barreto de Moura e pela Prof.^a Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza, pela grande contribuição com questionamentos e sugestões durante a qualificação e por terem aberto seus laboratórios para ajudar nesse trabalho.

À banca examinadora da defesa, formada pelo Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva e, novamente, pela Prof.^a Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza, pela contribuição com sugestões para a revisão final desse trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) e a todos os seus funcionários que durante a graduação e pós-graduação proporcionaram excelentes condições para meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros, pelo auxílio durante todo o trabalho com discussão, dicas, realizações de ensaios e processamento.

Às empresas Kraton Polymers e Nacional de Grafite, pela doação de materiais utilizados nesse trabalho.

Às instituições de ensino e pesquisa IPEN, IPT, faculdade de medicina da USP, pelo auxílio no processamento e nos ensaios.

Ao laboratório Flexlab pela realização dos ensaios mecânicos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À minha família, esposa e amigos pela paciência, amor, incentivo aos estudos e apoio em todos os momentos da minha vida.

RESUMO

MOURA, Lucas Narcizo de. **Estudo de um método simples para produção de nanocompósitos de grafeno multicamadas no poliestireno-*bloco*-polibutadieno-*bloco*-poliestireno**. 2019. 74f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

Nessa dissertação, o grafeno multicamadas (GMC) foi obtido por meio de sonicação direta em N-metil-2-pirrolidona (NMP), utilizando ultrassom de ponteira, na presença de poliestireno-*bloco*-polibutadieno-*bloco*-poliestireno (SBS). O nanocompósito de SBS com 12,4% em massa de GMC foi produzido por co-coagulação e posteriormente processado termicamente em extrusora dupla rosca com mais SBS, formando nanocompósitos com 0,5% e 1,0% em massa de GMC. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram a presença de grafeno e GMC dispersos na matriz polimérica. Os resultados obtidos por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) indicaram uma possível interação entre o grafeno e os blocos de poliestireno, o que pode ter auxiliado no processo de esfoliação. A análise termogravimétrica (TG) demonstrou que o processo tem rendimento compatível com outros processos de obtenção do grafeno. Os ensaios de tração e de dureza mostraram que o GMC pode ter efeito reforçante no nanocompósito. O processo com poucas etapas e com uso de poucos reagentes, desenvolvido nesse trabalho, mostrou-se uma alternativa promissora para produção de nanocompósitos de grafeno em grande escala.

Palavras-chave: Poliestireno-*bloco*-polibutadieno-*bloco*-poliestireno (SBS). Grafeno Multicamadas (GMC). Nanocompósitos. Elastômeros Termoplásticos

ABSTRACT

MOURA, Lucas Narcizo de. **Study of a simple method to produce multilayer graphene nanocomposites with polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene**. 2019. 74f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

In this work multilayer graphene (MLG) was obtained through direct sonication of graphite in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) using probe sonicator in the presence of polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SBS). The nanocomposite of SBS with 12.4 wt% GMC was produced by co-coagulation and further thermally processed in a twin-screw extruder with more SBS to obtain nanocomposites with 0.5 wt% and 1.0 wt% GMC. Transmission Electronic Microscopy (TEM) and Scanning Electronic Microscopy (SEM) has shown individuals graphene layers and MLG well dispersed in the polymer matrix. The Infrared Spectra (FTIR) suggested a good interaction between graphene and the polystyrene (PS) blocks, which may have improved the exfoliation process. The thermogravimetric analysis (TGA) demonstrated a good efficiency in the process. Tensile and hardness tests indicate the reinforcement effect of MLG in the nanocomposite. The few steps process developed in this work using few reagents had been shown as a promising large-scale process to produce graphene nanocomposites.

Keywords: Polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SBS). Multilayer Graphene (MLG). Nanocomposites. Thermoplastic elastomers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Evolução e importância relativa entre os tipos de materiais.....	12
Figura 2 – Evolução do número de publicações científicas sobre grafeno e compósitos de grafeno de 2006 a 2018 – via SCOPUS.....	13
Figura 3 – Rotas <i>top-down</i> de obtenção do grafeno a partir da grafite	18
Figura 4 – Mecanismo de esfoliação da grafite por sonicação.....	20
Figura 5 – Modelo esquemático da microestrutura do copolímero SBS em bloco.....	23
Figura 6 – Representação esquemática da separação de fases na microestrutura do SBS para o arranjo lamelar (a) e esférico/cilíndrico (b)	24
Figura 7 – Diagrama com a morfologia das fases em copolímeros de SBS em função da fração volumétrica e parâmetro de solubilidade Flory–Huggins	25
Figura 8 – Modos de dispersão de partículas de grafeno numa matriz polimérica: empilhado (a), intercalado (b) e esfoliado (c).....	28
Figura 9 – Curvas de tensão-deformação de borracha natural pura e com 2, 3, 4, 5 phr de TEGO incorporado a) em solução no látex e b) sólido no cilindro.....	30
Figura 10 – Condutividade elétrica em função da fração volumétrica de grafeno em uma matriz de poliestireno	32
Figura 11 – Modelo esquemático de como as moléculas de gás permeiam em polímeros a) sem cargas e b) com cargas lamelares.....	33
Figura 12 – (a) Curvas de tensão-deformação de SBS e SBS com 0,5%, 1%, 3% e 5% (em massa) de CRG; (b) Gráfico do limite de resistência à tração em função do teor de CRG.....	37
Figura 13 – Comparação entre os espectros Raman de grafeno e grafite medido a 514nm (a) e com destaque para o formato das bandas 2D (b).....	39

Figura 14 – Bandas 2D de espectros Raman de grafeno com 1 a 4 camadas (a-d), grafite pirolítica altamente orientada (e) e grafite turbostrática (f)	40
Figura 15 – Fluxograma do processo de produção do nanocompósitos a base de GMC e SBS	42
Figura 16 – Sonicação da grafite dispersa em NMP. a) equipamento completo fechado e b) detalhe da ponteira imersa na dispersão que está dentro do banho de gelo	43
Figura 17 – Centrifugação da dispersão sonicada. a) centrífuga e b) tubo com a dispersão centrifugada	44
Figura 18 – Coagulação do nanocompósito SBS-GMC. a) recipiente com solução aquosa de ácido acético com os materiais coagulados após a pipetagem da dispersão. b) material coagulado coletado sendo retirado o excesso de líquido com filtro de papel. c) material coagulado aglomerado	45
Figura 19 – Extrusão do SBS-0,5%GMC. a) detalhe do filamento sendo extrudado, b) extrusora e c) filamentos enrolados	47
Figura 20 – Injeção do SBS e SBS-0,5%GMC. a) mini injetora e b) corpos de prova de SBS (b1) e SBS-0,5%GMC (b2)	48
Figura 21 – Ensaio de tração. a) máquina universal de ensaios, b) corpos de prova ensaiados de SBS e c) de SBS-0,5%GMC	49
Figura 22 – Mini injetora de rosca simples	50
Figura 23 – Máquina universal de ensaios realizando ensaio de tração com extensômetro	51
Figura 24 – Durômetro para escala Shore A	51
Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura	52
Figura 26 – Curvas obtidas por FTIR para amostras de SBS coagulado, grafite pré-esfoliada e SBS-GMC	54
Figura 27 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de SBS-GMC dissolvido em tolueno	56

Figura 28 – Curvas de TG das amostras da grafite, grafite pré-esfoliada, SBS puro (em <i>pellet</i> e coagulado a partir de NMP) e do <i>masterbatch</i> de SBS e GMC	57
Figura 29 – Tabela esquemática das quantidades de entrada e saída do processo.....	58
Figura 30 – Espectroscopia Raman da grafite e do <i>masterbatch</i> de SBS e GMC (SBS-GMC) com a intensidade normalizada pelo pico da banda G	59
Figura 31 – Curvas de tensão-deformação de amostras produzidas pelo Método A.....	60
Figura 32 – Curvas de tensão-deformação de amostras produzidas pelo Método B.....	61
Figura 33 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 50.000x	65
Figura 34 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 24.000x	66
Figura 35 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 50.000x	67
Figura 36 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 200x	68
Figura 37 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 1.000x	69
Figura 38 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 4.000x	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras.....	53
Tabela 2 – Atribuições das bandas de absorção do SBS	55
Tabela 3 – Propriedades mecânicas em ensaio de tração de amostras produzidas pelo Método A.....	60
Tabela 4 – Propriedades mecânicas em ensaio de tração de amostras produzidas pelo Método B.....	62
Tabela 5 – Medidas de dureza Shore A	63
Tabela 6 – Resultados dos testes de hipótese para comparação de médias de dureza utilizando distribuição t- <i>Student</i> com graus de liberdade.....	63

LISTA DE SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
ANOVA	Análise de variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
CQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
CRG	Grafeno Quimicamente Reduzido
CVD	Deposição Química de Vapor
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EMI	Blindagem Eletromagnética
EVOH	Poli(etileno-co-álcool vinílico)
FTIR	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
GMC	Grafeno multicamadas
GO	Óxido de Grafeno
GPC	Grafeno de poucas Camadas
HOPG	Grafite pirolítica altamente orientada
IIR	Borracha Butílica
IPA	Álcool isopropílico
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LAQ	Laboratório de Análises Químicas
LAREX	Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa
LME	Laboratório de Microeletrônica
LTT	Laboratório de Tecnologia Têxtil
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NR	Borracha Natural
PB	Polibutadieno
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PS	Poliestireno
PSI	Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos
SBS	Poliestireno- <i>bloco</i> -polibutadieno- <i>bloco</i> -poliestireno
TEGO	Óxido de grafeno termicamente expandido
TG	Termogravimetria
TRG	Grafeno termicamente reduzido
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	GRAFENO	16
3.1.1	Métodos para produção do grafeno.....	17
3.2	COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SBS)	22
3.3	NANOCOMPÓSITOS	25
3.3.1	Nanocompósitos de grafeno	26
3.3.2	Nanocompósitos de SBS com grafeno.....	35
3.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	37
3.4.1	Espectroscopia Raman da grafite e do grafeno.....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1	MATERIAIS	41
4.2	MÉTODOS.....	41
4.2.1	Produção do <i>masterbatch</i> de SBS-GMC.....	43
4.2.2	Produção do nanocompósito	46
4.2.3	Nomenclatura de amostras	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	FTIR.....	54
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	55
5.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	56
5.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	58
5.5	ENSAIO DE TRAÇÃO	59

5.5.1	Corpos de prova produzidos pelo Método A	59
5.5.2	Corpos de prova produzidos pelo Método B	61
5.6	DUREZA	63
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	64
6	CONCLUSÕES	71
7	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos estão, cada vez mais, no cotidiano das pessoas substituindo os materiais cerâmicos e metálicos em diversas aplicações. Como está ilustrado na Figura 1, os metais vêm perdendo espaço para os materiais poliméricos e compósitos nos últimos 50 anos. Isso está ocorrendo devido a algumas características marcantes dos polímeros como a baixa densidade e o baixo custo envolvidos na produção de peças e componentes quando comparados a outros materiais. Porém, quando comparado aos metais e às cerâmicas, em geral, os materiais poliméricos apresentam baixo desempenho em propriedades como:

- Baixa resistência mecânica;
- Baixa resistência ao calor, aos raios UV e a intempéries;
- Baixa condutividade elétrica e térmica;
- Alta permeabilidade à gases.

Fonte: Adaptado de (1).

Com o avanço da ciência e tecnologia, atualmente se consegue obter materiais poliméricos com maiores desempenhos, mas, para isso, os custos de matéria-prima e de processo de produção geralmente são elevados e a tecnologia

envolvida nesse processo inviabiliza a produção em grande escala. Além disso, o investimento necessário para o desenvolvimento de novos polímeros é muito alto.

Uma alternativa é a incorporação de cargas nas matrizes poliméricas, formando compósitos. O material obtido pode ter características intermediárias entre as de cada fase que o constitui. Porém, para se ter um melhor sinergismo de propriedades, além de haver uma maior afinidade físico-química na interface entre a matriz e a carga, as cargas devem estar homoganeamente dispersas na matriz. Nesse caso, quanto menores forem as cargas adicionadas à matriz polimérica, maior será a superfície da interface e, portanto, maior será a interação entre a carga e a matriz.

Dessa perspectiva, os nanocompósitos vem ganhando espaço nas pesquisas e já estão sendo utilizados em algumas aplicações mais avançadas. Dentre às cargas com dimensões nanométricas, uma que vem sendo bastante estudada é o grafeno. Como se pode ver na Figura 2, o número de publicações científicas sobre o grafeno cresceu muito nos últimos anos, chegando, somente no ano de 2018, a 21.541 publicações com o termo “**graphene**” e 7.387 publicações com os termos “**graphene**” e “**composite**” contidos no título, resumo ou palavras-chave segundo bases de dados indexadas pelo SCOPUS.com.

Figura 2 – Evolução do número de publicações científicas sobre grafeno e compósitos de grafeno de 2006 a 2018 – via SCOPUS

Fonte: <https://www.scopus.com> acessado em 02/02/19.

O grande interesse no grafeno nos últimos anos se dá principalmente pelo fato desse material apresentar propriedades mecânicas e elétricas excepcionais. Uma folha isolada de grafeno além de possuir os maiores valores de módulo de elasticidade (cerca de 1 TPa) e resistência à tração (cerca de 130 GPa) já medidos, também apresenta elevada condutividade elétrica (cerca de 6.000 S/cm) (2).

Vale ressaltar que ainda há grandes barreiras tecnológicas e financeiras para que se consiga produzir nanocompósitos de grafeno em grande escala. Além da maioria dos processos de produção do grafeno terem baixa eficiência para se viabilizar uma produção em grande escala, depois de obtido há outro desafio que é incorporá-lo de maneira dispersa e homogênea em uma matriz polimérica para a fabricação de nanocompósitos.

Nesse contexto, no presente trabalho foi proposto o uso de novos materiais e uma nova metodologia, para otimizar e simplificar a obtenção de nanocompósitos de grafeno. Para obtenção de grafeno multicamadas (GMC) foi utilizado o método de esfoliação da grafite por sonicação de ponteira na presença do poliestireno-*b*/oco-polibutadieno-*b*/oco-poliestireno (SBS), ambos dissolvido no mesmo solvente. O material obtido foi co-coagulado e extrudado com adição de mais SBS ao sistema, a fim de se obter nanocompósitos de GMC em SBS. Estudou-se, então, a influência da carga no comportamento térmico e mecânico do SBS.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método simples para viabilizar a produção de nanocompósitos a base de grafeno em grande escala.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter o nanocompósito de grafeno multicamadas com partículas finas e bem dispersas na matriz de poliestireno-*bloco*-polibutadieno-*bloco*-poliestireno;
- Caracterizar o nanocompósito quanto à morfologia e às propriedades mecânicas e térmicas;
- Avaliar o efeito dos parâmetros do processo de obtenção do nanocompósito nas propriedades do material.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa revisão bibliográfica, buscou-se primeiramente explicar os conceitos relacionados a cada um dos constituintes do nanocompósito de grafeno, para então fazer uma revisão na literatura dos avanços científicos e tecnológicos dos nanocompósitos de grafeno de uma maneira mais geral, chegando até o caso mais específico dos nanocompósitos com a matriz de poliestireno-*bloco*-polibutadieno-*bloco*-poliestireno (SBS). Ao final, também foi adicionado um capítulo sobre a espectroscopia Raman, com um foco em análise de grafeno, pois servem de base para a discussão dos resultados do presente trabalho.

3.1 GRAFENO

O grafeno é uma das estruturas cristalinas alotrópicas do carbono. É formado por uma única camada de carbonos ligados por ligações covalentes da hibridização sp^2 , formando uma rede hexagonal. Tem estrutura cristalina mais estável que a estrutura do diamante e, devido às ligações fortemente direcionais, possui os maiores módulo de elasticidade e resistência à tração na ruptura já medidos (1 TPa e 130 GPa, respectivamente) (2, 3).

Como o carbono é tetravalente, um de seus elétrons não participa dessas 3 ligações covalentes sp^2 do tipo σ da rede hexagonal. Esse elétron é compartilhado com todos os demais átomos de carbono do grafeno formando uma nuvem eletrônica. Por causa disso, os elétrons têm facilidade de se mover na estrutura e assim o grafeno apresenta condutividade elétrica de 6000 S/cm e condutividade térmica de 5000 W.m⁻¹.K⁻¹ (2, 3).

Essa nuvem eletrônica é responsável por unir as camadas de grafeno por meio de interações intermoleculares. Apesar da intensidade dessa força intermolecular não ser alta comparada com outros tipos de força intermoleculares como ligações de hidrogênio e dipolo permanente, devido à alta área superficial do grafeno (valor teórico: 2630 m²/g), a obtenção de grafeno a partir da grafite torna-se um processo muito difícil (2, 4).

Apesar do grafeno ser originalmente um material formado por apenas uma camada de carbono, devido às diferentes denominações quanto ao processo utilizado, número de camadas e grupos funcionais presentes, hoje o termo

“grafeno” está sendo utilizado de uma maneira mais genérica para diversos tipos de partículas. Como se trata de um assunto relativamente novo, é normal que diferentes autores empreguem diferentes terminologias para falar sobre o mesmo tipo de grafeno. Com o intuito de mitigar esse problema terminológico, a revista científica *Carbon* lançou um editorial (5) a fim de estabelecer padrões a serem seguidos na denominação e classificação correta dos materiais da família do grafeno.

Devido às limitações encontradas nos diversos métodos de obtenção do grafeno (que serão explanados no capítulo 3.1.1, a seguir), o grafeno pode apresentar uma ou mais camadas empilhadas. Em relação ao número de camadas, segundo o editorial acima mencionado (5), devem ser classificados em: grafeno, grafeno bicamada, grafeno tricamada, grafeno de poucas camadas e grafeno multicamadas. O termo grafeno deve ser utilizado somente para descrever a folha com espessura de um átomo de carbono com arranjo hexagonal e ligados por ligações covalentes do tipo sp^2 que está livremente suspensa em um meio ou aderida a um substrato. Os termos bicamada e tricamada referem-se às mesmas condições anteriores, porém é formada por exatamente 2 ou 3 camadas empilhadas. Já os termos grafeno de poucas camadas (GPC) e grafeno multicamadas (GMC) referem-se aos casos nos quais há uma distribuição no número de camadas entre 2 e 5 para GPC e de 2 a 10 camadas para GMC (5).

3.1.1 Métodos para produção do grafeno

Os métodos de obtenção do grafeno podem ser divididos em 2 tipos: os que o obtêm por meio da manipulação de átomos de carbono (*bottom-up*) e os que utilizam de processos de transformação da grafite para obter o grafeno (*top-down*).

Dentre os métodos *bottom-up* estão a deposição química de vapor (CVD), descarga por arco, crescimento epitaxial em carbetto de silício (SiC), conversão química e “*unzipping*” (ou corte seletivo) de nanotubos de carbono. Com essas técnicas é possível se obter folhas extensas de grafeno, com baixo teor de defeitos na estrutura. Entretanto, atualmente não há processos *bottom-up* adequados para produção em grande escala, inviabilizando assim a produção de nanocompósitos de grafeno sintetizados por esses métodos (2).

Por causa disso, muitos estudos estão focados nos processos *top-down*, os quais, por utilizarem matérias-primas mais baratas e abundantes, permitem produzir grafeno em grande escala. Conforme mostrado na Figura 3, pode-se citar entre os processos *top-down* os métodos de microesfoliação por clivagem mecânica, por sonicação direta, por funcionalização eletroquímica e por dissolução superácida (2). Além desses processos, uma rota muito utilizada ultimamente é a oxidação da grafite, seguida de esfoliação e uma posterior redução (também mostrado na Figura 3).

Figura 3 – Rotas *top-down* de obtenção do grafeno a partir da grafite

Fonte: Adaptado de (2).

A oxidação da grafite aumenta o espaçamento entre as camadas de grafeno, permitindo assim uma maior facilidade para esfoliá-las. Além disso, os grupos funcionais formados durante a oxidação (hidroxila e epóxi) modificam a polaridade das partículas da grafite, melhorando a solubilidade em solventes polares, como por exemplo a água. Desse modo, o processo de esfoliação (geralmente por sonicação) é facilitado, e então, é possível produzir uma dispersão coloidal de óxido de grafeno (GO) com alta eficácia. Pela adição de agentes redutores na dispersão (redução química), é possível eliminar ou pelo menos reduzir a quantidade de oxigênio e hidrogênio formando o chamado grafeno quimicamente reduzido (CRG). Por meio de um tratamento térmico do

GO sólido (redução térmica), no qual se eleva rapidamente a temperatura em atmosfera inerte, também é possível produzir grafeno termicamente reduzido (TRG) ou óxido de grafeno termicamente expandido (TEGO).

Apesar dessa rota conseguir produzir grafeno com qualidades e eficiências adequadas para a produção de nanocompósitos, o processo depende de várias etapas e o controle de cada uma delas se torna complexo. Além disso, outro desafio é incorporar o grafeno particulado de modo homogêneo e disperso em uma matriz polimérica para produção de nanocompósito.

No presente trabalho, foi desenvolvida uma metodologia para obtenção do grafeno a partir de esfoliação direta da grafite por sonicação, na presença do polímero disperso em solvente. A principal vantagem deste método é que ao final do processo já se obtém um nanocompósito com alta concentração de grafeno homogeneamente disperso na matriz polimérica, que pode ser utilizado como um *masterbatch* para obtenção de nanocompósitos com concentrações menores.

3.1.1.1 Sonicação direta

A sonicação direta consiste em dispersar a grafite em um meio líquido e aplicar, nesse meio, ondas de ultrassom a fim de esfoliá-la, formando o grafeno disperso. Como esquematizado na Figura 4, o ultrassom gera bolhas no líquido que, ao atingirem certa frequência vibracional, colapsam (implodem) formando micro jatos de líquido e ondas mecânicas que se deslocam em alta velocidade. Com isso, forças normais e cisalhantes promovem a esfoliação e a fragmentação da partícula. A esfoliação é desejável, pois forma partículas mais finas em espessura e, portanto, com maior área específica (área superficial por unidade de volume). Já a fragmentação deve ser evitada, pois reduz a área específica das partículas e aumenta a quantidade de defeitos de borda (6).

Como durante o processo formam-se partículas com diferentes tamanhos e formatos, faz-se necessário um processo de separação por tamanho de partícula. Por isso, após a sonicação, geralmente é feita uma centrifugação na qual, ao transladar em alta velocidade os frascos com a dispersão, são exercidas forças centrífugas que empurram para o fundo do frasco as partículas mais grossas, deixando no topo as mais finas. Coletando o sobrenadante, obtém-se uma dispersão de partículas finas da grafite. Com o controle adequado desse

processo é possível se obter uma dispersão com alta concentração de grafeno multicamadas (GMC).

Figura 4 – Mecanismo de esfoliação da grafite por sonicação

Fonte: Adaptado de (6)

As partículas podem ser extraídas da dispersão por secagem ou precipitação. A precipitação consiste em desestabilizar energeticamente as partículas que estão em suspensão promovendo a separação de fases entre sólido e líquido. Isso pode ser feito por meio da mudança de pH da solução pela adição de ácidos, bases ou sais que alterem a estabilidade eletrônica da partícula. Com essa instabilidade, as partículas se separam da dispersão ficando no fundo do recipiente (precipitação) ou flutuando na parte superior do líquido (flotação).

A escolha correta de solvente tem influência direta no desempenho da esfoliação. Com uma melhor afinidade química entre o grafeno e o solvente, que pode ser determinada pela análise de tensão superficial ou dos parâmetros de solubilidade de Hansen, podem ser obtidas partículas mais finas e com menor tempo de sonicação. Pode-se citar como os solventes mais comumente usados a N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-ciclo-2-pirrolidona, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) e álcool isopropílico (IPA) (7). Dentre eles o que apresenta um dos melhores desempenhos como meio de esfoliação é o NMP,

porém, devido à sua alta temperatura de ebulição (cerca de 204°C) e sua toxicidade, torna-se difícil a extração do solvente.

Para melhorar a afinidade química entre o solvente e o grafeno, pode-se adicionar estabilizantes, como surfactantes. Os surfactantes têm características anfifílicas, em que parte da molécula tem caráter hidrofílico e é atraída pelo solvente polar, enquanto que a outra parte lipofílica tem maior afinidade ao grafeno, evitando que as partículas de grafeno, envolvidas de surfactantes, aglomerem-se novamente. Vale ressaltar que apesar de promover uma dispersão homogênea em solventes polares como a água, é muito difícil depois extrair completamente o surfactante da superfície do grafeno. Desse modo, o surfactante presente pode influenciar negativamente nas propriedades do material em relação ao grafeno puro (7).

Uma outra forma de estabilizar o grafeno no solvente é utilizar polímeros na dispersão. Os polímeros, por meio de ligações de van der Waals ou até ligações covalentes nos casos de polimerização *in situ* ou de reação química com compatibilizantes, podem funcionalizar a partícula de grafeno melhorando sua estabilidade na dispersão. Também é difícil de retirar os polímeros do grafeno, mas em aplicações em nanocompósitos o polímero pode continuar no material (7).

O ultrassom pode ser aplicado na solução pelo modo direto, no qual uma ponteira que vibra é imersa na dispersão, ou pelo modo indireto, no qual se insere o recipiente com a dispersão em um banho (geralmente aquoso), onde o ultrassom é aplicado. Enquanto a sonicação em banho distribui de maneira mais homogênea a aplicação de ultrassom em toda a dispersão, a sonicação de ponteira tem intensidade de ultrassom mais localizado e heterogêneo. Em compensação, a sonicação de ponteira permite esfoliar o grafite em bem menos tempo (enquanto em banho pode demorar dias, a de ponteira dura horas ou minutos), pois consegue transmitir uma maior potência para a dispersão. Deve-se tomar cuidado com essa maior potência, pois assim há uma maior tendência de aquecimento que geralmente é indesejável para que a esfoliação do grafeno ocorra de maneira controlada.

Tanto no método de sonicação em banho, quanto em ponteira, se a posição da fonte emissora de ultrassom é fixa, a região onde são geradas as bolhas é

praticamente estática. No caso do ultrassom de banho essa região fica próxima ao fundo do recipiente, enquanto no de ponteira fica nas proximidades da ponteira. Desse modo, a grafite será esfoliada de maneira desigual ao longo da dispersão, restando regiões onde a grafite permanece praticamente intacta. Para evitar isso, pode-se mover a fonte geradora de ultrassom ou, então, agitar a dispersão durante a sonicação. (6)

Arao e Kubouchi (8) constataram que o processo de sonicação pode ser melhorado utilizando ultrassom de ponteira e conseguiram desenvolver modelo matemático que relaciona os parâmetros de processo (concentração inicial da grafite, volume e formato de frasco e tempo) com a qualidade e o rendimento obtidos. A Equação 1 apresenta o modelo proposto nesse trabalho, em que C é a concentração final; C_i é a concentração inicial; t é o tempo; V é o volume do recipiente; e B , χ , τ e ν são parâmetros que dependem do solvente utilizado e das características do processo de sonicação (incluindo potência e formato do recipiente).

$$C = BC_i^\chi t^\tau V^\nu \quad (1)$$

Nesse mesmo trabalho (8), utilizando NMP como solvente, conseguiu-se alcançar uma concentração final de aproximadamente 2 g/L de grafeno multicamadas com uma taxa de produção de mais de 1 g/h.

3.2 COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SBS)

Os copolímeros são macromoléculas constituídas por mais de um tipo de monômero ou por segmentos poliméricos oriundos de diferentes monômeros. Os monômeros ou segmentos poliméricos podem estar arrançados de diferentes modos e formando diferentes arquiteturas de cadeia. Dentre os tipos de copolímeros estão os aleatórios, alternados, periódicos, em bloco (linear ou em estrela), grafitizados e em rede (9).

O poliestireno-*bloco*-polibutadieno-*bloco*-poliestireno (SBS) é um copolímero em bloco que geralmente se apresenta na forma linear ou estrela. Trata-se de um elastômero termoplástico utilizado em diversas aplicações como peças moldadas, embalagens, adesivos e aditivos. Os principais exemplos de aplicação são solados de sapato ou aditivos para asfalto.

Pelo fato de ser constituído por dois polímeros muito diferentes e imiscíveis, o SBS apresenta características diferentes dos homopolímeros tradicionais. Como a fase poliestireno (PS) tem temperatura de transição vítrea (T_g) acima da temperatura ambiente (T_{amb}) e, por outro lado, a fase polibutadieno (PB) tem T_g abaixo da T_{amb} , há domínios rígidos (PS) e flexíveis (PB) na estrutura do SBS, dando a esse material um caráter elastomérico (10). Essa estrutura está esquematizada na Figura 5. Como nos elastômeros termofixos tradicionais, as cadeias estão conectadas entre si, porém, ao invés de ligações covalentes com o enxofre ou peróxido, a ancoragem se dá por ligações intermoleculares entre os blocos de PS das extremidades das cadeias.

Figura 5 – Modelo esquemático da microestrutura do copolímero SBS em bloco

Fonte: Adaptado de (11).

O SBS apresenta uma temperatura de transição vítrea referente à fase PB (que possui T_g^{PB} de -90°C) e outra à fase PS (que possui T_g^{PS} de 95°C). Além dessas duas transições, dependendo da composição e do processamento do copolímero, o SBS pode apresentar uma terceira T_g referente a interfase rica em PS (12). Na Figura 6, pode-se observar um modelo esquemático de como seria essa interfase para a microestrutura lamelar e cilíndrica ou esférica.

Figura 6 – Representação esquemática da separação de fases na microestrutura do SBS para o arranjo lamelar (a) e esférico/cilíndrico (b)

Fonte: (13).

Dependendo da fração volumétrica de cada bloco e das condições de processamento, as fases correspondentes aos blocos PS e PB podem ter morfologias diferentes. Como esquematizado na Figura 7, existem as estruturas lamelar, giróide, cilíndrica e esférica. Também na Figura 7, há um diagrama de fases em função da fração mássica (f) e dos parâmetros de solubilidade Flory-Huggins (χN). Pode-se observar que, quanto maior a diferença de fração volumétrica entre as fases, a tendência é de sair da estrutura lamelar passando para cilíndrica, posteriormente esférica, até chegar numa condição de desordem. Em condições em que χN é menor há uma tendência de aparecer estruturas menos ordenadas como a giróide (variação metaestável da estrutura cilíndrica) e aumentar o campo de composição em que há estruturas desordenadas. Como os parâmetros de solubilidade de Flory-Huggins são fortemente dependentes da temperatura e variam de acordo com o solvente utilizado (no caso de processamento em solução), os parâmetros de processamento também podem ditar qual morfologia terá o SBS.

Figura 7 – Diagrama com a morfologia das fases em copolímeros de SBS em função da fração volumétrica e parâmetro de solubilidade Flory–Huggins

Fonte: (14).

3.3 NANOCOMPÓSITOS

Os materiais compósitos podem ser definidos como materiais multifásicos com propriedades físicas e químicas diferentes das propriedades de seus componentes, porém apresentando uma parte significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem (15). Os compósitos possuem uma fase contínua (denominada matriz) e uma ou mais fases descontínuas (denominadas de carga ou reforço). As cargas podem ser particuladas ou fibrosas, dependendo do tipo de propriedades que se deseja obter. Quando as partículas possuem ao menos uma de suas dimensões na escala nanométricas, os compósitos podem ser denominados nanocompósitos.

As propriedades dos compósitos estão diretamente relacionadas ao tipo de carga, sua morfologia, dispersão e orientação na matriz e, por sua vez, essas

características estão relacionadas à interação entre as fases constituintes e aos parâmetros de processamento desse compósito. O controle dessa interação é imprescindível para melhor dispersão das cargas e, assim, produzir um melhor sinergismo das propriedades dos materiais constituintes.

Como se tratam de materiais multifásicos, em que as fases geralmente se diferem quimicamente muito entre si, uma forte interação entre as fases é dificultada. Entretanto, pode-se melhorar a afinidade entre as fases por meio da funcionalização prévia da partícula ou da adição de agentes compatibilizantes ou de acoplagem, durante a produção do nanocompósito, os quais atuarão na superfície da partícula, funcionando como uma espécie de ponte entre a matriz e a carga.

A incorporação de cargas pode ser feita por mistura mecânica no estado fundido (em extrusora, por exemplo), via solução ou via polimerização *in situ*.

Existem diversos modelos para prever o módulo de elasticidade de compósitos, desde modelos mais simples que não consideram a razão de aspecto (largura dividido pela espessura) da partícula (9), como os de Takayanagi (ou lei das misturas), Kernell, Guth-Smallwood e Davies, até modelos que consideram a forma da partícula como o de Halpin-Tsai e o de Mori-Tanaka. Para o caso de partículas na forma de fibras ou placas, esses dois últimos modelos preveem melhor o comportamento do compósito.

3.3.1 Nanocompósitos de grafeno

Para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de qualquer material, é necessário conhecer os seguintes aspectos: processo de fabricação, microestrutura, propriedades e aplicações. O processo de fabricação, bem como a composição química do material, irá influenciar na microestrutura, que por sua vez ditará as propriedades do material. A partir dessas propriedades, designar-se-á as possíveis aplicações para o material. Por isso, nesse capítulo, será feita uma breve análise de cada um desses aspectos no caso de nanocompósitos de grafeno.

3.3.1.1 Processo de fabricação

Os nanocompósitos, em geral, podem ser obtidos por três tipos de processamento: polimerização *in situ*, em solução ou processamento termomecânico. A polimerização *in situ* consiste em adicionar as nanopartículas aos monômeros e outros reagentes num reator durante o processo de polimerização. Já o processamento em solução consiste na dissolução de um polímero num solvente adequado, na mistura dessa solução com as nanopartículas e numa secagem ou coagulação para remover o solvente. Por fim, o processamento termomecânico consiste em adicionar as nanopartículas ao polímero no estado fundido ou amolecido e produzir o nanocompósito pela ação da temperatura e de forças mecânicas cisalhantes em misturadores fechados (*mixer*) ou abertos (cilindros) ou ainda em extrusoras.

De acordo com o tipo de processamento e os parâmetros utilizados, podem ser obtidos nanocompósitos com nanopartículas mais (ou menos) homogeneamente dispersas na matriz polimérica. Normalmente, a polimerização *in situ* é o tipo que promove melhor dispersão seguido do em solução e, por último, os termomecânicos. Isso porque, na polimerização *in situ*, os monômeros vão se unindo na presença das nanopartículas e as envolvendo progressivamente. Além disso, a superfície do grafeno pode servir como substrato para iniciação da reação.

O processamento em solução também favorece uma dispersão homogênea, pois as nanopartículas já estão dispersas na solução com os polímeros também dispersos. Algumas técnicas, como funcionalização das partículas de grafeno ou GO e uso de surfactantes, podem auxiliar na interação do solvente com o grafeno, melhorando assim sua dispersão.

Já numa condição na qual o grafeno é adicionado na forma de pó (sólido) e processado termomecanicamente, a tendência de aglomerar é muito grande. Apesar de serem métodos que envolvem menores custos e maior produtividade que os métodos em solução e de polimerização *in situ*, a alta área superficial específica do grafeno dificulta sua dispersão no polímero fundido. Por conta disso, há um desafio muito grande de, após a obtenção do grafeno, conseguir incorporá-lo de modo homogeneamente disperso no nanocompósito.

3.3.1.2 Microestrutura

Na Figura 8 são mostrados os diferentes modos de dispersão das partículas de grafeno em uma matriz polimérica:

- empilhadas (ou em fases separadas) formando, na verdade, um microcompósito da grafite;
- intercaladas, em que as moléculas do polímero estão presentes entre as camadas, aumentando o espaçamento entre as folhas de grafeno, porém as mantendo alinhadas;
- esfoliadas, na qual as folhas estão totalmente separadas, destruindo o alinhamento da partícula da grafite empilhada.

Figura 8 – Modos de dispersão de partículas de grafeno numa matriz polimérica: empilhado (a), intercalado (b) e esfoliado (c)

Fonte: (3).

Geralmente, a condição mais desejada para que haja maior sinergia de propriedades entre o polímero e o grafeno ocorre quando as partículas estão preferencialmente esfoliadas, pois nessa condição a área de contato entre as fases é maior. Entretanto, há uma maior interação entre a matriz e a fase dispersa, fazendo com que o grafeno tenda a se curvar mais na estrutura do nanocompósito. Com partículas mais curvadas e enrugadas há uma tendência de se obter menor aumento em rigidez (módulo de elasticidade) do material (3). Além do modo de dispersão, outro fator da microestrutura que contribui para as propriedades do nanocompósito é a orientação das partículas. As partículas alinhadas tendem a aumentar as propriedades mecânicas de maneira anisotrópica. Outras propriedades como de barreira a gás e condutividade (térmica e elétrica) têm grande influência na orientação das partículas de grafeno. No caso da condutividade, é desejável que as partículas formem uma rede de conexão para que haja percolação, e, portanto, uma orientação alinhada

geralmente dificulta a criação de uma rede tridimensional. Já no caso de barreira a gás, o fato de as partículas estarem alinhadas faz com que, na direção perpendicular às superfícies das partículas, uma maior área bloqueie o gás de permear na estrutura, fazendo com que ele percorra um caminho mais longo e tortuoso.

3.3.1.3 Propriedades

3.3.1.3.1 Mecânicas

Para que as excepcionais propriedades mecânicas do grafeno apareçam efetivamente no nanocompósito, deve haver um controle adequado da concentração, da razão de aspecto e da distribuição da nanocarga na matriz polimérica. Se o grafeno estiver homogeneamente disperso e tiver alta razão de aspecto, pode-se obter melhorias consideráveis nas propriedades mecânicas com baixas concentrações de grafeno. Isso pôde ser comprovado no trabalho de Rafiee *et al.* (16), no qual, num nanocompósito de resina epóxi com apenas $0,1 \pm 0,002\%$ em massa de grafeno incorporado durante a polimerização *in situ*, conseguiu-se um aumento nas propriedades da fase matriz de aproximadamente 31% para módulo de Young, 40% para limite de resistência à tração e 53% na tenacidade à fratura do tipo I (K_{IC}).

No trabalho de Potts *et al.* (17) foi feita uma comparação entre as propriedades mecânicas de nanocompósitos de borracha natural (NR) com óxido de grafeno termicamente expandido (TEGO) na forma sólida (pó compactado), incorporado diretamente no misturador aberto (cilindro), e com o TEGO adicionado na solução do látex de NR, seguida por uma co-coagulação do material (chamada no artigo de L-TEGO/NR). Na Figura 9, pode-se observar o efeito do método de incorporação da carga nas propriedades mecânicas da borracha natural. Quando a carga foi adicionada no cilindro (TEGO/NR) os nanocompósitos apresentaram, para concentrações de até 3 phr (partes por 100 partes de borracha), um aumento no alongamento total na ruptura, um aumento menor na resistência à tração na ruptura e, a partir dos 300% de alongamento, uma diminuição na intensidade da tensão medida para uma mesma deformação, quando comparados à borracha pura. Na mesma condição, para concentrações maiores (de 4 phr ou mais), pode-se observar o comportamento mais comum de

incorporação de carga, no qual, com o aumento da concentração, aumentou o módulo do material e a resistência à tração na ruptura e diminuiu o alongamento na ruptura. Já no caso de incorporar no látex (L-TEGO/NR), em todas as composições analisadas, houve melhorias na resistência à tração e no módulo maiores do que as observadas para o TEGO/NR, enquanto o alongamento na ruptura foi reduzido.

Figura 9 – Curvas de tensão-deformação de borracha natural pura e com 2, 3, 4, 5 phr de TEGO incorporado a) em solução no látex e b) sólido no cilindro

Fonte: Adaptado de (17).

Esse efeito ocorreu porque uma melhor dispersão, que foi obtida pela incorporação da carga no meio líquido (L-TEGO/NR), fez com que a carga contribuísse de forma mais efetiva nas propriedades mecânicas do nanocompósito. Já no caso em que a carga foi incorporada no cilindro na forma de pó compactado (TEGO/NR), só em concentrações maiores se conseguiu uma melhor distribuição na matriz, promovendo uma maior resistência à tração. Já em concentrações menores, a carga não transmitiu maior rigidez à fase matriz, mas agiu como agente tenacificante, aumentando a deformação do material.

3.3.1.3.2 Elétricas

Como a maior parte dos polímeros são isolantes elétricos, para permitir que um compósito de matriz polimérica conduza eletricidade é necessário que as partículas da carga condutora de eletricidade (que no caso é o grafeno) estejam em contato (ou ao menos próximas) formando uma rede de conexão. A concentração de carga a partir da qual o compósito começa a apresentar condutividade elétrica maior que a condutividade da matriz é chamada de limite de percolação. Na Equação 2, está descrito o modelo de percolação por ligação, no qual $\sigma_{compósito}$ é a condutividade do compósito, σ_{carga} é a condutividade da

carga, ϕ é a fração volumétrica da carga, ϕ_c é o limite de percolação e t é o expoente crítico universal. Para valores de ϕ_c muito baixos, pode-se desconsiderar o denominador da Equação 2 ($\phi_c \rightarrow 0 \Rightarrow 1 - \phi_c \approx 1$). Esse modelo descreve como a condutividade do compósito varia com a concentração de carga para concentrações acima do limite de percolação (18).

$$\sigma_{compósito} = \sigma_{carga} \left(\frac{\phi - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^t \quad (2)$$

Quanto melhor dispersa a carga está na matriz polimérica, menor será o limite de percolação. Além disso, o tamanho e formato das cargas e as interações entre as fases do compósito terão grande influência no limite de percolação.

Como o grafeno tem condutividade elétrica excepcional e grande área superficial específica, é possível se obter nanocompósitos de grafeno com condutividade suficiente para aplicações elétricas. Stankovich *et al* (18) conseguiram mostrar que a percolação do nanocompósito de poliestireno com grafeno pode ocorrer quando a concentração é de apenas 0,1% em volume (aproximadamente 0,2% em massa). Na Figura 10, pode-se observar esse comportamento, num gráfico da condutividade em função da porcentagem em volume de grafeno. Com 0,15% já se chega a uma condutividade de 10^{-6} S.m^{-1} , valor suficiente para aplicações em filmes antiestáticos. Com 1% em volume, obteve-se valores de condutividade com ordem de grandeza de 10^{-1} S.m^{-1} .

Figura 10 – Condutividade elétrica em função da fração volumétrica de grafeno em uma matriz de poliestireno

Fonte: Adaptado de (18).

Ainda com o mesmo nanocompósito (PS-grafeno), Wu *et al.* (19), utilizando um processo de redução do GO em duas etapas, primeiramente química, em solução com auxílio de hidrazina, seguida de redução térmica no polímero fundido, conseguiu alcançar uma condutividade de $22,68\ S\ m^{-1}$ com 5% em massa de grafeno.

Vale ressaltar que as modificações que se faz na estrutura do grafeno puro (oxidação, multicamadas, defeitos e funcionalização) geralmente reduzem a condutividade elétrica intrínseca do grafeno, podendo assim levar a uma menor condutividade do nanocompósito e um maior limite de percolação. Por conta disso, um bom controle no processo de redução do óxido de grafeno é essencial para aplicações nas quais se deseja alta condutividade elétrica.

3.3.1.3.3 Barreira a gás

A barreira a gás pode ser descrita como a capacidade que o material tem de impedir que um certo tipo de gás passe de um ambiente até outro através do material. Como as moléculas e átomos no estado gasoso têm um tamanho muito pequeno e alta energia cinética, podem permear por dentro de materiais que contenham vazios ou defeitos em suas estruturas. Os materiais poliméricos, por

serem totalmente ou parcialmente amorfos e terem um grande volume livre na sua estrutura, possuem geralmente uma alta permeabilidade a gases. Por conta disso, podem ter diversas limitações em aplicações nas quais se desejam impedir que os gases ultrapassem sua estrutura, como vedações e embalagens. No caso de embalagens, o oxigênio e outros gases podem entrar em contato com o produto embalado, podendo reduzir a vida útil e modificar algumas de suas características.

Para melhorar essa característica, algumas cargas podem ser adicionadas à matriz polimérica. As cargas lamelares como argila e grafeno são muito conhecidas como bons aditivos para melhorar a propriedade de barreira, pois, além de serem intrinsecamente impermeáveis à grande parte dos gases, seu formato achatado e alta área superficial fazem com que as moléculas de gás tenham que percorrer um caminho mais longo e tortuoso para transpassar o material (vide modelo esquemático que ilustra esse comportamento mostrado na Figura 11).

Figura 11 – Modelo esquemático de como as moléculas de gás permeiam em polímeros a) sem cargas e b) com cargas lamelares

Fonte: (20).

No caso do grafeno, a nuvem eletrônica formada pelos anéis de carbono repele os gases. Com isso, foi comprovado que o grafeno pode ser impermeável até ao hélio, que é um dos gases com menor tamanho (raio atômico de 31 pm) e menos reativo (por ser da família dos gases nobres) (20).

Alguns fatores que contribuem para a propriedade de barreira a gás são: dispersão e orientação das partículas, razão de aspecto e características físico-químicas. Uma dispersão homogênea reduz a distância média entre as partículas, aumentando a probabilidade de interação entre o grafeno e o gás. No caso de partículas com a superfície alinhada perpendicularmente ao fluxo de

gás, a permeabilidade a gás é menor, pois há uma maior área percebida pelos átomos e moléculas quando permeiam o material. Uma maior razão de aspecto também irá aumentar a área específica, atuando assim positivamente na propriedade de barreira. Outros aspectos físico-químicos como funcionalização, oxidação, defeitos na microestrutura e número de camadas de grafeno, também irão modificar a interação das partículas com os átomos e moléculas de gás, mudando, então, a propriedade de barreira.

Na literatura, pode-se encontrar reduções na permeabilidade a O₂ de 26%, para borracha butílica (IIR) com 5 phr de TRG, até 99,98%, para o caso de poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVOH) com 0,5% em massa de TRG, quando comparados à permeabilidade do polímero sem carga (20).

3.3.1.4 Aplicação

Apesar da capacidade potencial de usar o grafeno como reforço mecânico ou barreira a gás para embalagens, devido aos altos custos envolvidos na obtenção do grafeno e processamento do nanocompósito, atualmente as aplicações do grafeno estão focadas em áreas mais nobres como eletroeletrônica e biomédica. Isso porque em ambas as áreas há campos nos quais se exigem um menor volume de material e há um grande valor agregado aos produtos (21).

Na área eletrônica está concentrado grande parte do interesse do grafeno. Isso ocorre, porque além da alta condutividade elétrica do grafeno, uma característica importante para diversas aplicações é a transparência. O grafeno, quando apresenta apenas 1 camada, tem cerca de 98% de transparência (22). Outra característica interessante para essa área de aplicação é a flexibilidade com que dispositivos feitos de grafeno podem ter. O grafeno pode ser usado na fabricação de telas de cristal líquido (LCD) ou de diodos emissores de luz orgânicos (OLED) flexíveis, painéis *touch screen* e transistores de efeito de campo.

Outra característica do grafeno é que, quando dopado com elementos químicos que alterem a distribuição de carga elétrica no material, podem formar semicondutores que têm condutividade modificada pela absorção de radiação luminosa, pela temperatura e por outros fatores. Assim, há aplicações em diversos tipos de sensores, principalmente de gases e biomoléculas (como, por exemplo, hemoglobina, glucose, guanina, adenina, ácido úrico, trombomodulina

e metil paration) que alteram a condutividade do grafeno quando adsorvidas em sua superfície. Também na literatura foram atribuídas aplicações em sensores de pH, pressão e de temperatura (21).

Em relação à essa condutividade diferencial, de acordo com estímulos externos, também há diversas aplicações do grafeno na área de geração de energia. Célula de combustível e células fotovoltaicas mais eficientes foram produzidas com dispositivos que usam o grafeno como um dos constituintes. No caso de células fotovoltaicas, novamente a transparência e flexibilidade são características que melhoram a eficiência quando comparada às células feitas com base no silício.

Além da geração, o armazenamento de energia também é uma aplicação dos nanocompósitos de grafeno. São aplicadas como catodo de baterias de lítio e em capacitores com capacitância de 210 até mais de 1000 F/g. Além disso, os capacitores feitos com grafeno podem ter carga e descarga mais rápidas e um maior número de ciclos de recarga quando comparados aos capacitores tradicionais (22).

Ainda no campo eletroeletrônico, outras aplicações que podem ser citadas são blindagem eletromagnética (EMI) e revestimento antiestático.

Já na biomedicina as aplicações se concentram em transportadores de drogas (*drug delivery*), transportadores de gene (*gene delivery*), bioimagem e em músculos artificiais (21).

3.3.2 Nanocompósitos de SBS com grafeno

Liu, Xie e Ye (23) conseguiram produzir soluções com altas concentrações de grafeno modificado por SBS. No processo utilizado, tanto o SBS quanto a grafite foram dispersos no solvente NMP e, após a sonicação e secagem, produziu-se nanocompósitos com 37% de GMC. Devido à afinidade entre a fase poliestireno do SBS e o grafeno e à morfologia nanoestruturada do copolímero em bloco, o SBS facilitou o processo de esfoliação da grafite evitando o reempilhamento das camadas. Isso pôde ser constatado pelas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). No caso do DSC, foi observado um aumento de cerca de 8°C na T_g referente à fase de PS. Isso se deve ao fato do

grafeno ficar confinado nos domínios de PS, dificultando a mobilidade e, portanto, aumentando a rigidez dessa fase. Já pelo FTIR, observou-se um deslocamento em bandas de absorção referentes ao PS, que também indica uma forte interação entre PS e grafeno.

Essa afinidade entre o bloco PS e o grafeno também pôde ser observada no trabalho de Peponi *et al.* (24). Nesse trabalho, foi obtido pelo método em solução, um nanocompósito de SIS (copolímero estireno-*bloco*-isopreno-*bloco*-estireno) com 0,5% (em massa) de grafeno termicamente reduzido (TRG). A partir de análise de microscopia de força atômica (AFM) no modo de contato, pôde-se observar uma grande mudança na morfologia dos domínios de PS com a inserção do grafeno. A morfologia cilíndrica bem ordenada foi modificada para uma estrutura mais desordenada, similar à giróide. Peponi *et al.* (24) também observaram aumento de 8°C na T_g do compósito.

Em relação às propriedades elétricas do nanocompósito SBS com GMC, foi relatado um limite de percolação de 0,25% (em volume) (23). No trabalho de Liu, Xie e Ye (23), foi testada a condutividade do compósito com até 4,5% (em volume), chegando a valores de condutividade de aproximadamente 13 S/m.

No trabalho de Li *et al.* (25), foram obtidos nanocompósitos de CRG com SBS e analisados quanto às propriedades elétricas e mecânicas. Para obtenção, foi realizado ultrassom de solução de SBS em NMP com GO e posteriormente realizado o processo de redução química com hidrazina. O nanocompósito foi produzido pela precipitação da dispersão em metanol. Foi relatado percolação no nanocompósito com 0,12% (em volume) de CRG, mas a condutividade elétrica máxima medida do nanocompósito até 2% (em volume) de CRG foi de $1,64 \cdot 10^{-2}$ S/m. Já em relação às propriedades mecânicas, foi medido um limite de resistência à tração de 23,8 MPa para o nanocompósito com 0,5% (em massa) de CRG, que representa um aumento de 227% em relação ao SBS puro (10,5 MPa). A Figura 12 mostra os resultados dos ensaios de tração para SBS e nanocompósitos de SBS com 0,5%, 1%, 3% e 5% (em massa) de CRG.

Figura 12 – (a) Curvas de tensão-deformação de SBS e SBS com 0,5%, 1%, 3% e 5% (em massa) de CRG; (b) Gráfico do limite de resistência à tração em função do teor de CRG.

Fonte:(25)

3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para caracterização de materiais carbonosos como o grafeno. O princípio da técnica está baseado no espalhamento inelástico de uma luz monocromática que é incidida em uma região da amostra. Ou seja, é incidido uma radiação com comprimento de onda definido e, então, medido o comprimento de onda das radiações espalhadas inelasticamente pelo material.

A diferença entre o comprimento de onda incidido e espalhado, que é medida indiretamente pela diferença de energia ($E = \hbar \cdot \nu = \hbar \cdot c \cdot \lambda^{-1}$), representa como o átomo está vibrando. A partir de um espectro do número de onda (inverso do comprimento de onda) das diferentes radiações espalhadas (conhecido como deslocamento Raman), é possível identificar qual é a geometria molecular e como os átomos interagem entre si numa estrutura cristalina ou amorfa (26).

Vale ressaltar que, diferentemente da técnica de FTIR, na qual uma radiação deve estimular uma vibração das moléculas que modifique o momento de dipolo elétrico para ser mensurado, o princípio de funcionamento do efeito Raman baseia-se no quão fácil é possível mover e alterar o estado vibracional dos elétrons presentes na matéria. Essa propriedade é chamada de polarizabilidade eletrônica e exprime uma relação de proporcionalidade entre o campo elétrico da onda eletromagnética e o dipolo induzido pela interação da onda com os elétrons.

3.4.1 Espectroscopia Raman da grafite e do grafeno

Como o carbono pode sofrer diversos tipos de hibridizações (como sp^2 e sp^3) e ocorrer em diversos polimorfos, a espectroscopia Raman é uma excelente ferramenta para diferenciar e caracterizar os compostos carbonosos.

Os espectros de deslocamento Raman para os compostos carbonosos apresentam bandas características. Dentre essas bandas estão as bandas G, D e 2D que serão descritas a seguir.

3.4.1.1 Banda G

A banda G possui pico em aproximadamente 1580 cm^{-1} . Está relacionada às ligações sp^2 e, portanto, reflete a pureza e isenção de defeitos na estrutura do grafeno. Pode servir de referência para a intensidade de outros picos.

3.4.1.2 Banda D

A banda D possui pico geralmente em aproximadamente 1350 cm^{-1} . A intensidade e posição do pico está relacionada às ligações sp^3 e, portanto, reflete a presença de impurezas e defeitos da estrutura do grafeno. Usa-se a razão entre a intensidade do pico da banda D e o da banda G para qualitativamente medir a quantidade de defeitos que há na estrutura.

3.4.1.3 Banda 2D ou G'

A banda 2D (também conhecida como banda G') possui pico em aproximadamente 2700 cm^{-1} . O seu formato e intensidade estão relacionados ao número de camadas de grafeno e, portanto, indica o quão eficaz foi o processo de esfoliação da grafite em grafeno.

Na Figura 13 pode-se observar as diferenças entre os espectros Raman do grafeno e da grafite. Além da intensidade da banda 2D do grafeno (monocamada) ser maior (em relação à intensidade da banda G) do que a da grafite, a banda 2D da grafite é dividida em dois picos (27). Para outras quantidades de camadas de grafeno, na Figura 14, de 'b' até 'e', é possível observar a diferença no formato da banda 2D (28).

A grafite também está representada na Figura 14e na forma da grafite pirolítica altamente orientada (HOPG), que se trata da grafite com alta pureza formada

por uma estrutura cristalina com poucos defeitos. Já a grafite turbostrática possui banda 2D mais grande, simétrica e com formato de curva gaussiana, como mostrado na Figura 14f (28).

Figura 13 – Comparação entre os espectros Raman de grafeno e grafite medido a 514nm (a) e com destaque para o formato das bandas 2D (b)

Fonte: (27)

Figura 14 – Bandas 2D de espectros Raman de grafeno com 1 a 4 camadas (a-d), grafite pirolítica altamente orientada (e) e grafite turbostrática (f)

Fonte: (28).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a obtenção dos nanocompósitos de grafeno multicamadas com matriz de SBS foram utilizados:

- Copolímero SBS tribloco linear, grade D1155B da Kraton Polymers, com 40% em massa de poliestireno;
- Solvente N-metil pirrolidona (NMP) P.A. da Synth;
- Grafite Grafmax FP 120 da Nacional de Grafite com teor de cinzas de 0,3% (máx.), umidade de 0,3% (máx.), impurezas de 100 ppm (máximo) e granulometria com 20% de retido acumulado na peneira ASTM #100 (partículas menores do que 150 μm);
- Ácido acético glacial da Casa Americana;
- Álcool etílico 99% da Synth.

4.2 MÉTODOS

O método de produção dos nanocompósitos foi dividido em duas etapas: uma primeira etapa de produção do *masterbatch*, na qual se obteve o compósito SBS-GMC via processo em solução, e uma segunda etapa de produção do compósito, na qual foi obtido nanocompósitos com menores teores de GMC por processamento termomecânico. O processo está esquematizado no fluxograma da Figura 15.

Figura 15 – Fluxograma do processo de produção do nanocompósitos a base de GMC e SBS

Fonte: do Autor.

4.2.1 Produção do *masterbatch* de SBS-GMC

Nessa primeira etapa, primeiramente adiciona-se lentamente 18 g da grafite a 360 mL de NMP sob agitação magnética por cerca de 15 minutos. Essa solução é levada ao ultrassom de ponteira (Sonics Vibracell VCX 750), com ponteira inteiriça de 19 mm e então sonicada por 3,5 horas em banho de gelo (para evitar aquecimento), a uma potência média de 55 W (amplitude de 70%), conforme mostrado na Figura 16. Durante a sonicação, a dispersão foi submetida a agitação magnética.

Figura 16 – Sonicação da grafite dispersa em NMP. a) equipamento completo fechado e b) detalhe da ponteira imersa na dispersão que está dentro do banho de gelo

Fonte: do Autor.

Posteriormente, 45 mL de solução é colocada em cada tubo de plástico tipo Falcon e as amostras são centrifugadas por 45 minutos a 1.500 rpm em centrífuga Excelsa II da FANEM. Os 30 mL sobrenadantes (2/3 do total) de cada tubo foram coletados para a próxima etapa e a parte líquida (que não decantou no tubo) foi reservada para ser reciclada. A reciclagem consiste em uma nova centrifugação, seguida da coleta de 2/3 em volume de sobrenadante. O equipamento utilizado na centrifugação e o tubo com a dispersão centrifugada estão representados na Figura 17.

Figura 17 – Centrifugação da dispersão sonicada. a) centrífuga e b) tubo com a dispersão centrifugada

Fonte: do Autor.

Para determinar a concentração de GMC na solução, o produto foi seco em frasco de PTFE a 180°C, colocado em estufa a vácuo a 180° por 24 h e o sólido restante foi pesado. Em paralelo, foi dissolvido o SBS em NMP com uma concentração de 45 g/L, por meio de agitação magnética a 50°C por 1 hora. Então, a solução de SBS foi misturada com a de GMC (mantendo uma proporção em massa de GMC/SBS 1:9) e foi sonicada por mais 1 h nas mesmas condições anteriormente citadas.

Cada 100 mL de solução obtida de SBS-GMC foi pipetada em 2 L de solução aquosa de ácido acético (título volumétrico 0,5%) para co-coagulação do SBS e GMC. O material coagulado foi pressionado manualmente sobre papel filtro para remover excesso de líquido e, posteriormente, lavado com álcool etílico e água deionizada. Por fim, o material foi seco em estufa a vácuo a 80°C por 24 h e, então, se obteve os nanocompósitos SBS-GMC com altas concentrações de GMC (*masterbatch*). Também foi realizado o mesmo processo sem a adição de GMC para obter o SBS coagulado para posteriores análises. Na Figura 18, são mostradas as fotografias do processo de coagulação.

Figura 18 – Coagulação do nanocompósito SBS-GMC. a) recipiente com solução aquosa de ácido acético com os materiais coagulados após a pipetagem da dispersão. b) material coagulado coletado sendo retirado o excesso de líquido com filtro de papel. c) material coagulado aglomerado

Fonte: do Autor.

As amostras obtidas do *masterbatch*, denominadas SBS-GMC, foram analisadas por análise termogravimétrica (TG), espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

O TG foi realizado em atmosfera inerte de nitrogênio (fluxo de 100 mL/min), da temperatura ambiente até 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, no equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter, pertencente ao Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa (LAREX) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Além da amostra de SBS-GMC, foi realizado o ensaio para amostra de SBS puro, obtido pelo mesmo processo de coagulação (denominada SBS coagulado); para SBS puro na forma de *pellet* como foi fornecido pela Kraton (denominada “SBS *pellet*”); para grafite em pó de acordo como foi fornecido pela Nacional do Grafite (denominada grafite); e para amostra em pó de grafite obtida após a etapa de centrifugação e secagem (denominada grafite pré-esfoliada).

A FTIR foi realizada por meio da técnica ATR (refletância total atenuada) em amostras de filmes de SBS-GMC e SBS coagulado obtidos por prensagem manual a 190°C, em equipamento de estágio a quente, e de grafite pré-esfoliada

em pó. O equipamento utilizado para FTIR foi o modelo Nicolet iS5 da marca Thermo Scientific do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da USP.

Na MET foram analisadas amostras de SBS-GMC que foram dissolvidas em tolueno, em concentração de 0,1 g/L, sobre tela de cobre de 100 mesh com película de poli(vinil formal) (Formvar). Essa mudança de solvente se deu pelo fato do poli(vinil formal) ser solúvel em NMP e insolúvel em tolueno. O equipamento utilizado para a realização de MET foi o JEOL, modelo JEM-1010, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Faculdade de Medicina da USP. A tensão de aceleração utilizada foi de 80 kV.

A espectroscopia Raman foi realizada em equipamento WITEC Confocal Raman Microscope Alpha 300 R, do Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) da Escola Politécnica da USP, usando laser verde com comprimento de onda de 532 nm e potência de 45 mW. Foram usadas para análise de Espectroscopia Raman amostras de grafite em pó e filmes do nanocompósito de SBS-GMC obtidos por *spin-coating*.

4.2.2 Produção do nanocompósito

A etapa de produção do nanocompósito foi feita por dois métodos, aqui chamados de Método A e Método B. O método B é uma variante do método A, no qual a etapa de extrusão foi repetida (duas etapas de extrusão ao invés de apenas 1, utilizada no método A) e os corpos de prova foram injetados em mini injetora de rosca simples (ao invés de uma máquina mini injetora com moldagem por transferência por pistão, utilizada no método A). O detalhamento de cada método encontra-se a seguir.

4.2.2.1 Método A

Nessa etapa os *masterbatches* de SBS-GMC foram diluídos em mais SBS, em extrusora dupla rosca acoplada a um reômetro de torque (Thermo-Haake PolyLab system PTW-16). Para isso, os *masterbatches* de SBS-GMC foram cortados em quadrados de aproximadamente 3 mm de lado, misturados aos *pellets* de SBS

e alimentados na extrusora. Foram utilizadas, nas 4 zonas de aquecimento, temperaturas entre 180 e 190°C e velocidade de rotação da rosca de 150 rpm. Como matriz, foi usado o modelo monofilamento com diâmetro de 3,0 mm. As concentrações de GMC obtidas a partir da TG serviram para determinar as quantidades de *masterbatch* e SBS utilizadas para se obter amostras do nanocompósito com 0,5% em massa de GMC (denominado SBS-0,5%GMC). A Figura 19 mostra fotografias do equipamento durante a extrusão do SBS-0,5%GMC.

Figura 19 – Extrusão do SBS-0,5%GMC. a) detalhe do filamento sendo extrudado, b) extrusora e c) filamentos enrolados

Fonte: do Autor.

O material coletado foi picotado, congelado, imergindo-o em nitrogênio líquido, e triturado em moinho de facas. O material granulado obtido foi colocado em mini injetora a 230°C sob pressão de 300 bar, e foram confeccionados corpos de prova para ensaio de tração do tipo I da norma ASTM D638-14. Também foram confeccionados corpos de prova de SBS puro para comparação. Na Figura 20, são mostradas as fotografias do equipamento e dos corpos de prova de SBS e SBS-0,5%GMC. O equipamento utilizado foi uma máquina mini injetora, com moldagem por transferência por pistão, modelo RR/TSMF da Ray-ran, pertencente ao Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Figura 20 – Injeção do SBS e SBS-0,5%GMC. a) mini injetora e b) corpos de prova de SBS (b1) e SBS-0,5%GMC (b2)

Fonte: do Autor.

Com esses corpos de prova, foi realizado o ensaio de tração em máquina universal de ensaios (Instron, modelo 5585H) do Laboratório de Tecnologia Têxtil (LTT) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), com célula de carga de 1kN e velocidade de ensaio de 500 mm/min. Na Figura 21, são mostradas as fotografias do equipamento utilizado e dos corpos de prova de SBS e de SBS-0,5%GMC após o ensaio. Pode-se observar que na maioria dos corpos de prova o rompimento ocorreu no centro.

Figura 21 – Ensaio de tração. a) máquina universal de ensaios, b) corpos de prova ensaiados de SBS e c) de SBS-0,5%GMC

Fonte: do Autor.

4.2.2.2 Método B

Após a análise dos resultados do ensaio de tração de amostras obtidas pelo Método A, decidiu-se refazer o processo descrito no fluxograma da Figura 15, apenas alterando as etapas de extrusão e injeção descritas anteriormente. Dessa vez o SBS puro, com 0,5% em massa de GMC (SBS-0,5%GMC) e com 1% em massa de GMC (SBS-1,0%GMC) foram passados por duas vezes na extrusora com o intuito de melhorar a dispersão das partículas na matriz polimérica. Após cada etapa de processamento em extrusora o material foi picotado com tesoura e triturado em moinho de facas usando nitrogênio líquido. Após a extrusão, o material em grânulos foi processado em mini injetora com rosca simples, com 3 zonas de temperatura (220°C, 225°C e 230°C) e um tempo de injeção de 8,5 segundos. Conforme mostrado na Figura 22, o equipamento usado para a injeção foi o modelo AX16I da AX Plásticos do Laboratório de Polímeros e Nanotecnologia do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). A cada ciclo de injeção foram obtidos 1 corpo de prova do Tipo V da norma ASTM D638, com espessura nominal de 3,75 mm, e 1 corpo de prova no formato de paralelepípedo, com dimensões nominais de 63,5 x 9,5 x 3,75 mm.

Figura 22 – Mini injetora de rosca simples

Fonte: do Autor.

Os corpos de prova de tração foram testados em máquina universal de ensaio modelo T2000 da Monsanto do laboratório FLEXLAB. O ensaio de tração com extensômetro foi realizado conforme ASTM D638, com uma velocidade de ensaio de 500 mm/min e usando célula de carga de 1 kN. A Figura 23 mostra fotografias do equipamento e do ensaio e tração realizado.

Figura 23 – Máquina universal de ensaios realizando ensaio de tração com extensômetro

Fonte: do Autor.

Foram realizadas 6 medidas de dureza Shore A, conforme ASTM D2240, dos corpos de prova injetados no formato de paralelepípedo, em equipamento modelo M202 da DUROTECH no laboratório FLEXLAB, conforme mostrado na Figura 24. Como a norma exige que a espessura do corpo de prova seja maior que 6,0 mm, os corpos de prova, que possuem espessura de 3,75 mm, foram empilhados de 2 a 2 para realizar as medições. As medidas foram realizadas em cada extremidade e no centro dos corpos de prova, e foram repetidas dos dois lados da amostra. Foi utilizado um tempo de medição de 3 segundos.

Figura 24 – Durômetro para escala Shore A

Fonte: do Autor.

Foi realizado ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento modelo Inspect F50 da marca FEI do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do PMT-USP. A Figura 25 mostra fotografias do equipamento utilizado. Usou-se tensões de aceleração de 5 kV e 10 kV analisando os elétrons secundários. Analisou-se a superfície fraturada de amostras injetadas após ensaio de tração e após serem criofraturadas com recobrimento de ouro.

Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura

Fonte: do Autor.

4.2.3 Nomenclatura de amostras

Para facilitar a identificação da nomenclatura das diferentes amostras analisadas nesse trabalho, foi elaborada a Tabela 1.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras

Nomenclatura	Descrição
SBS <i>pellet</i>	SBS como fornecido na forma de <i>pellets</i>
SBS coagulado	SBS puro dissolvido em NMP, coagulado e secado.
SBS-GMC	Masterbatch de SBS e GMC
SBS-0,5%GMC	Nanocompósito de SBS com 0,5% em massa de GMC
SBS-1,0%GMC	Nanocompósito de SBS com 1,0% em massa de GMC
grafite	Grafite como fornecida em pó
grafite pré-esfoliada	Grafite dispersa em NMP, sonicada, centrifugada e secada

Fonte: do Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FTIR

A Figura 26 mostra curvas obtidas por FTIR das amostras de SBS coagulado, grafite pré-esfoliada e do *masterbatch* SBS-GMC. Pode-se notar pouca diferença entre os espectros do SBS com e sem o GMC. Isso se deve ao fato da grafite pré-esfoliada apresentar poucas bandas de absorção de radiação infravermelho, indicando, assim, que houve pouca oxidação na estrutura. Além disso, pode-se observar um deslocamento de posição da banda de absorção em 757 cm^{-1} no SBS, para 746 cm^{-1} no SBS-GMC. Essa banda é característica da ligação C-H do anel benzênico dos blocos de PS do SBS (29) e esse deslocamento pode ser atribuído à interação entre os blocos de PS e o GMC (23). A Tabela 2 apresenta as bandas de absorção características do SBS.

Figura 26 – Curvas obtidas por FTIR para amostras de SBS coagulado, grafite pré-esfoliada e SBS-GMC

Fonte: do Autor.

Tabela 2 – Atribuições das bandas de absorção do SBS

Polímero	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
PS	697 e 757	Deformação angular assimétrica fora do plano (torção) das ligações C-H do anel aromático.
PB	964	Deformação angular assimétrica fora do plano (torção) das ligações C-H do alceno trans.
	910	Deformação angular assimétrica fora do plano (torção) das ligações C-H do alceno terminal (vinil).

Fonte: (30).

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Figura 27 mostra as micrografias da amostra de *masterbatch de SBS e GMC* (SBS-GMC) dissolvida em tolueno. A partir das imagens, pôde-se identificar folhas isoladas de grafeno e algumas folhas com algumas camadas. Poucos aglomerados foram observados, como mostrado na Figura 27b, em que se pôde observar uma estrutura composta por diversas camadas de grafeno aparentemente dobradas, e na Figura 27d, em que se conseguiu identificar uma partícula mais grosseira, aparentemente da grafite não esfoliada. De um modo geral, pôde-se observar que a maioria das partículas foram esfoliadas e, pela análise de MET, pode-se classificar, preliminarmente, as partículas como sendo grafeno multicamadas, nas quais se espera uma variação de 2 a 10 camadas por partícula. A dimensão lateral das partículas está na ordem de grandeza de décimos de micrômetros.

Figura 27 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de SBS-GMC dissolvido em tolueno

Fonte: do Autor.

5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A Figura 28 mostra as curvas de TG para as amostras da grafite, grafite pré-esfoliada, SBS em *pellet*, SBS coagulado e SBS-GMC. Analisando as curvas de TG, pode-se observar que a grafite apresentou maior perda de massa que a grafite pré-esfoliada. Isso ocorreu devido à umidade presente nas amostras da grafite *in natura*. Também se pode observar que não houve grande diferença entre as curvas do SBS *pellet* e do SBS coagulado, evidenciando, logo, uma extração eficiente de solvente (NMP) no processo.

Figura 28 – Curvas de TG das amostras da grafite, grafite pré-esfoliada, SBS puro (em *pellet* e coagulado a partir de NMP) e do *masterbatch* de SBS e GMC

Fonte: do Autor.

Pode-se observar que as curvas das amostras que contém SBS apresentaram uma queda inicial por volta dos 350°C e se estabiliza por volta dos 480°C. Isso evidencia que nessa faixa de temperatura (350-480°C) ocorreu a degradação do SBS. Já nas curvas da grafite e da grafite pré-esfoliada, observou-se uma queda mais brusca por volta dos 700°C, correspondente à temperatura na qual a degradação é mais acentuada. Portanto, para quantificar a quantidade de GMC no nanocompósito SBS-GMC foram analisadas as curvas das amostras SBS-GMC, SBS coagulado e grafite pré-esfoliada a uma temperatura de 500°C, pois nessa temperatura ocorreu pouca degradação do GMC e o SBS foi quase que completamente eliminado.

As porcentagens mássicas residuais à 500°C para SBS coagulado, grafite pré-esfoliada e SBS-GMC estão indicadas na Figura 29. Assim, considerando a perda de massa do GMC e desconsiderando a massa residual de SBS, obteve-se uma concentração de 12,40% de GMC no nanocompósito. Essa concentração foi maior do que a medida por secagem de solvente, durante a produção dos *masterbatches* (controle utilizado para manter a proporção de SBS:GMC de 9:1). Isso ocorreu porque, durante a secagem, parte das partículas são arrastadas pelos vapores de NMP.

A tabela ilustrada na Figura 29 apresenta as quantidades de entrada e saída, bem como o rendimento do processo. Como se pode observar, o processo

conseguiu converter 2,28% da grafite em GMC (perda de 97,72%). Além disso, pode-se observar que a perda devido à coagulação foi baixa (7,85%). Por fim, foi gasto 1,046 L de NMP para cada grama de GMC produzido.

Figura 29 – Tabela esquemática das quantidades de entrada e saída do processo

	Quantidade	Descrição
ENTRADAS	2,571 L	Volume de NMP utilizado
	18,7282 g	Massa de SBS utilizada
	108,0 g	Massa de grafite utilizada
SAÍDAS	21,5149 g	Massa de SBS-GMC dissolvido em NMP antes da coagulação
	19,8252 g	Massa de SBS-GMC após coagulação e secagem
	2,4583 g	Massa de GMC (12,40% de 19,8252.)

Fonte: do Autor.

5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 30 mostra os espectros Raman para a grafite e para o *masterbatch* de SBS e GMC, com a intensidade normalizada pela intensidade do pico da banda D de cada espectro. O formato da banda 2D (entre 2600 cm⁻¹ e 2800 cm⁻¹) e o deslocamento do pico da banda D (de 1300 cm⁻¹ a 1400 cm⁻¹) em relação à mesma banda da grafite indicam que se trata de grafeno multicamadas (GMC). (28)

O valor de I_D/I_G , que representa a presença de defeitos na estrutura cristalina do grafeno, é maior para o SBS-GMC que para a grafite (I_D/I_G (SBS/GMC) = 0,59 enquanto que I_D/I_G (grafite) = 0,20). Isso pode indicar que, durante a sonicação, houve quebra nas partículas da grafite, criando assim mais defeitos de borda. Outra hipótese seria a reação de oxidação da grafite durante o processo de ultrassom, que gera uma desordem na estrutura cristalina devido à introdução de um heteroátomo (oxigênio) ou carbonos de hibridização sp³. Entretanto, como não se pôde observar espectros de absorção da ligação C-O no FTIR, essa hipótese é menos provável.

Figura 30 – Espectroscopia Raman da grafite e do *masterbatch* de SBS e GMC (SBS-GMC) com a intensidade normalizada pelo pico da banda G

Fonte: do Autor.

Vale ressaltar que os resultados apresentados devem ser interpretados apenas de modo qualitativo já que está se analisando deslocamento Raman de uma região formada por diversas partículas de diferentes tamanhos e tipos. O ideal seria medir de modo a focalizar individualmente as partículas e traçar um mapa bidimensional com o valor da intensidade para cada deslocamento Raman.

5.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

5.5.1 Corpos de prova produzidos pelo Método A

Foi realizado ensaio de tração com as amostras injetadas por transferência (Método A) de SBS e SBS com 0,5% em massa de GMC (SBS-0,5%GMC), conforme mostrado na Figura 31. A partir das curvas tensão versus deformação, obteve-se os resultados de propriedade mecânica conforme apresentado na Tabela 3. Pôde-se observar que a adição da carga pouco afetou o comportamento em tração, até aproximadamente os 450% de deformação. Com deformações maiores, ambos romperam sob tensões similares (em média 17,3 MPa), porém o SBS-0,5%GMC teve um alongamento na ruptura maior (em

média 692% contra 648% do SBS puro). Esse aumento representa 7% em valores relativos (ou 44% em valor absoluto).

A partir desses dados, pode-se concluir que a carga pouco afetou os valores de resistência à tração do material, e a carga não promoveu aumento no módulo de elasticidade, como esperado para compósitos. Entretanto, os resultados indicaram que, a partir de 450% de deformação, as cargas foram orientadas paralelas à direção da força aplicada, reduzindo, então, a inclinação da curva tensão-deformação. Essa orientação permitiu que o GMC funcionasse como barreira à propagação de trincas.

Figura 31 – Curvas de tensão-deformação de amostras produzidas pelo Método A

Fonte: do Autor.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas em ensaio de tração de amostras produzidas pelo Método A

Material	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)
SBS	648 ± 23	17,3 ± 1,3
SBS-0,5%GMC	692 ± 20	17,3 ± 1,1

Fonte: do Autor.

Uma explicação para os valores de resistência à tração do SBS permanecerem inalterados com a adição de GMC pode estar relacionado à concentração e a dispersão do GMC no nanocompósito. Conforme relatado na literatura (17) e explicado no capítulo 3.3.1.3.1, a baixa concentração da carga aliada a uma dispersão não homogênea podem fazer com que a carga não transmita sua rigidez e resistência para o nanocompósito, funcionando apenas como agente tenacificante.

Como não foram alcançados os resultados esperados, provavelmente devido à baixa concentração da carga e uma dispersão não homogênea, foram produzidas novos corpos de prova alterando a Etapa 2 do processo descrito no capítulo 4.2.2, a fim de promover melhor dispersão da carga por meio de um cisalhamento maior.

5.5.2 Corpos de prova produzidos pelo Método B

Então, foi realizado também ensaio de tração das amostras obtidas pelo Método B, conforme mostrado na Figura 32 e apresentado na Tabela 4. Foi observado um aumento da resistência à tração e uma diminuição no alongamento na ruptura com a inserção da carga.

Figura 32 – Curvas de tensão-deformação de amostras produzidas pelo Método B

Fonte: do Autor.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas em ensaio de tração de amostras produzidas pelo Método B

Material	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)
SBS	147,8 ± 12,5	12,6 ± 1,2
SBS-0,5%GMC	155,7 ± 5,3	13,2 ± 0,2
SBS-1,0%GMC	131,8 ± 15,5	13,2 ± 1,3

Fonte: do Autor.

Comparando com os dados do Método A, os valores de resistência à tração na ruptura e alongamento na ruptura foram menores. Como também foi testada uma amostra de SBS injetado, a partir do *pellet*, e esta apresentou comportamento similar ao SBS que foi extrudado 2 vezes, ficou descartada a hipótese de que a dupla extrusão degradou o material. Sendo assim, suspeita-se que a injeção não foi realizada adequadamente e gerou defeito de linha de solda, pois todos os corpos de prova romperam próximos ao centro. Como o modo de alimentação nas duas extremidades da cavidade do molde faz com que haja um encontro de fluxos no centro do corpo de prova, o material deve ter resfriado antes do término da injeção, o que, provavelmente, ocasionou linha de solda no centro do corpo de prova. Vale ressaltar que por conta da alta viscosidade desse tipo de SBS, o fabricante (Kraton) recomenda que esse grade (D1155B) seja moldado por extrusão, motivo pelo qual houve grande dificuldade para acertar os parâmetros de injeção.

Apesar disso, pôde-se observar um comportamento diferente do Método A e mais condizente com o encontrado na literatura (17). O GMC funcionou como carga reforçante, aumentando a resistência à tração e o alongamento, em relação ao SBS puro.

Esse efeito não foi proporcional à quantidade de carga adicionada à matriz polimérica e pode-se verificar pouca diferença entre os valores encontrados para as amostras com 0,5% e 1,0% em massa de GMC. Entretanto, a presença da carga alterou o mecanismo de deformação do nanocompósito em relação ao SBS puro, proporcionando efeitos similares para 0,5% e 1,0% de GMC.

5.6 DUREZA

A Tabela 5 apresenta os valores medidos de dureza, bem como a média e desvio padrão, para amostras de SBS e dos nanocompósitos com 0,5 e 1% em massa de GMC.

Tabela 5 – Medidas de dureza Shore A

Material	média	desvio padrão
SBS	77,2	1,8
SBS-0,5%GMC	81,6	0,7
SBS-1,0%GMC	80,6	1,5

Fonte: do Autor.

Realizando a análise de variância (ANOVA) para os dados, encontrou-se uma probabilidade de 0,01% de haver pelo menos um material com média de dureza diferente das demais. Assim pode-se rejeitar, com nível de significância de 5%, a hipótese de a média de dureza ser a mesma para todas as composições, e concluir que a carga realmente promoveu um aumento nos valores de dureza. Realizando testes de hipótese com distribuição *t-Student* e graus de liberdade para cada um dos 3 pares de composições, obteve-se o resultado apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados dos testes de hipótese para comparação de médias de dureza utilizando distribuição *t-Student* com graus de liberdade.

Hipóteses de que médias são iguais	P(T<=t) bi-caudal
$D_{SBS} = D_{SBS-0,5\%GMC}$	0,08%
$D_{SBS} = D_{SBS-1,0\%GMC}$	0,51%
$D_{SBS-0,5\%GMC} = D_{SBS-1,0\%GMC}$	19,24%

Fonte: do Autor.

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 6, pode-se rejeitar, com nível de significância de 5%, as hipóteses de que a dureza Shore média do material sem carga seja igual à dureza do material com carga (tanto com 0,5% quanto com 1,0% de GMC). Entretanto, comparando as durezas das amostras de SBS-0,5%GMC e SBS-1,0%GMC, não se pode rejeitar, com nível de

significância de 5%, a hipótese de que as médias são iguais e, portanto, o aumento da concentração de GMC não influenciou significativamente na dureza. Isso significa que o efeito de aumento da dureza não corresponde ao efeito da lei das misturas de nanocompósitos, na qual a introdução de uma carga de maior dureza aumenta, proporcionalmente ao volume, a dureza do nanocompósito. O aumento da dureza, portanto, decorre de interações entre o SBS e GMC, que dificultam a mobilidade das cadeias poliméricas deixando o material mais rígido.

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figuras 33, 34, 35, 36, 37 e 38 mostram as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra SBS-0,5%GMC obtida pelo método B, após ensaio de tração. Devido ao fato de o material ser sensível ao feixe de elétrons, mesmo após o recobrimento, e de terem sido obtidos poucos corpos de prova por composição, grande parte das micrografias não tiveram qualidade satisfatória e, por isso, optou-se por não mostrar as micrografias de SBS puro e SBS-1,0%GMC, bem como as amostras criofraturadas, que pouco contribuiriam para esse trabalho.

Figura 33 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 50.000x

Fonte: do Autor.

Na Figura 33 pode ser observada a carga GMC numa estrutura bem fina e aderida à matriz polimérica. Pode ser observado uma estrutura similar ao grafeno com poucas camadas e com uma leve curvatura, similar às observadas por MET. Nas proximidades da carga, na região acima e abaixo da mesma, há microcavidades que foram geradas durante o estiramento do material.

Vale ressaltar que para micrografias de maior aumento, pôde-se observar pequenas linhas mais escuras em toda a superfície da matriz polimérica. Isso ocorreu devido ao recobrimento de ouro, que gerou defeitos na superfície do material (trincas). Portanto, isso não representa a superfície da matriz polimérica, que deveria ter um aspecto liso.

Figura 34 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 24.000x

Fonte: do Autor.

Na Figura 34, também se observou, numa magnitude de ampliação menor que a micrografia mostrada na Figura 33, cargas finas expostas e microcavidades da matriz de SBS. Porém, também pode ser observado, cargas de GMC totalmente recobertas pelo SBS. Essas cargas geralmente estão empilhadas e aglomeradas.

Figura 35 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 50.000x

Fonte: do Autor.

Na Figura 35, além das cargas empilhadas e recobertas pela matriz polimérica, pôde-se observar uma carga exposta, mais espessa e plana do que as mostradas nas Figuras 33 e 34. Usando o *software* analisador de imagens “Image J” foi calculada a espessura da carga de cerca de 140 nm, que provavelmente representa uma partícula da grafite que não foi esfoliada.

Também utilizando o *software* “Image J”, foi calculado o tamanho lateral das partículas, que está na faixa de 1 a 2 μm , valor maior do que observado nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 36 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 200x

Fonte: do Autor.

Observando a fratura com menor magnitude de ampliação (200x), como mostrado na Figura 36, pôde-se verificar uma estrutura típica de fratura dúctil com alta deformação. As cargas que ficam expostas no pico onde ocorreu a estricção do material, realçam as estruturas.

Figura 37 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 1.000x

Fonte: do Autor.

Na Figura 37, pôde-se observar uma região com um aglomerado de cargas, resultante de uma possível falha na esfoliação do grafite durante a sonicação e/ou centrifugação. Ao se realizar uma varredura sobre a superfície dos corpos de prova, verificou-se que as regiões como esta, com grandes aglomerados, não são frequentes. A despeito disto, os resultados obtidos nos ensaios de tração indicaram que os mesmos podem ter sido influenciados pela presença destas regiões. Usando o *software* ImageJ, a área projetada desse aglomerado é de $16124 \mu\text{m}^2$, o que equivale a uma partícula circular de mesma área com diâmetro de $143 \mu\text{m}$.

Na Figura 38, pôde-se observar em detalhe essa região, e é possível notar a presença de cargas finas não orientadas e não aderidas à matriz de SBS. Esses

aglomerados funcionam como concentradores de tensão, fragilizando mecanicamente o nanocompósito.

Figura 38 – Micrografia da superfície de fratura de corpos de prova de tração de SBS-0,5%GMC, com aumento de 4.000x

Fonte: do Autor.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi desenvolvida uma metodologia para obtenção de grafeno a partir de esfoliação direta da grafite por sonicação, na presença de polímero disperso em solvente. A principal vantagem deste método é que ao final do processo já se obteve um nanocompósito com alta concentração de grafeno, disperso em matriz polimérica. O material obtido foi utilizado como um *masterbatch*, para preparar os nanocompósitos.

O método demonstrou ser promissor para a obtenção de grafeno multicamadas (GMC), pois, por requerer o uso de poucas matérias-primas e poucas etapas, demonstrou-se ser um método simples. As micrografias obtidas por MET e MEV mostraram que a esfoliação produziu partículas finas e dispersas de GMC. O uso de ultrassom de ponteira foi um diferencial para a obtenção de partículas dispersas e a presença de SBS, além de ter ajudado na esfoliação (conforme apontou o resultado do FTIR), fez com que a morfologia dos nanocompósitos já fosse, preferencialmente, de partículas dispersas e homogênea. Além disso, a presença de GMC promoveu um aumento de resistência à tração e de dureza dos nanocompósitos com 0,5% e 1,0% de GMC.

Algumas melhorias no processo devem ser feitas para aumentar sua eficiência. A baixa taxa de conversão da grafite em GMC de 2,28% e o alto gasto com solvente (1,046 L de NMP/ g GMC) podem ser otimizados com processos de reciclagem e melhoria dos parâmetros de processamento utilizados.

7 REFERÊNCIAS

1. ASHBY, M. F. **Materials selection in mechanical design**. 3^a ed. (s.l.) Butterworth-Heinemann, 2005. 603 p.
2. KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, n. 16, p. 6515–6530, 24 ago. 2010.
3. WANG, M.; YAN, C.; M, L. Graphene Nanocomposites. In: HU, N. (Ed.). . **Composites and Their Properties**. 1 ed. Rijeka: InTech, 2012. p. 17–36.
4. TJONG, S. C. **Polymer Composites with Carbonaceous Nanofillers: Properties and Applications**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2012. 404 p.
5. BIANCO, A. et al. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v. 65, p. 1–6, 2013.
6. YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 26 maio 2015.
7. BACKES, C. et al. Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation. **Chemistry of Materials**, p. acs.chemmater.6b03335, 2 nov. 2016.
8. ARAO, Y.; KUBOUCHI, M. High-rate production of few-layer graphene by high-power probe sonication. **Carbon**, v. 95, p. 802–808, dez. 2015.
9. SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 845 p.
10. VERONESE, V. B. **Desenvolvimento e avaliação de propriedades de misturas de poliestireno (PS) e copolímeros em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS)**. 2003. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
11. ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The Science and Engineering of Materials**. 6^a ed. Stamford: Cengage Learning, 2011. 944 p.
12. MASSON, J. F.; BUNDALO-PERC, S.; DELGADO, A. Glass transitions and mixed phases in block SBS. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 3, p. 276–279, 2005.
13. SPONTAK, R. J.; WILLIAMS, M. C.; AGARD, D. A. Interphase composition

profile in SB/SBS block copolymers, measured with electron microscopy, and microstructural implications. **Macromolecules**, v. 21, n. 5, p. 1377–1387, set. 1988.

14. HAMLEY, I. W. Structure and flow behaviour of block copolymers. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, n. 33, p. R643–R671, 20 ago. 2001.

15. CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Tradução Sergio Murilo Stamile Soares. 5ª ed. (s.l.) LTC, 2007. 884 p.

16. RAFIEE, M. A. et al. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. **ACS Nano**, v. 3, n. 12, p. 3884–3890, 22 dez. 2009.

17. POTTS, J. R. et al. Latex and two-roll mill processing of thermally-exfoliated graphite oxide/natural rubber nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 74, p. 166–172, 24 jan. 2013.

18. STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282–6, 20 jul. 2006.

19. WU, N. et al. Synthesis of network reduced graphene oxide in polystyrene matrix by a two-step reduction method for superior conductivity of the composite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 33, p. 17254, 2012.

20. CUI, Y.; KUNDALWAL, S. I.; KUMAR, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. **Carbon**, v. 98, p. 313–333, 2016.

21. DAS, T. K.; PRUSTY, S. Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 52, n. 4, p. 319–331, 16 mar. 2013.

22. POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, jan. 2011.

23. LIU, Y.-T.; XIE, X.-M.; YE, X.-Y. High-concentration organic solutions of poly(styrene-co-butadiene-co-styrene)-modified graphene sheets exfoliated from graphite. **Carbon**, v. 49, n. 11, p. 3529–3537, set. 2011.

24. PEPONI, L. et al. Confinement of Functionalized Graphene Sheets by Triblock Copolymers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 42, p. 17973–17978, 2009.

25. LI, H. et al. Enhanced electrical conductivity and mechanical property of SBS/graphene nanocomposite. **Journal of Polymer Research**, v. 21, n. 5, p. 456, 30 abr. 2014.
26. RAMANATHAN, T. et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 6, p. 327–31, jun. 2008.
27. FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 1 jul. 2007.
28. JORIO, A. et al. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. 1 ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2011. 354 p.
29. LIANGT, C. Y.; KRIMM, S. Infrared Spectra of High Polymers . VI . Polystyrene. **Journal of Polymer Science**, v. XXVII, n. 1958, p. 241–254, 1958.
30. MASSON, J.-F.; PELLETIER, L.; COLLINS, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 6, p. 1034–1041, 7 fev. 2001.