NADIA GUERRA MACEDO

**Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti-
chama para PVC.**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
- USP para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Rosolen

Ribeirão Preto
2011

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.

Catálogo da Publicação
Preparada pela Biblioteca do Serviço de Biblioteca e Documentação
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP

FICHA CATALOGRÁFICA

Macedo, Nadia Guerra

Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti-chama para PVC. Ribeirão Preto, 2011.

70p. Il. 30cm.

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Rosolen, José Maurício.

1. Anti-chama. 2. Grafite. 3. Óxido de grafite. 4. PVC.

Nome: Macedo, Nadia Guerra

Título: Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti-chama para PVC.

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedico este trabalho:

À minha família, pelos exemplos de luta e perseverança e por terem sempre me apoiado e me amado incondicionalmente.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Maurício Rosolen pela sabedoria, orientação e amizade.

Aos professores Grégoire Jean-François Demets e Fritz Cavalcante Hugenin que fizeram parte da banca de qualificação deste trabalho e pelas valiosas correções.

Ao LME/LNNano/CNPEM pelo suporte técnico durante o trabalho com microscopia eletrônica.

Aos técnicos Lourivaldo dos Santos, Luís Carlos Zanatto e Rodrigo Silva pelas análises realizadas.

À Elaine e ao Vinícius pela ajuda nas análises e pela colaboração no laboratório.

Às alunas de iniciação científica Giuliana e Juliana pela prontidão no auxílio.

Aos colegas e amigos do Departamento de Química que me acolheram, ouviram, e incentivaram.

À Lâmia e aos demais funcionários da secretaria, sempre prestativos e dispostos a ajudar.

Ao Ricardo por sua generosidade e paciência.

Aos meus amigos de longa data e aos ex-colegas, que eu jamais esquecerei.

À minha mãezinha por todo seu amor e cuidados.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPQ, FAPESP, pela bolsa concedida e suporte aos projetos do laboratório.

E acima de tudo a Deus, pois sem ele nada seria possível.

“Se tiveres uma biblioteca como jardim, tens tudo.” - Cícero

RESUMO

Macedo, N.G. Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti-chama para PVC. [dissertação]. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, 2011. 70 f.

O PVC é um dos principais polímeros termoplásticos da atualidade graças à sua grande versatilidade. Entretanto, uma de suas características é a baixa estabilidade térmica, sendo necessário o emprego de aditivos em sua estrutura. Uma das maiores preocupações mundiais é a segurança, sendo que muitos produtos levam proteção anti-chama em sua composição. Entre os vários agentes retardadores de chama a grafite aparece como um material promissor e pouco estudado. No presente trabalho foi estudada uma série de grafites com propriedades anti-chama oriundas de óxido de grafite "flake". O óxido de grafite foi submetido a vários tratamentos térmicos em atmosfera para a obtenção de grafites expandidas. O comportamento anti-chama dessas grafites foi testado adicionando-se 20% em peso no PVC. Membranas desses compósitos foram preparadas utilizando-se um "doctor blade". Os compósitos de grafites produzidas foram caracterizados por microscopia de varredura eletrônica e análise térmica. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ também foram coletadas para determinação de área superficial específica e distribuição de poros. A grafite com melhores propriedades anti-chama foi aquela obtida em temperatura mais elevada, 900°C, ou seja, a grafite com mais elevada área superficial específica e com maior capacidade de produção de fuligem.

Palavras-chave: Anti-chama. Grafite. Óxido de grafite. PVC.

ABSTRACT

Macedo, N.G. Study and development of graphite as fire retardant agent for PVC. [dissertation]. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, 2011. 70 p.

PVC is one of the most important thermoplastic polymers because of its versatility. However, like other polymers, for many technological uses, there is a need to enhance its thermal stability. Security is a global concern, so, the use of some fire retardants is required in polymer composites. Expanded graphite appears as a cleaner type of fire retardants, not well known yet. In the present work, expanded graphite obtained from the graphite oxide was studied. It were prepared PVC composite-membranes with 20 weight % of expanded graphite employing "Doctor Blade". The samples were characterized by scanning electron microscope, thermogravimetric analysis and N₂ adsorption/desorption isotherms were also collected for the determination of specific surface area and porous distribution. The results show that the best fire retardant behaviour was achieved by the expanded graphite at 900°C, the graphite with the higher specific surface area and with the largest capacity of soot production.

Keywords: Fire retardant. Graphite. Graphite oxide. PVC.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Polímeros.....	10
1.2. Extinção de chama	10
1.3 Objetivo.....	12
2. REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1. A Grafita.....	13
2.2. Compostos de intercalação da grafita (CIG)	14
2.2.1. Intercalação ácida na grafita	18
2.2.2. Óxido de grafita (OG).....	21
2.3. Expansão da grafita intercalada.....	24
2.3.1. Características estruturais da grafita expandida	26
2.3.2. Porosidade, densidade e área superficial específica	26
2.3.3. Aplicações da grafita expandida	29
2.4. Poli(cloreto de vinila) - PVC	30
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1. Síntese dos materiais.....	33
3.1.1. Preparo do óxido de grafita (OG).....	33
3.1.2. Tratamentos térmicos do óxido de grafita	34
3.1.3. Preparação dos compósitos de polímero e grafita expandida	35
3.2. Técnicas de análise e caracterização	36
3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
3.2.2. Determinação das densidades através do método do picnômetro	36
3.2.3. Análise de Área Superficial Específica pelo método BET	38
3.2.4. Análises térmicas – Análise Termogravimétrica (TGA), Análise térmica diferencial (DTA) e Análise termogravimétrica derivada (DTG).	39
3.2.5. Teste de chama	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Grafita Expandida	41
4.2. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
4.3. Determinação de densidade por picnometria.....	51

4.4. Isotermas de adsorção - dessorção de N ₂	52
4.5. Análises térmicas – Análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica derivada (DTG).....	54
4.6. Teste de chama	61
 5. CONCLUSÃO	65
 6. REFERÊNCIAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polímeros

No mundo atual, uma das classes de material de maior impacto na vida cotidiana é a dos polímeros, também chamados de plásticos, pela facilidade com que esses materiais são moldados. Os polímeros são moléculas orgânicas de cadeia longa e alta massa molecular, formados pela repetição de uma unidade da cadeia, chamada de monômero. Os polímeros, assim como os metais, são dúcteis, ou seja, podem formar fios, porém, levam vantagem em relação aos últimos em matéria de peso e de custo. Porém, possuem resistência mais baixa à deformação em relação aos metais e reatividade mais alta em relação às cerâmicas e aos vidros.¹

Dentre os plásticos utilizados em larga escala na atualidade, destaca-se o poli(cloreto de vinila), PVC, que é um dos mais utilizados em diversas áreas e segmentos industriais, sendo amplamente utilizado na construção civil.

Apesar de sua ampla utilização na atualidade, um dos principais problemas relacionados à utilização de plásticos e, portanto, do PVC, é a baixa estabilidade térmica. Logo, por questões de segurança, tais materiais recebem em sua composição a adição de estabilizantes térmicos ou até mesmo agentes anti-chama.

1.2. Extinção de chama

Existem quatro tipos principais de retardadores de chama. O primeiro tipo é chamado de extintor de chama. Os componentes deste grupo são, principalmente, alcanos halogenados capazes de extinguir ou limitar a chama de uma fonte próxima. O segundo tipo é chamado de absorvedor de calor. Como exemplo, temos materiais como o hidróxido de magnésio e o hidróxido de alumínio que absorvem calor das vizinhanças decompondo-se endotermicamente, minimizando assim, a combustão dos materiais ao redor. O terceiro tipo é relativamente novo e é chamado de

retardador de chama intumescente (RCI) ou (IFR), do inglês, “*intumescent fire retardant*”. Um exemplo deste grupo é a grafita expandida (ou expansível). Retardadores de chama desta categoria atuam criando uma volumosa camada de carbono que previne o material embaixo da camada de uma maior exposição à fonte de ignição. O quarto e último tipo é chamado de grupo sinérgico e consiste em materiais que atuam em combinação com outros, seja aprimorando a capacidade de outro material de extinguir a chama, como ocorre com o óxido de antimônio em sinergia com os alcanos halogenados, ou, simplesmente sistemas sinérgicos, em que dois ou mais tipos de retardadores de chama trabalham juntos para maximizar a capacidade total de retardamento de chama de um material. Por exemplo, a “montmorillonita”, um hidroxissilicato de magnésio e alumínio que pode atuar em conjunto com um absorvedor de calor ou um retardador de chama intumescente com o intuito de aprimorar a eficiência total destes na extinção da chama.²

A maioria dos retardadores de chama da atualidade pertence ao primeiro grupo, dos alcanos halogenados, que operam na fase gasosa pela diluição dos gases combustíveis. Ao longo da ação destes retardadores de chama, há uma grande perda de massa do material que é responsável pela produção de gases tóxicos, como o monóxido de carbono, por exemplo. Em incêndios, as mortes causadas por intoxicação pela fumaça são em vários casos mais numerosas que as provocadas por queimaduras. Faz-se, então, necessário reduzir a quantidade de gases tóxicos durante a queima, o que é possível através do uso de retardadores de chama não halogenados. No Brasil, ao contrário da maioria dos países da Europa e dos Estados Unidos, que por pressão dos ecologistas e por questões de segurança, investiram em famílias de retardadores de chama não halogenados, mais de 90% dos compostos anti-chama são à base de substâncias halogenadas, principalmente, à base de cloro e bromo. Apesar dos efeitos indesejáveis deixados por estas substâncias, a principal razão alegada para a sua adoção pelas indústrias é o baixo custo do material.³

Desde 1964, é sabido que uma solução para o problema do retardamento da chama é fazer uso de materiais intumescentes que pela sua ação ao queimarem, isolam o material combustível do fogo e do oxigênio, pelo efeito de inchaço quando incinerados.⁴ Principal representante do grupo RCI, a grafita expandida é um material já bem conhecido, mas que tem despertado grande interesse nos últimos anos, não só pela possibilidade de atuar na extinção de chama como também,

devido às suas singulares propriedades (alta área superficial, grande porosidade, estabilidade química, condutividade elétrica, etc.*), em diversas aplicações industriais como em lacres, sorção de óleos, pilhas alcalinas, na fabricação de nanolâminas de grafita e até mesmo na produção de grafeno.

A grafita expandida utilizada comercialmente como RCI, é proveniente da grafita natural modificada pela intercalação de espécies químicas em sua estrutura, geralmente ácido nítrico e sulfúrico, e posterior exposição de tais amostras a altas temperaturas. É sabido que outros materiais podem ser usados como partida para a síntese da grafita expandida. O óxido de grafita, que é obtido através da superoxidação da grafita em meio ácido, é considerado um composto de intercalação da grafita, podendo originar um tipo de grafita expandida pela exposição do material a altas temperaturas. Por partir de precursores baratos e abundantes, como a grafita natural, a grafita expandida é um material de baixo custo, bastante promissor para o mercado nacional, em substituição aos perigosos materiais halogenados usados na atualidade.

1.3 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi o estudo de grafitas expandidas obtidas a partir do tratamento térmico do óxido de grafita buscando identificar as condições mais apropriadas para a extinção de chama em PVC.

* Propriedades podem variar com as condições de síntese e material de partida.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo traz uma revisão bibliográfica dos principais tópicos teóricos envolvidos neste trabalho.

2.1. A Grafita

A grafita, vulgarmente chamada de grafite, é, assim como o diamante e os fulerenos, um alótropo do carbono,⁵ sendo, porém, a forma mais comum de ocorrência natural. É, portanto, encontrada com bastante abundância. De estrutura bastante estável (oxida-se a temperaturas superiores a 550° C em atmosfera)⁶ e condutividade elétrica elevada (10^4 S/cm em temperatura ambiente)⁷, a grafita encontra várias aplicações, incluindo seu uso (com estrutura modificada) em baterias secundárias de íons de lítio.⁸ Outras aplicações seriam na forma de instrumentos refratários, como lubrificantes, em retardadores de chama e outras peças de uso industrial e até mesmo cotidiano, como ilustrado pelo nome derivado da palavra grega “grapho”, que significa escrever.⁹

A grafita apresenta uma estrutura do tipo lamelar, sendo formada por planos de átomos de carbono arranjados de forma hexagonal (camadas de grafeno) em hibridização do tipo sp^2 . Estas camadas são ligadas entre si, principalmente, por forças de interação fraca do tipo van der Waals, permitindo deste modo a intercalação de grandes quantidades de espécies químicas (moléculas e íons) no espaçamento entre os planos, uma vez que a distribuição eletrônica dos planos é facilmente rearranjada. Duas estruturas são possíveis para a grafita, dependendo da distribuição dos planos de átomos de carbono: estrutura hexagonal ou romboédrica, conforme figura 1. As grafitas naturais apresentam-se quase sempre na fase hexagonal adquirindo fase romboédrica durante o processo de pulverização do mineral.⁵⁻⁷

Figura 1: Estruturas das grafitas fornecendo a distância entre os planos (eixo c) e a distância entre os átomos de carbono vizinhos: esquerda, grafita hexagonal; direita, grafita romboédrica.

A grafita apresenta uma condução elétrica anisotrópica, ou seja, a condutividade elétrica ocorre de maneira diferenciada na direção dos planos basais e na direção perpendicular aos planos, sendo muito maior (da ordem de três vezes), a condutividade no plano basal, do que no sentido perpendicular aos planos (eixo c).⁵

2.2. Compostos de intercalação da grafita (CIG)

Compostos de intercalação ocorrem em estruturas lamelares altamente anisotrópicas, em que as forças de ligação ao longo dos planos são grandes se comparadas às forças interplanares. Os exemplos mais comuns de compostos de intercalação são as grafitas e alguns metais de transição. É chamado de composto de intercalação de grafita (CIG) todo o composto que possui espécies químicas entre as camadas de grafeno na grafita.¹⁰

A intercalação é a inserção de espécies químicas em uma estrutura lamelar hospedeira, provocando alterações estruturais reversíveis, como o aumento da distância interplanar. Quando tais alterações são mínimas a reação de inserção é dita topostática.⁵

Grosso modo, a intercalação pode ser considerada um método extremamente versátil de se alterar as propriedades de um sólido. Há uma grande variedade de reagentes que podem ser intercalados na grafita. Eles são classificados como doadores ou aceitadores de elétrons. Exemplos de espécies doadoras de elétrons são os metais alcalinos e alcalinos terrosos, lantanídeos, ligas desses metais, associações desses metais com o hidrogênio ou com moléculas polares (amônia, aminas, tetrahidrofurano, etc.) ou moléculas aromáticas (benzeno). Os compostos correspondentes são facilmente oxidados quando expostos ao ar e muitos são pirofóricos. Nestes compostos, por exemplo, grafita intercalada com lítio, os elétrons de valência da espécie intercalada tornam-se deslocalizados nas camadas da grafita, aumentando, assim, a densidade de elétrons livres na mesma, o que chamamos de dopagem tipo n. O contrário ocorre com os CIG de propriedades aceitadoras, por exemplo, as grafitas intercaladas com ácidos de Lewis, como por exemplo, halogênios, misturas de halogênios, haletos e oxi-haletos de vários elementos em seus estados mais oxidados, óxidos ácidos (N_2O_5 , SO_3 , etc.), e fortes ácidos de Brönsted, como o HNO_3 e o H_2SO_4 . Neste caso, os elétrons se deslocam para as camadas que contém a espécie intercalada, ou seja, dopagem tipo p. Estes compostos, chamados de sais de grafita, são facilmente decompostos ou bastante higroscópicos. Para a manipulação dos CIG, faz-se necessária a vedação ou encapsulação, já que muitos são instáveis em ar. Devido a essa instabilidade térmica e química há ainda muitas dificuldades no estudo cristalográfico dos compostos de intercalação.¹¹

O nível de Fermi (orbital molecular de mais alta energia ocupado em um sólido em $T=0$)¹² da grafita é deslocado para um nível mais alto de energia (banda de condução) pela aceitação de elétrons, por exemplo, na intercalação com metais alcalinos (como o lítio, por exemplo), e deslocado para um nível mais baixo de energia (banda de valência) pela doação de elétrons, por exemplo, na intercalação de halogênios. Por conseguinte, tais processos de dopagem têm influência direta na condutividade eletrônica das grafitas, que, dependendo das espécies intercaladas, podem resultar em materiais com características metálicas e mesmo

supercondutoras de temperatura muito baixa. Isso explica o uso comercial da grafita como ânodo em baterias de íons de lítio, por exemplo, que tem seu funcionamento baseado em processos de intercalação e desintercalação de íons de lítio de estruturas lamelares como as grafitas.⁹⁻¹⁰

Há inúmeros métodos para produção de CIGs, incluindo as rotas químicas (sínteses na fase gasosa, ou de vapor, ou intercalação na fase líquida) e eletroquímicas, podendo ser galvanostáticas ou potenciostáticas.¹³ As diferentes etapas envolvidas no processo de intercalação de espécies na grafita estão ilustrados à seguir:

Figura 2: Esquema das etapas envolvidas no processo de intercalação na grafita.¹³

Uma importante característica dos CIG é a formação de “palcos” de intercalação, do inglês, “*stages*”, que é o número de camadas que separam as espécies intercaladas na grafita. O Número de palcos, n , representa o número de camadas entre duas espécies intercaladas adjacentes e é considerado o mais importante fenômeno de ordenamento relacionado aos CIGs.¹¹ A figura 3 ilustra o fenômeno da formação dos palcos.

Figura 3: Formação de palcos na intercalação de lítio na grafita.

No exemplo ilustrado na figura 3 podemos acompanhar o caso de uma intercalação do tipo n (espécie doadora), neste caso o lítio. Quando o lítio é intercalado na grafita a estrutura ABAB (figura 1) transforma-se em AAAA. O lítio intercalado na grafita tem índice igual a 1. O lítio forma ilhas com a grafita em vez de distribuir-se homogeneamente. Os palcos ou “stages” são fenômenos termodinâmicos relacionados a uma intercalação preferencial de íons de lítio entre dois planos de átomos de carbono consecutivos, e não são observados em carbonos com desordem estrutural.

A ocorrência dos palcos de intercalação pode ser comprovada pelo método potenciométrico. Por exemplo, a dinâmica da produção de hidrogenossulfato de grafita (produto da intercalação de H_2SO_4 na grafita), apresenta patamares nos potenciais de 1.0 a 1.3V, nas curvas potenciométricas obtidas durante a síntese química. Esses patamares correspondem, de acordo com a análise de fases em raios-X (XPA), à formação de palco 3, no hidrogenossulfato de grafita, e na transformação do palco 2, em palco 1. Na realidade, a velocidade de formação e o índice dos palcos, depende da concentração do ácido sulfúrico e da natureza e da quantidade de agente oxidante usado na síntese da grafita intercalada.¹³ De acordo com Hérold¹¹, os índices encontrados nas grafitas intercaladas com ácido sulfúrico ou nítrico, podem ser 1, 2 ou 3. A figura 4 traz uma ampliação de uma curva de potencial x tempo, para o caso do lítio, no qual a formação de palcos pode ser vista entre os potenciais 0,01 e 0,015V.

Figura 4: Ampliação da curva de Potencial em função do tempo para a grafita em flocos, $I = 1\mu A$, eletrólito: EC/ DEC/ DMC, $1.0 \text{ Mol.L}^{-1} \text{ LiPF}_6$, mostrando palcos.

2.2.1. Intercalação ácida na grafita

Os principais aspectos da intercalação ácida na grafita foram determinados por Rudorff apud Yakolev ¹³. Conforme demonstrado por seu grupo de pesquisa, a intercalação ácida na grafita só é possível em condições de oxidação química ou eletroquímica, isto é, há a necessidade de um agente oxidante na reação, o que se deve ao baixo potencial redox de sistemas envolvendo a maioria dos ácidos conhecidos (com exceção do ácido nítrico e do ácido perclórico, que são agentes de intercalação própria). Apenas ácidos fortes podem intercalar-se, devido à necessidade de ocorrer a quebra da ligação HA, que é uma ligação fraca nos ácidos fortes. Para a maioria dos ácidos, como, por exemplo, o ácido sulfúrico, o modelo da formação de CIG proposto por Rudorff presume a ocorrência de reações conjugadas de oxidação e intercalação:

Onde C é a grafita , HA um ácido forte e OX um agente oxidante. ¹³

Inicialmente, os agentes oxidantes mudam a composição dos grupos funcionais contendo oxigênio na superfície (GFS) provocando uma extração de elétrons da grafite da banda p. A transferência de elétrons abaixa o nível de Fermi da grafita, como citado anteriormente, e é formado o macrocátion C_p^+ (equação 1). A presença da carga positiva nos planos da grafita cria condições eletrostáticas para a inserção de ânions ácidos, isto é, proporcionando a intercalação das espécies negativas.

A grafita intercalada consiste em nada menos do que a grafita natural com espécies químicas entre suas camadas.

Tais espécies aumentam os espaços interplanares. As espécies mais comumente intercaladas na estrutura da grafita são o ácido sulfúrico e o ácido nítrico. Por exemplo, a intercalação de ácido sulfúrico dá origem ao composto hidrogenossulfato de grafita, que é produzido pela oxidação da grafita em presença de ácido sulfúrico concentrado e agente oxidante. A equação geral para a intercalação química do H_2SO_4 é: ¹³

O método químico é bastante simples do ponto de vista tecnológico e instrumental. Porém faz-se necessário um rigoroso controle das concentrações do ácido e do agente oxidante uma vez que variações podem levar a uma perda da homogeneidade da intercalação, o que dificulta o controle da síntese. Além do mais é importante lembrar que os compostos obtidos são contaminados com o agente oxidante e produtos de sua redução. Outros contaminantes originam-se do excesso de ácido. Estes fatores somados levam a uma necessária lavagem com abundância de água para a hidrólise e purificação do produto final.

Outra maneira de sintetizar CIGs a partir de ácidos é pelo método eletroquímico em condições galvanostáticas, que possui algumas vantagens em relação ao método químico:

- é seguro do ponto de vista ambiental;
- o produto final é mais livre de contaminantes e pode ser bem determinado, já que é possível controlar bem a síntese.

Ácidos orgânicos e inorgânicos podem ser usados para obter CIGs eletroquimicamente. No caso do hidrogenossulfato de grafita, sua síntese é baseada na oxidação anódica da grafita em soluções de H_2SO_4 de concentração suficiente. A seguir temos as etapas sucessivas da síntese:

a) Período de indução: Inicialmente são oxidados os GFS

b) Intercalação de ânions e co-intercalação de ácidos: Formação eletroquímica de macrocátions de carbono e difusão dos íons ácidos e moléculas nos espaços entre as camadas.

até o ponto de saturação máxima da grafita hospedeira: $C_{24}^+ \cdot HSO_4^- \cdot 2.5H_2SO_4$.

c) Em potenciais ainda mais baixos que os observados no item anterior irá ocorrer uma superoxidação do hidrogenossulfato de grafita de “stage” 1 com uma parcial deformação das camadas carbônicas por uma das seguintes reações:

Portanto, o método eletroquímico galvanostático permite intercalar uma concentração maior de ânions que o método químico, que não provoca uma redução tão grande do potencial da grafita como o eletroquímico. O método eletroquímico potencioestático também pode ser aplicado, porém este consome muito mais energia devido às correntes capacitivas que estão presentes.

Porém, a superoxidação em presença de suficiente H_2O_2 , do eletrólito pode levar a formação do óxido de grafita $C_n^+(OH)^- \cdot yH_2O$. Esse óxido é também obtido pelo método químico através da hidrólise (reação entre a água e os íons de HSO_4^- com quebra de ligações O-H), ou seja, quando se acrescenta água nas soluções concentradas de ácido sulfúrico, com permanganato, e posterior tratamento com H_2O_2 . Esse processo também envolve a geração de CO e CO_2 .

CIGs sintetizados seja pelo método químico ou eletroquímico, contêm quantidades residuais de ácidos e agentes oxidantes, seja diretamente na sua composição ou adsorvidos na superfície. Para a remoção desses resíduos, é

necessário efetuar a lavagem com abundância de água. A quantidade de água para a neutralização do hidrogenossulfato de grafita, por exemplo, é de 600 mL por grama do produto. Como resultado, a camada intercalada é totalmente substituída por íons hidróxido e água, ou seja, no final dos dois processos sempre acaba ocorrendo uma reação de hidrólise que leva a formação de um CIG hidrolisado, uma vez que o potencial de oxirredução do CIG está abaixo da janela de estabilidade da H_2O . De fato, a maioria dos compostos de intercalação doadores ou aceitadores de elétrons da grafita são instáveis em atmosfera.

Assim, um CIG contendo ácido sulfúrico ou nítrico, em seu estado mais oxidado pode, quando colocado em contato com a água, oxidá-la ou desinserir a espécie intercalada, com um acréscimo na concentração de oxigênio do CIG (OH, epóxidos). Já na superfície, o oxigênio pode estar presente em vários grupos, carboxilas, carbonilas, e fenóis ou formar ligações covalentes com átomos de carbono das vizinhanças.¹³

O produto da oxidação da grafita em ar leva à formação de CO_2 e CO , Porém, se a oxidação for cuidadosamente controlada em laboratório, ou seja, com uso de agentes oxidantes e ácidos fortes, por exemplo,¹³ pode ocorrer a superoxidação da grafita, levando à formação do óxido de grafita (OG). Este tipo de tratamento resulta na incorporação de oxigênio, em diferentes formas, na estrutura lamelar da grafita. Seja como grupos funcionais de superfície, como as carboxilas e carbonilas, ou como grupamentos interplanares como epóxidos e hidroxilas, ou até mesmo estruturas planares como os éteres.¹⁴

2.2.2. Óxido de grafita (OG)

O óxido de grafita, também conhecido como ácido grafítico, é conhecido há mais de 150 anos graças ao trabalho de Brodie¹⁵, que o sintetizou pela primeira vez no ano de 1859, através da oxidação de grafita do Ceilão com clorato de potássio e ácido nítrico fumegante.¹⁶ Desde então, outros métodos foram propostos para a

síntese do óxido de grafita, em sua maioria baseados em processos envolvendo fortes misturas oxidantes e ácidos concentrados. Esses processos são considerados lentos e perigosos (risco de explosão). Em 1958, um método mais rápido e mais seguro foi proposto por Hummers¹⁷. O método de Hummers (vide parte experimental) dispensa o uso do clorato de potássio, que em ácido concentrado libera grande quantidade de calor, e assim consegue-se produzir óxido de grafita em uma temperatura inferior a 45 °C e em poucas horas, o que significa grande economia de tempo, quando comparado aos outros métodos que levavam semanas.

Apesar de sua descoberta não ser recente, o comportamento do óxido ainda não é totalmente entendido. O OG é um composto não estequiométrico,¹⁸ sendo possível a presença de grupos ceto, epóxido e peróxido¹⁹ em sua estrutura, além de hidroxilas e carboxilas.²⁰ O OG costuma ser representado por uma fórmula média proposta por Hofmann apud Lee²⁰: $C_8O_2(OH)_2$ ou pela fórmula reduzida C_4O_2H ²⁰. Uma possível estrutura para o óxido está representada na figura 5.

Figura 5: Representação de estrutura de óxido de grafita contendo alguns dos possíveis grupos funcionais: carbonila, carboxila, epóxi e hidroxila.⁹

A estrutura em camadas da grafita é preservada no óxido, com algumas distorções, o que faz dele um material heterogêneo, com menor cristalinidade que a grafita.²⁰ Estudos de difração de raios-X identificaram no óxido a presença de duas camadas distintas intercaladas de maior e menor densidade, o que foi detectado em um pico de 12 Å na difração de raios-X. Isto se explica por um processo de intercalação de duas etapas, na formação do óxido, pois, como já explicado anteriormente no tópico sobre a intercalação ácida na grafita, as etapas de

intercalação e oxidação se sucedem.¹³ Os espaços interplanares no óxido aumentam de 3,35 Å na grafita, para 6-9 Å.²¹

O óxido de grafita é bastante higroscópico, podendo acumular até 12 % de água em sua estrutura (o espaçamento entre camadas pode variar de 6.4 a 11.3 Å dependendo da quantidade de água).²⁰ Isto se deve à presença de grupos funcionais ao longo do plano basal, ou seja, nas camadas do óxido. Nas bordas estão presentes carboxilas (-COOH), que se dissociam em água, além de outros grupos polares, como a hidroxila (-OH), por exemplo, que tem afinidade por água o que faz com que o óxido de grafita intercale moléculas de água entre as camadas. Esta propriedade do óxido de poder intercalar moléculas, além de aumentar a distância planar entre os planos da grafita, faz com que existam interações interplanares diferentes das existentes na grafita que são do tipo van der Waals. No caso do óxido as interações interplanares predominantes são do tipo ligações de hidrogênio. Além de moléculas de água, o óxido de grafita pode interagir com outros solventes polares, e também intercalar outros íons como Li^+ ou moléculas. No caso do OG obtido pelo método de Hummers, por exemplo, este pode conter ânions em sua estrutura, como o HSO_4^- , oriundo da síntese. Por essas razões, o OG é considerado um CIG.²² Porém, devido às suas propriedades únicas, alguns autores preferem classificá-lo separadamente.⁹

Quanto ao caráter hidrófilo, alguns autores preferem classificar o OG como anfifílico, e não puramente hidrofílico, pois embora possua grupos polares nas bordas, o plano basal é cheio de grupos hidrofóbicos (éteres, epóxidos). Isto explica porque o tamanho de grão pode afetar a dispersão do óxido e também, possibilita que o óxido de grafita atue como um surfactante, adsorvendo em interfaces e diminuindo sua tensão superficial. Uma vez que a presença de grupos - COOH é influenciada pelo pH, tal caráter anfifílico poderia ser ajustado por pH e/ou pelo tamanho do grão. Com características ao mesmo tempo de molécula e surfactante coloidal, o OG pode servir como dispersante em água de materiais insolúveis como a grafita e os nanotubos de carbono.²³ Macroscopicamente, o OG pode ter a forma de material particulado ou de um filme fino com aparência de papel. (vide capítulo 4)

Recentemente, o OG tem atraído muita atenção, por ser o precursor da produção em massa do grafeno, que consiste em um material nanométrico de excelentes propriedades, especialmente no ramo da eletrônica, que é nada mais do que uma única camada de grafita, com apenas um átomo de espessura. Uma vez

obtida a solução do óxido de grafita após tratamento em banho de ultrassom, este passa a óxido de grafeno²⁴, através do qual, com o uso de um agente redutor, pode-se sintetizar o grafeno.²⁵ Outra aplicação do óxido é na obtenção de algumas nanopartículas metálicas (que são obtidas geralmente da reação entre um GIC contendo potássio e etanol, com evolução de gás hidrogênio que auxiliam na esfoliação parcial das camadas grafíticas.⁹

No passado, o OG foi bastante investigado do ponto de vista eletroquímico, tendo sido proposto como material catódico para células à base de lítio, de altas capacidades faradaicas. Porém, a presença da água em sua estrutura limitava o seu funcionamento como cátodo nesses sistemas.²² É possível também, que seus altos valores de capacidade faradaica, fossem atribuídos à grafita e a outros materiais carbonáceos como o coque de petróleo, que eram usados na composição de tais “materiais eletroquimicamente ativos”. Mesmo assim, seu uso era limitado, pois mesmo com altos valores iniciais, tal capacidade se mostrava muito irreversível.²² De qualquer maneira, o óxido de grafita sem nenhum tratamento é bastante isolante.

Por ser obtido da grafita, algumas das vantagens do OG são o baixo custo, a simplicidade e a larga escala de sua produção. Além da grafita, outros materiais carbonáceos podem servir como precursores na síntese do óxido, como é o caso do coque.²⁶ Por ser também um CIG, o óxido de grafita também é capaz de se expandir rapidamente quando exposto a altas temperaturas, liberando os grupos funcionais que se volatilizariam na forma de H_2O , O_2 , CO_2 , entre outros, e regressando à estrutura da grafita, porém com grande distanciamento e desorganização entre as camadas, ou seja, um tipo de grafita expandida.

2.3. Expansão da grafita intercalada

Como alguns outros sólidos, como por exemplo, alguns silicatos naturais como a vermiculita e alguns metais de transição calcogênios, a grafita também pode ser expandida, ou esfoliada a partir dos CIGs anteriormente discutidos (CIG hidrolisado ou não). A esfoliação consiste na separação das camadas individuais, com a diminuição ou até a eliminação das interações entre os planos. Para tal, a presença de uma espécie intercalada se faz necessária. Acredita-se que o

aquecimento de um CIG leve à vaporização das espécies intercaladas e que então ocorra uma significativa expansão ao longo do eixo c cristalográfico²⁷. Esta expansão seria provocada pela pressão exercida por gases sendo liberados entre os planos de grafeno. Porém, alguns autores preferem tratar a expansão térmica como um processo de transição de fases (cristalográficas) causada pela remoção brusca das espécies intercaladas. As transições de “stage” ou fase provocariam o deslocamento dos planos de grafeno que poderiam levar a uma redução da interação de van der Waals provocando uma grande expansão interplanar. Na verdade, os dois processos podem estar presentes dependendo da temperatura aplicada para provocar a brusca expansão.²⁸

Qualquer CIG é virtualmente capaz de esfoliar-se. Industrialmente, porém, a grafita esfoliada é geralmente obtida através do hidrogenossulfato de grafita, também chamado de grafita expansível, já que em temperaturas acima de 100° C, o material tende a se expandir podendo atingir até 300 vezes o volume inicial.⁶

A grafita termicamente expandida (GTE) tem a forma de um material carbonáceo “espumoso” e vermiforme. Trata-se de um material quimicamente inerte (assim como a grafita), de baixa densidade e altamente resistente à temperatura, com vários poros de diferentes tamanhos, na faixa de 10 nm a 10 µm. Propriedades como a condutividade térmica e elétrica do material são determinadas pela estrutura porosa do material que varia enormemente. A forma final do material expandido depende das condições de síntese, bem como da composição do CIG e também da estrutura e tamanho das partículas do material carbonáceo de partida. Muitos autores^{13,29} acreditam que quanto maior o tamanho de grãos do material de partida, melhor ocorre a expansão. A explicação que se dá é que caso os cristalitos sejam muito pequenos, as espécies intercaladas podem restringir-se às bordas, não causando a necessária deformação dos planos em sua retirada, por isso a escolha da grafita em flocos, “flake”, cuja granulometria média varia de 50 a 150µm.⁶

O choque térmico, que é um dos processos mais utilizados na expansão da grafita, consiste na exposição do material intercalado a altas temperaturas, resultando, como citado anteriormente, em uma expansão unidirecional na direção perpendicular aos planos de grafeno. Para o hidrogenossulfato de grafita, as temperaturas de expansão variam de 600 a 1000° C. O tipo de aquecimento mais utilizado dá-se por exposição direta do material em fornos a altas temperaturas, já tendo sido propostos processos por indução, resistência, infravermelho, microondas,

laser e até mesmo aquecimento solar.²⁷ A estrutura resultante é formada basicamente por lâminas paralelas que entraram em colapso e deformaram-se desordenadamente, minimizando, assim, a interação entre as camadas. Por partir geralmente de compostos de intercalação a GTE pode apresentar em sua estrutura grupos funcionais, conforme a espécie inserida na grafita anteriormente.³⁰

2.3.1. Características estruturais da grafita expandida

Como dito anteriormente, a estrutura do material obtido é dependente do material de partida e da espécie intercalada, bem como do processo de síntese. Estudos mostram que a grafita expandida a partir do hidrogenossulfato de grafita, tem geralmente, macroscopicamente, a forma de uma nuvem negra formada por partículas “vermiformes” ou “sanfonadas”, que formam cilindros longos, porosos e distorcidos, seu comprimento sendo mais de 300 vezes superior às partículas do composto de intercalação, que tem a forma de discos achatados, ou plaquetas, enquanto seu diâmetro é o mesmo. A razão entre o comprimento dos chamados “vermes” e a espessura do “flocó” da grafita original é chamada de fator de expansão. Em menor escala, porém, imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura nos mostram que a microestrutura é basicamente a de uma rede planar de colméias, irregular.²⁷

2.3.2. Porosidade, densidade e área superficial específica

Outra característica da grafita esfoliada é a presença de micro-, meso- e macróporos, sendo os últimos, mais numerosos. Tal estrutura porosa faz da GTE um promissor adsorvente para petróleo e óleos pesados em geral, por exemplo. Porém, apesar do grande interesse teórico na química da grafita e seus compostos, a área superficial específica e a porosidade têm sido fracamente estudados. Não há dados sobre a influência das condições de síntese nestas características, embora saiba-se que a densidade de “*bulk*”, (termo em inglês usado para referir-se à densidade no

seio do material) da grafita esfoliada depende substancialmente do grau de oxidação da matriz de grafita expansível. Enquanto a grafita natural tem área superficial que varia de 0,6 a 5 m²g⁻¹, e os CIG tem áreas, aproximadamente cinco vezes maiores e são materiais praticamente sem poros, a GTE chega a ter áreas superficiais de até 100m²g⁻¹, (valores obtidos com o método eletroquímico),¹³ e poros que variam bastante em tamanho, tendo sido relatados na literatura valores em torno de 20 Å de raio. É também relatado que os valores de área superficial obtidos e tamanho de poros obtidos para GTEs obtidas eletroquimicamente é aproximadamente 2 vezes maior que as correspondentes GTEs obtidas por métodos químicos. Isto se deve a uma oxidação mais profunda na condição eletroquímica ou devido a uma maior concentração de espécies intercaladas na estrutura. Sabe-se também que o pressionamento das amostras de GTE leva a um decréscimo nos valores de área superficial. A maior contribuição na área superficial específica é pelos meso-poros, que são independentes da densidade, visto que os volumes dos micro-poros são geralmente muito pequenos (da ordem de 0,05cm³g⁻¹).³¹

A densidade, definida como a razão entre a massa e o volume ocupado por um material, é um importante parâmetro físico-químico. A densidade de um sólido é função da temperatura e depende dos elementos químicos que o constituem e da natureza da sua estrutura cristalina, isto é, a maneira como os átomos destes elementos estão arranajados na estrutura cristalina.³²

A densidade pode ser absoluta ou relativa, real ou aparente. A densidade relativa de um material é a relação entre a sua densidade absoluta (massa dividida pelo volume do material), e a densidade absoluta de uma substância estabelecida como padrão, geralmente a água. A densidade aparente depende dos espaços vazios existentes na amostra. Já a densidade real ou absoluta considera apenas a parte sólida. As medidas de densidade são geralmente feitas pelo princípio de Arquimedes, que consiste na imersão da amostra em um líquido de densidade conhecida, ou com o auxílio de um picnômetro que é um pequeno frasco de vidro construído de maneira que seu volume seja invariável. Obviamente, alguns problemas podem surgir no cálculo de densidades através dessa metodologia, principalmente quando a substância não é maciça. A substância pode ter densidade menor que o líquido, pode se dissolver nele ou até mesmo dificultar o acesso ao líquido devido a estruturas porosas de alta tensão superficial e viscosidade. No caso da grafita expandida, por exemplo, devido às suas características, um material em

pó, bastante poroso e muito leve, a picnometria líquida não é a mais indicada, por haver a probabilidade de erros na determinação do volume, e, por conseguinte, no cálculo da densidade. Um método mais indicado para esses casos seria a picnometria a gás. Um picnômetro a gás determina o volume dos sólidos por variação da pressão de um gás numa câmara de volume conhecido. O gás utilizado é geralmente o hélio, por ser leve, inerte e monoatômico.³³

A tabela 1 abaixo traz valores de densidades encontrados na literatura, para alguns dos materiais investigados neste trabalho:

Tabela 1 – Densidades de alguns materiais carbonáceos.

Material	Densidade (g·cm ⁻³)
Grafita natural	2,26 ⁹
Grafita expansível	0,2 a 0,6 ⁶
NTCPS [†]	0,8 ⁹
NTCPM [‡]	1,8 ⁹
Grafita expandida [§]	0,287 a 1,147 ²⁷
PVC	1,18 ³⁴

Além das características acima, existem outras maneiras de se avaliar a expansão da grafita. Um indicador do grau de expansão é o coeficiente de expansão, que é a razão entre o volume da material após a expansão, sem comprimi-lo e a massa da grafita intercalada. Coeficientes de expansão da ordem de 150 a 200 têm sido relatados.³⁵ Também são indicadores da expansão a porcentagem de perda de massa da grafita após a expansão e o tempo de

[†] Abreviação para nanotubo de carbono de parede simples

[‡] Abreviação para nanotubo de carbono de paredes múltiplas

[§] Valores referentes a densidade determinada por picnometria a gás hélio. Valores variam enormemente de acordo com a síntese escolhida, tipo de CIG, tamanho do grão da grafita de partida, etc.

expansão. A literatura relata tempos médios de 30 s para temperaturas de expansão em torno de 1000° C, por exemplo.

2.3.3. Aplicações da grafita expandida

A GTE é um material facilmente compressível e moldável em diferentes formas, como, por exemplo, folhas. Diversas são as aplicações industriais da GTE em suas diferentes formas, principalmente na indústria de sorção de óleos combustíveis, suportes para outros materiais dispersos, isolantes térmicos e aplicações eletroquímicas, como, por exemplo, em pilhas alcalinas.

As propriedades gerais da grafita, intensificadas na grafita expandida, como a estabilidade química, a alta resistência à temperatura, a condutividade^{**}, lubrificação, além das exclusivas da GTE (elevada porosidade, baixa densidade, alta área superficial específica) fazem desta um excelente e promissor material do ponto de vista tecnológico. Uma importante distinção entre a GTE e outros materiais carbonáceos em pó, é sua habilidade de formar “artigos” na ausência de ligantes, “*binder*”, já que a GTE pode ser facilmente enrolada na forma de folhas flexíveis, compactada para formar anéis de lacres e vedação, ou simplesmente, parte de compósitos de várias funções.¹³ Esta rica combinação de propriedades proporciona condições favoráveis para o desenvolvimento de diversos materiais.

As folhas de GTE produzidas por rolamento, possuem espessura entre 0,15 e 1,5 mm, densidade entre 0,7 e 1,3 g·cm⁻³, força tensional entre 4 a 7 MPa e resistividade elétrica de 0,3 a 0,7 x 10⁻⁴ Ωm. Devido à sua alta inércia em meios corrosivos e à sua estabilidade térmica, combinadas à elasticidade e plasticidade, compósitos contendo GTE são excelentes substitutos para materiais como asbesto, cobre e chumbo, entre outros, usualmente usados em sistemas de armazenagem e vedação.

Problemas ambientais como remoção, recuperação e reciclagem de óleos pesados, acidentalmente derramados nos oceanos, também tem uma solução que passa pela GTE, que tem uma excelente capacidade de sorver esses óleos. Os três

^{**} A condutividade depende do conjunto de propriedades da grafita expandida. Nem toda grafita expandida apresenta condutividade elétrica adequada.

fatores determinantes da eficiência das GTE na sorção de óleos são a viscosidade, o volume de expansão e o tamanho de partícula.³⁶

As GTEs podem ser boas condutoras elétricas, embora isso vá depender muito das características da síntese e do material de partida. Como exemplo de sua utilização em sistemas elétricos, a GTE é utilizada como aditivo em eletrodos de baterias de lítio e ainda mais utilizada como material catódico em pilhas alcalinas.³⁷

Ambas as grafitas expansível (intercalada) e expandida tem sido usadas como material empregado na extinção de chama, em alternativa a materiais halogenados, como já citado na introdução e que voltará a ser discutido no capítulo 4.^{4,38}

2.4. Poli(cloreto de vinila) - PVC

O poli(cloreto de vinila), PVC, é um polímero termoplástico, isto é, moldável através do aquecimento, que é obtido pela polimerização do gás cloreto de vinila. É atualmente o segundo termoplástico mais consumido no mundo. A polimerização do cloreto de vinila acontece via radicais livres e dá origem a um sólido de baixa cristalinidade (% de cristalinidade depende das condições de polimerização), de cor branca e alta massa molecular, rígido e quebradiço.³⁹ Ao contrário dos outros materiais plásticos, o PVC não é 100% obtido do petróleo. 57% de sua composição é formada por cloro, que é oriunda do sal marinho.⁴⁰

A larga utilização industrial do PVC deve-se à sua grande versatilidade (o PVC é considerado o mais versátil dos plásticos). Isto se deve à necessidade e à possibilidade da incorporação de aditivos na etapa de processamento do produto, sendo que uma vasta gama de substâncias pode a ele ser incorporada, fazendo variar bastante as características do produto final. Sua versatilidade é devida não apenas ao número de aditivos que podem ser adicionados ao PVC, mas também às várias maneiras de moldá-lo, como por exemplo, por injeção, por extrusão, por calandragem etc.⁴¹ Alguns exemplos de aditivos que costumam ser incorporados ao PVC são: plastificantes, estabilizantes, antiestáticos, lubrificantes, pigmentos etc., sendo os plastificantes, sem dúvida, os mais importantes industrialmente. Plastificantes são, em sua maioria, ésteres e poliésteres, que adicionados ao

material modificam propriedades do mesmo como: processabilidade, flexibilidade, dureza, entre outros.

Devido à esta grande versatilidade, o PVC tem inúmeras aplicações, que vão do uso na construção civil ao ramo de brinquedos infantis. Os principais empregos do PVC são no ramo das embalagens, calçados, mas principalmente na construção civil, sendo o PVC um material amplamente utilizado em fios, cabos, tubos e conexões, que somam 69% da demanda total de PVC no Brasil. Sua utilização no setor é devida ao excelente custo-benefício, quando confrontado com madeira, metais e cerâmica, por apresentar vantagens como facilidade de instalação, baixa necessidade de manutenção, isolamento térmico e acústico, não-inflamabilidade, entre outros.⁴²

Quanto às propriedades térmicas, o PVC puro é bastante instável e degrada-se em presença de radiação ultra-violeta, radiação gama ou calor, por isso ele sempre leva em sua composição aditivos estabilizantes. Na presença de um destes fatores, ocorre um processo conhecido como desidrocloração, que consiste na liberação de HCl gasoso, com a consequente formação de sequencias poliênicas e ligações cruzadas na cadeia. Tal processo é responsável pela degradação do PVC, ou seja, perda de suas funções pela diminuição da massa, e pode ser indicado por uma mudança de coloração que chega a ir do amarelo até o marrom escuro.⁴² O processo da desidrocloração está representado abaixo por suas reações:

A perda de um átomo de cloro e de um átomo de hidrogênio em carbonos vizinhos acarreta uma dupla ligação entre estes carbonos. Dessa maneira, o cloro vizinho à dupla ligação fica altamente ativado e deixa a estrutura dando sequencia ao processo de degradação. Dessa forma, formam-se sequencias de polienos conjugados, e a mudança de cor é devida à formação das ligações duplas

conjugadas. Tais sequências de polienos, por seu turno, também sofrem oxidação e são fonte de uma série de compostos aromáticos, quando as temperaturas são elevadas (combustão).

A estabilidade térmica do PVC também depende da maneira como este foi sintetizado, e da presença de aditivos em sua estrutura. Isto é, alguns processos de síntese, deixam um maior número de impurezas na estrutura do polímero, ou induzem a formação de defeitos estruturais na cadeia do PVC, que podem agir como sítios de iniciação de seu processo de degradação. Estes defeitos na estrutura podem ser causados também por um processo oxidativo que pode ocorrer nas etapas de secagem e armazenamento do polímero. Os átomos de cloro ligados a essas estruturas defeituosas são bastante reativos (lábeis). Já os aditivos, estes podem atuar de maneira positiva ou adversa quanto à estabilidade térmica final do polímero, sendo que muitos acabam por aumentar bastante sua instabilidade, como é o caso de muitos plastificantes, antiestáticos e pigmentos.⁴³

Por conseguinte, do ponto de vista ambiental, o PVC é um pouco controverso, pois embora seus artigos apresentem longa vida útil (aproximadamente 50 anos) e a reciclagem seja possível, os subprodutos oriundos dos aditivos e os gases oriundos da sua incineração (compostos clorados como clorofenóis e dioxinas) são tóxicos. Muitos estabilizantes térmicos são à base de metais pesados como o chumbo, por exemplo, o que traz problemas para a reciclagem do mesmo.

Dada a sua grande importância no contexto atual faz-se necessário desenvolver aditivos que aumentem a segurança no uso do PVC, prevenindo eventos relacionados à sua degradação e não tragam consequências negativas do ponto de vista ambiental.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntese dos materiais

3.1.1. Preparo do óxido de grafita (OG)

O óxido de grafita (OG) foi preparado de acordo com o método de Hummers¹⁷, que consiste na mistura anidra de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio à grafita natural (em flocos), em banho de gelo, a fim de evitar grandes aumentos de temperatura. A proporção em massa de reagentes, utilizada foi de: 1 : 0,5 : 3 g, respectivamente para a grafita (Flake, Nacional de Grafite S.A), NaNO_3 (P.A, 99% de pureza, F.Maia) e KMnO_4 (P.A, 99% de pureza, Synth), em excesso de H_2SO_4 (concentrado, 95-98%, F.Maia). O permanganato de potássio foi adicionado lentamente para que a temperatura do sistema não ultrapassasse os 25° C. Após o término da adição do agente oxidante (permanganato), a mistura foi deixada em agitação por 30 minutos, sendo depois retirada do banho de gelo em que estava e diluída com água destilada a fim de ocorrer a hidrólise. Esta etapa foi realizada cuidadosamente, pois a temperatura do sistema aumenta bastante. Após o término da reação foi adicionada água destilada tratada com peróxido de hidrogênio (P.A. 30-32% P-V, F.Maia) para reduzir as impurezas e evitar sua precipitação. A mistura foi então filtrada a quente e obteve-se um precipitado de cor marrom-dourada que foi re-dissolvido, filtrado e seco em temperatura ambiente por vários dias. O pH da solução, antes e depois da lavagem, foi medido com papel indicador universal, marca J.Prolab.

3.1.2. Tratamentos térmicos do óxido de grafita

O óxido de grafita preparado quimicamente na etapa anterior foi submetido a choques térmicos em diferentes temperaturas, tal qual o procedimento realizado com a grafita intercalada descrito na introdução. O OG nas formas de filme fino e material particulado foram inseridos em um forno do tipo mufla, marca: EDG, modelo: EDGCON5P, previamente aquecido até a temperatura desejada. Cada amostra de OG foi pesada em balança eletrônica analítica da marca Scientech, inserida em cadinho de cerâmica coberto com folha de alumínio e retirado assim que se escutava o barulho relativo à expansão. As condições de aquecimento foram:

- a) Velocidade ou rampa de aquecimento R : $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- b) Temperatura de expansão L : $L_1=350^{\circ}\text{C}$, $L_2= 500^{\circ}\text{C}$, $L_3= 650^{\circ}\text{C}$, $L_4= 900^{\circ}\text{C}$
- c) Tempo de permanência na temperatura final D: variável. Até o momento da expansão.

Após a retirada do forno, os cadinhos foram levados à capela, onde receberam furos no papel alumínio, a fim de deixar escapar os gases gerados na expansão e resfriar a amostra. Após terem atingido a temperatura ambiente, as amostras foram pesadas no cadinho (cuja massa já fora determinada anteriormente), a fim de se calcular a porcentagem de perda de massa através da equação:

$$\% \text{ perda de massa} = 100 - (\text{mf} \cdot 100 : \text{mi}) \quad (12)$$

onde mf é a massa da amostra após a expansão e mi é amostra do filme de óxido antes da expansão.

Os tempos de cada expansão também foram registrados com o auxílio de um cronômetro marca Cronóbio®.

Uma alíquota de cada amostra expandida foi diluída em água e teve seu pH medido após alguns minutos. As amostras cujo pH ainda estava ácido foram lavadas com água em abundância até a neutralização.

As amostras foram, então, deixadas em estufa a vácuo marca: Solab modelo: SL104-30, a 120°C , para completa eliminação de água, por algumas horas e sendo depois armazenadas em dessecador a vácuo.

3.1.3. Preparação dos compósitos de polímero e grafita expandida

Foram preparadas membranas de 8 cm de comprimento x 1cm de largura com massa média de $0,0804 \pm 3,1 \times 10^{-3}$ g moldadas em um laminador do tipo “Doctor Blade” adaptado. Cada membrana levou a composição de 80% em massa do polímero em pó PVC EM 5374 MB da SOLEF® e os 20% restantes de um diferente tipo de grafita. As grafitas utilizadas foram as 4 grafitas obtidas a partir do tratamento térmico do óxido, a grafita “flake” usada na síntese do OG e uma grafita expandida de uso comercial. O material foi misturado em tetrahidrofurano (Mallinckrodt, 99% pureza), deixado sob agitação magnética por aproximadamente 24 horas e espalhado no Doctor Blade (sem exercer pressão), até a secagem em temperatura ambiente. Após a retirada as membranas eram armazenadas em dessecador a vácuo e reservadas para análises posteriores.

Figura 6: Vista superior do laminador “Doctor Blade” usado como molde para as membranas compósitas de polímero e grafita.

3.2. Técnicas de análise e caracterização

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi realizada para observação da forma e tamanho dos grãos das grafitas e óxido, bem como observação das camadas e seus espaçamentos, possibilitando a comparação entre as diferentes estruturas obtidas. Este estudo foi realizado em um equipamento Zeiss, marca EVO 50, Cambridge UK, por SE (detecção elétron secundário) e em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (SEM-FEG JSM 6330F) com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo do LNLS.

3.2.2. Determinação das densidades através do método do picnômetro

As densidades dos diferentes materiais sintetizados foram obtidas com o auxílio de um picnômetro de 50 mL. Cada medida foi realiza três vezes para cada amostra. O líquido utilizado como padrão foi o álcool isopropílico (F.Maia, 99,5% de pureza), por ter baixa densidade. O procedimento utilizado foi o seguinte:

1) Calibração do picnômetro:

- Em um béquer de 250 mL colocou-se 150 mL de água destilada, esperou-se 10 minutos para que o sistema atingisse o equilíbrio térmico e determinou-se a temperatura da água;
- Pesou-se o picnômetro vazio e seco, obtendo-se a massa m_p ;
- O picnômetro foi preenchido cuidadosamente com água do béquer e deixado no mesmo banho de maneira que sua parte superior ficasse para fora. Após atingido o equilíbrio térmico secou-se o picnômetro por fora e pesou-se o picnômetro com água obtendo-se a massa m_a ;

- Sabendo-se as massas do picnômetro e da água, bem como a densidade da água na temperatura aferida (23° C), determinou-se o volume da água, que passou a ser o volume do picnômetro V_p .

2) Determinação das densidades das amostras:

- O picnômetro foi lavado três vezes com álcool isopropílico a fim de se eliminar resíduos de água. A massa do sistema foi medida sendo chamada de m_i . A diferença entre a massa do picnômetro com o álcool, da massa do picnômetro vazio forneceu a massa do álcool. Esse valor dividido pelo volume do picnômetro aferido na calibração forneceu a densidade do álcool na temperatura do experimento.

- O picnômetro foi novamente limpo e seco e preenchido com a amostra cuja densidade se desejava determinar e então colocado no banho de água até atingir o equilíbrio térmico. Foi realizada a pesagem do sistema picnômetro mais amostra, obtendo-se a massa m_{pa} ;

- Completou-se o picnômetro (contendo a amostra) com álcool e imediatamente foi realizada a pesagem para evitar perda de massa por evaporação. A temperatura do líquido foi novamente medida, confirmando-se o mesmo valor. A nova massa foi chamada de m_f .

Os cálculos efetuados foram os seguintes:

$$d = \frac{m}{V} \quad (13)$$

$$d_{\text{água}} = \frac{m_a - m_p}{V_{\text{picnômetro}}} \quad (14)$$

$$d_{\text{álcool}} = \frac{m_i - m_p}{V_{\text{picnômetro}}} \quad (15)$$

$$V_{\text{álcool}} = \frac{m_f - m_{pa}}{d_{\text{álcool}}} \quad (16)$$

$$V_{\text{amostra}} = V_{\text{picnômetro}} - V_{\text{álcool}} \quad (17)$$

Aplica-se a equação (13) diretamente para a amostra. A figura 7 ilustra o sistema utilizado na aferição das densidades.

Figura 7: (a) banho de água a 23° C (temperatura ambiente) e materiais utilizados; (b) sistema contendo picnômetro + amostra + álcool isopropílico).

3.2.3. Análise de Área Superficial Específica pelo método BET

As análises de área superficial específica (ASE) das grafitas expandidas foram realizadas em um equipamento Quantachrome NOVA 1200 e através do software NOVA “Gas Sorption Analyser version 5.01”. O método BET (Brunauer-Emmet-Telller) trata-se de um processo de absorção e dessorção de nitrogênio na superfície da amostra em diferentes pressões e sob uma temperatura de 77 K. É gerada uma curva de acordo com a equação 1 abaixo:

$$\frac{1}{W[(P/P_0)-1]} = \frac{1}{Wm_{\infty}C} + \frac{C-1}{Wm_{\infty}C} (P/P_0) \quad (18)$$

W é a massa do gás adsorvido e P: P₀ é a pressão relativa do sistema. A área superficial do material pode ser, então, obtida da equação 18 que é chamada

de equação BET. W_m é a massa do adsorbato (N_2) que constitui a monocamada que recobre a superfície da amostra e C é chamado de constante BET. Determinando-se o parâmetro W_m é possível obter a ASE a partir da equação 19:

$$S_t = \frac{W_m \cdot N_{av} \cdot A_{cs}}{M} \quad (19)$$

S_t é a área superficial, W_m é a massa de adsorbato da monocamada, N_{av} é o número de Avogrado ($6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas.mol⁻¹), A_{cs} é a área de secção transversal do adsorbato (para o N_2 a 77 K, $A_{cs} = 16,2 \text{ \AA}$) e M é a massa molecular do adsorbato (N_2 , 14.0 g.mol⁻¹).

As amostras de grafitas preparadas foram pesadas em uma balança eletrônica analítica da marca Scientech e foram feitas isotermas de adsorção e dessorção, obtendo-se os valores de área superficial específica (m².g⁻¹).

3.2.4. Análises térmicas – Análise Termogravimétrica (TGA), Análise térmica diferencial (DTA) e Análise termogravimétrica derivada (DTG).

As técnicas de análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica derivada (DTG) foram utilizadas na análise do material precursor das grafitas expandidas (óxido de grafita) e nos compósitos formados pelo polímero (PVC) e pelas diferentes grafitas.

Tais análises foram realizadas em um equipamento de análise simultânea SDT 2960 – TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio e ar sintético (no caso do óxido) e apenas em ar sintético no caso dos compósitos, numa velocidade de aquecimento de 10° cm⁻¹ até a temperatura de 800° C.

3.2.5. Teste de chama

Uma vez preparadas as amostras contendo o polímero e os diferentes tipos de grafitas foram realizados os testes de chama, a fim de se observar o comportamento das amostras ao serem incineradas e compará-las, a fim de se testar a viabilidade das grafitas produzidas a partir da expansão do óxido de grafita na extinção da chama.

Primeiramente, as amostras foram penduradas na vertical, com o auxílio de um gancho, e então foram colocadas em contato direto com a chama de uma vela por 10 s, sempre na mesma posição, (extremidade inferior). Propriedades visuais como o tempo de ignição e a cor da chama foram anotadas, bem como a massa de cada membrana, antes e depois da queima, avaliando-se assim a massa de resíduo deixada.

O teste foi realizado três vezes e os valores apresentados (vide capítulo 4) representam a média aritmética desses valores.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Grafita Expandida

O óxido de grafita preparado pelo método de Hummers¹⁷ tem o aspecto de um sólido marrom-amarelado e é bastante difícil de filtrar, já que forma uma espécie de “lama” quando lavado em água. Mesmo assim, a filtração a vácuo foi conduzida, e o precipitado foi separado da solução, que continha dissolvidas várias impurezas formadas como subprodutos da reação de oxidação pelo KMnO_4 em H_2SO_4 . O óxido de grafita pode ser obtido na forma de filme fino, ou membrana auto-sustentada, e também na forma de material particulado. Quando em fase aquosa ele forma uma dispersão de coloração marrom amarelada como pode ser visualizado na figura 8.

Figura 8: Dispersão do óxido de grafita em H_2O antes da filtração.

Para os estudos de expansão foram utilizados dois tipos de óxidos um obtido em pH 2 e o outro, lavado com abundância de H_2O até pH 7. A figura 9 mostra a membrana auto-sustentada de óxido (obtida de solução de pH 2) e o aspecto do material resultante da expansão do óxido:

Figura 9: (a) e (b) Membrana de óxido antes da expansão; (c) e (d) material particulado obtido da expansão a 350° C.

O óxido de grafita na forma de filme é convertido em material particulado com um aspecto similar ao do negro de fumo, ou seja, a grafita se torna um material particulado extremamente leve e diferente da grafita em flocos. Entretanto, o volume ocupado pela grafita expandida depende significativamente da temperatura utilizada para expansão da mesma. Nas temperaturas inferiores a 500° C, observou-se um grande aumento do volume, enquanto que para temperaturas superiores a variação de volume no cadinho é pequena. De fato, em 900° C a grafita, após o tratamento térmico, mantém-se no fundo do cadinho com a membrana. O material particulado se mantém agregado.

Além da diferença nos volumes ocupados pelos materiais particulados resultantes das diferentes expansões, outra variável foi o tempo de exposição do material ao calor até sofrer a expansão. Quanto menor a temperatura de tratamento maior o tempo para a ocorrência da expansão para uma mesma massa de óxido utilizada. Foi observada, também, uma visível emissão de gases, com formação de espessa fumaça branca, principalmente no caso das amostras de temperaturas mais baixas.

Outra característica que foi observada foi a mudança de pH das amostras, quando dispersas em água após a expansão. As amostras de temperaturas mais

baixas ($T < 500^{\circ}\text{C}$), quando deixadas em água destilada, apresentaram pH ácido (~ 3) próximo ao pH do óxido de partida, já as amostras expostas a temperaturas mais altas apresentaram pH próximo a 7. Foi possível notar também, que todas as amostras tiveram grande perda de massa (mais de 50% da massa do óxido de partida).

A tabela 2 resume os principais parâmetros observados após a expansão do óxido de grafita. Os resultados da tabela 2 referem-se ao óxido de grafita obtido em pH 2. Para o caso do óxido obtido em pH 7 não foi observada expansibilidade nas mesmas temperaturas utilizadas para óxido com pH 2, independente do tempo de tratamento térmico.

Tabela 2 - Características das amostras de óxido de grafita (OG) expandidas a diferentes temperaturas: 350, 500, 650 e 900°C . Tempo médio para expansão (s) e perda de massa média, para uma massa média de OG = $0,0759\text{g} \cdot 5 \times 10^{-3}$.

Amostra	Tempo (S)	Perda de massa (%)	Desvio padrão da média amostral
GE 350	108	65,22	3,67
GE 500	63	64,76	1,77
GE 650	60	90,64	0,20
GE 900	31	58,29	3,68

A tabela 2 mostra que a expansão do óxido de grafita é um processo complexo que pode envolver a desinserção de espécies que são encontradas entre os planos basais ou de grafeno que constituem a grafita, por exemplo, íons HSO_4^{-1} , moléculas de H_2O e também de grupos de superfície (OH, COOH). Assim, a tabela 2 demonstra que não existe uma correlação simples entre o tempo e a temperatura de expansão, uma vez que a cinética de remoção dessas espécies químicas e a

expansão da grafita (óxido) parecem depender de muitos fatores. Os mecanismos de expansão não são ainda totalmente esclarecidos. Acredita-se que a expansão da grafita, ou o aparecimento da força necessária para superar a atração de van der Waals e ligações de hidrogênio, esteja associada com a conversão gasosa das várias espécies alocadas no interior da grafita. Uma possibilidade seria a conversão das espécies em vapor de água e nos gases CO_2 , CO e SO_2 , além de ácido sulfúrico, pois é observada uma fumaça branca espessa que gera um incômodo respiratório, como o causado pelos ácidos.

Nas condições aplicadas supõe-se que seja necessária a presença de íons HSO_4^- , uma vez que o óxido de grafita obtido em pH neutro não expande. A lavagem sucessiva leva a mudança do pH ácido para neutro porque íons de HSO_4^- são removidos. De fato, estudos de grafita expandida obtidas por método eletroquímico também tem esse tipo de comportamento.

4.2. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 10 a 16 apresentam as imagens feitas por microscopia de varredura eletrônica (MEV) das amostras de grafitas e do óxido.

As figuras 10 (a) – 10 (e) mostram micrografias da grafita natural em flocos em diferentes magnitudes. Observa-se que os agregados de cristalitos na grafita em flocos apresentam grande variedade de formas e tamanhos. Conforme dados da literatura, a grafita “flake” natural pode chegar a ter cristalitos maiores que $100\ \mu\text{m}$.⁶ No presente estudo a grafita natural havia passado por um processo de moagem tipo martelo.

Figura 10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da grafita em flocos (Flake). (a) aumento 100 x; (b) aumento 330x; (c) aumento 1000x; (d) aumento 2000x; (e) aumento 5000x

As figuras 11 (a) e (b) e 12 (a) – (g), mostram diferentes visualizações do óxido de grafita. No caso do óxido de grafita as micrografias não são muito esclarecedoras sobre sua morfologia. Este fato reflete seu caráter elétrico bastante isolante. A figura 11 foi feita a partir da observação do óxido na forma de material particulado, e é possível ver que os seus cristalitos são diferentes do “flake” de partida. O processo de oxidação da grafita parece curvar o plano basal de alguns cristais e também parece provocar uma redução na espessura do cristais do “flake” de partida, sugerindo que no processo ocorre uma desagregação de alguns planos durante a intercalação. De fato, o aumento da distância interplanar pode gerar um estresse mecânico entre os grãos contribuindo assim para explicar a redução na espessura do “flakes” quando convertidos em óxido. Já a figura 12 é uma vista em diferentes aproximações da secção transversal do óxido na forma de filme fino. É possível notar que a estrutura lamelar da grafita está presente, embora, com distorções como já mencionado. Novos arranjos do cristal parecem surgir, devido às interações entre os grupos funcionais.

Figura 11: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do óxido de grafite. (a) aumento de 3000x; (b) aumento de 10000x.

Figura 12: Secção transversal do óxido de grafita. (a) 1.000 x; (b) 2.000 x; (c) e (d) 5.000 x; (e) 10.000x; (f) e (g) 15.000x.

Nas figuras 13 a 16, temos as micrografias obtidas para os materiais de expansão obtidos a partir do óxido de grafita, nas diferentes temperaturas. A GE obtida da expansão do hidrogenossulfato de grafita pode possuir uma estrutura “vermiforme” ou tipo mola ou parafuso quando observada em microscópio. Esses chamados “vermes” são estruturas individuais relativamente grandes (chegam a ter meio milímetro de diâmetro) relacionadas com a expansão da grafita ao longo do eixo c. As vistas panorâmicas das amostras obtidas a partir da expansão do óxido, porém, não revelam estas estruturas.

A figura 13 apresenta micrografias da GE 350, onde é possível notar as camadas com deformações com diferentes espaçamentos entre si. Na GE expandida a 350° C existem dois tipos de cristais, um à semelhança do óxido de grafita original e outro do tipo esponja que mostra a ocorrência da reorganização das camadas durante o processo de expansão. Esse resultado sugere que parte do óxido pode não ter sofrido expansão efetiva ou completa durante o tempo que amostra permaneceu exposta a 350° C, sugerindo que a ocorrência de expansão em uma dada temperatura depende da forma do cristal de partida (tamanho, espessura, forma). De fato, foi observado que, durante o experimento de expansão a 350° C, a amostra “explodia” mais do que uma vez o que pode ser uma indicação de que grafitas com diferentes formas, como é o caso da grafita “flake”, apresentam cinéticas diferentes de expansão. Para amostras expandidas na temperatura de 500° C foi observado um efeito similar (fig. 14).

Figura 13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do óxido de grafita expandido a 350° C. (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 10.000x e (c) aumento de 30.000x.

Figura 14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do óxido de grafita expandido a 500° C. (a) e (b) aumento de 1000x;

Para o caso da GE acima de 500° C (figs.15, 16) observa-se em maior frequência a presença de cristais deformados com espessura menor que nas demais amostras. As “esponjas” ainda podem ser observadas, porém as espessuras das mesmas são menores do que aquelas encontradas nas amostras expandidas abaixo de 500° C. Essas diferenças parecem sugerir que o processo de expansão é menos susceptível ao tamanho e forma de grãos quando esse ocorre em temperaturas mais elevadas. Sabe-se que o processo de expansão ocorre de forma mais bem sucedida em cristais maiores do que menores, devido aos primeiros terem maior

número de espécies intercaladas, aptas para provocar a expansão, por essa razão os cristais com menor dimensão deveriam ser os responsáveis pela geração das estruturas tipo esponja. Com o aumento da temperatura os gases eventualmente gerados no interior dos planos e, ou as transições de fase responsáveis pela desagregação dos planos dos cristais acabam sendo suficientes para vencer as forças de coesão existentes em todos os cristais.

Figura 15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do óxido de grafita expandido a 650° C. (a) aumento de 500x; (b) aumento de 3000x; (c) aumento de 5.000x; (d) e (e) aumento de 20.000 e (f) aumento de 80.000x.

Figura 16: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do óxido de grafita expandido a 900° C. (a) e (b) aumento de 20.000x; (c) e (d) aumento de 80.000x.

4.3. Determinação de densidade por picnometria

As densidades relativas das amostras de grafita foram estimadas pelo método do picnômetro (tabela 3). Embora, como já explicado na introdução, esse não seja o melhor método para a determinação de densidades de substâncias porosas, na ausência de um picnômetro a gás, método mais adequado, este foi realizado a fim de se avaliar o comportamento das densidades conforme o grau de expansão. As densidades apresentadas na tabela 3 estão dentro da faixa de densidades das grafitas expandidas encontradas na literatura (tabela 1). As densidades das grafitas “flake”, de uma GE comercial e do óxido de grafita também foram mensuradas. Pode-se observar que a amostra GE900 possui a menor densidade, e que as densidades diminuem conforme aumenta a temperatura de expansão. Assim, para as condições usadas no presente trabalho, a temperatura que leva a uma maior expansão é a de 900°C, ou seja, uma grafita menos densa que contém uma quantidade razoável de cristais com menor espessura.

Tabela 3 - Densidades relativas ao álcool isopropílico, para as amostras de grafita e óxido de grafita (23°C). Os valores foram obtidos realizando-se uma média de 3 experimentos.

Amostra	Densidade relativa (álcool isopropílico) (g·cm ⁻³)
Flake	2,5536
GE comercial	1,3797
OG	1,1504
GE 350	0,7360
GE 500	0,3405
GE 650	0,3280
GE 900	0,2476

4.4. Isotermas de adsorção - dessorção de N₂

A figura 17 mostra as isotermas de adsorção e dessorção para duas amostras de grafita preparadas a partir do óxido (GE 500 e GE 900).

O perfil das isotermas de adsorção e dessorção fornece informações sobre a distribuição, área superficial específica, geometria do poro e do modo como o adsorbato (no caso, N₂) recobre a superfície dos materiais analisados. De acordo com a IUPAC, as isotermas podem ser classificadas em 6 diferentes tipos, para equilíbrio gás-sólido. Essa é uma nova classificação, onde se adicionou um sexto tipo à antiga classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller).⁴⁴

De acordo com a classificação atual, as isotermas para as grafitas expandidas a partir do óxido apresentam perfis bastante semelhantes, do tipo III. Este perfil é encontrado em adsorventes macroporosos sem interações com o adsorbato. É considerado macroporoso um adsorvente cujo diâmetro médio dos poros é maior que 50nm. De fato, a formação de macróporos já era uma característica esperada para a GTE, uma vez que muitas de suas aplicações dependem dessa característica, por exemplo, a sorção de óleos e a também a extinção de chama. Além desta característica, pode-se inferir também, que os poros

sejam bem abertos, pois houve facilidade na dessorção, conforme se pode perceber pela proximidade entre os valores de adsorção e dessorção.

Figura 17: Isotermas de adsorção e dessorção para as amostras de grafita expandida GE500 e GE900.

Os materiais de partida (grafita em flocos e óxido de grafita) são substâncias não porosas cristalinas (o óxido possui também fases amorfas), de área superficial bem mais baixa que a grafita expandida. A tabela 4 traz os dados de área superficial específica (ASE) calculadas pelo modelo BET (Brunauer- Emmet-Teller).

Tabela 4 - Dados da análise de área superficial específica, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros das amostras de óxido de grafita após a expansão.

Amostra	ASE (m^2g^{-1})
GE 350	71
GE 500	97
GE 650	97
GE 900	158

Pode-se notar que há um grande aumento da área superficial com o aumento da temperatura de expansão, pois o óxido exposto a 350° C apresentou uma área superficial de 71 m²g⁻¹ (já bastante grande se comparada à área superficial da grafita em flocos, da ordem de 5 m²g⁻¹), as amostras expandidas a 500 e 650° C, apresentaram, ambas, ASE de 97 m²g⁻¹, e a amostra expandida à maior temperatura (900° C) possui uma ASE que corresponde a mais do que 30 vezes o valor da ASE da grafita natural de partida, no valor de 158 m²g⁻¹.

A amostra GE 900 obteve um valor de ASE muito superior aos relatados na literatura para as GTE oriundas do hidrogenossulfato de grafita. Para estas grafitas, a ASE para o método eletroquímico costuma ser menor que 100 m²g⁻¹, sendo que para o método químico costuma ser da ordem da metade. O método de expansão a partir do óxido mostrou que em temperaturas relativamente baixas consegue dar origem a ASE bem altas (70 m²g⁻¹) para GE 350, enquanto que para a GTE obtida pelo processo industrial de intercalação, as ASE são bem menores (~ 40 m²g⁻¹), em temperaturas de expansão próximas de 1000° C.

4.5. Análises térmicas – Análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica derivada (DTG).

As figuras a seguir mostram as curvas TGA, DTA e DTG para o óxido de grafita, para o PVC e para as membranas preparadas com as amostras de grafita.

As figuras 18 (A) e (B), e 18 (C) e (D) mostram as curvas TGA, DTA e DTG para o óxido de grafita em ar sintético e gás nitrogênio, respectivamente. Analisando-se apenas os TGAs, nota-se que o primeiro degrau, etapa que vai da temperatura ambiente até os 150° C, é bastante semelhante em ambos os gráficos. Esta etapa mostra uma perda de massa inferior a 15%, e é devida principalmente à secagem do material, que, de acordo com a revisão bibliográfica, pode acumular até 12% de água em sua estrutura. Porém, sabe-se também, que por volta dos 60° C, já se inicia o processo de degradação do óxido, com a perda de alguns grupos funcionais.¹⁴ Na verdade, a perda de massa se inicia mesmo antes dos 50° C. Ainda em ambos os gráficos, é possível acompanhar um segundo degrau de perda de massa mais significativa a partir de 150° C. Nesta etapa, intensifica-se a

decomposição do óxido de grafita, com a vaporização de seus grupos funcionais de superfície, como indicado por um pico de um evento exotérmico por volta de 190° C em ambas as curvas DTA. A partir daí, começam as diferenças entre os dois experimentos. Na análise DTA feita em ar, pode-se notar outro pico exotérmico logo após 500° C acompanhado de perda intensificada de massa após essa temperatura, levando à quase extinção de resíduos até o fim do experimento. Esta etapa é referente à carbonização da amostra, com a liberação de gases de combustão. Tal efeito, que se deve a uma reação com o oxigênio do ar, não tem um equivalente no experimento realizado em atmosfera inerte de N₂, por isso observa-se um resíduo de massa de óxido de aproximadamente 40%, até os 800° C finais, indicando que a perda de massa nesse caso deve-se apenas à perda de espécies intercaladas e à quebra de ligações dos grupos da superfície.

Figura 18: Análises térmicas para o óxido de grafita: (A) e (B) em ar sintético; (C) e (D) em nitrogênio.

As figuras 19 (A) e (B) exibem o processo de decomposição do PVC. Há duas etapas principais que podem ser apontadas nos gráficos. Na análise termogravimétrica do PVC, pode-se notar uma significativa perda de peso que se inicia por volta de 250° C. De acordo com dados da literatura, a temperatura na qual

o PVC começa a se degradar depende de alguns fatores, como por exemplo, o seu grau de pureza, que por sua vez depende do tipo de síntese do polímero, e também da presença de defeitos estruturais. Há estudos, realizados com modelos, que determinaram que uma molécula perfeita de PVC (sem defeitos estruturais), seria termicamente estável até temperaturas da ordem de 300°C .⁴¹⁻⁴⁴ Essa temperatura, porém, está bem distante da faixa de temperatura em que a maioria dos compostos vinílicos se degrada. Conforme comentado no capítulo 2, átomos de cloro presentes em estruturas defeituosas possuem grande labilidade. Por essa razão, há polímeros que, devido à presença desses átomos de cloro, iniciam sua degradação em temperaturas inferiores a 100°C , lembrando que a faixa de temperatura de processamento do PVC é entre $140 - 220^{\circ}\text{C}$. Assim sendo, podemos concluir que o PVC analisado neste experimento, e que foi usado no preparo de todas as amostras está numa faixa de degradação aceitável, próxima do valor teórico.

Figura 19: Análises térmicas para o PVC em ar sintético.

A degradação que se inicia por volta de 250°C é devida ao processo de desidrocloração polimérica, ativada, nesse caso, pelo calor. A amostra começa então a perder átomos de cloro e hidrogênio na forma de HCl gasoso, dando início a uma reação em cadeia responsável pela formação de sequencias de ligações duplas no polímero e grande perda de massa, além de alterações em suas propriedades mecânicas. Na figura 19 (B) pode-se observar um pico de derivação a 300°C mostrando a ocorrência deste evento, liberação do HCl. Por volta de 400°C , a amostra já perdeu quase 60% de sua massa e então tem início a segunda etapa de degradação do polímero, que ocorre como uma consequência da primeira que consiste na condensação e fragmentação das sequencias de polienos que atuam na

formação de ligações cruzadas ⁴⁰⁻⁴⁴ (causando um aumento na viscosidade e rigidez do polímero), e na formação de compostos aromáticos. Nesta etapa ocorrem quebras e rearranjos das ligações das sequências de políenos conjugados e na etapa de mais altas temperaturas, podem ocorrer também processos de recristalização, mudanças estruturais e isomerização. Tais fenômenos aparecem em dois picos na região de 450-550° C.⁴⁵

Pode-se observar pelo TGA que o polímero continua perdendo massa até o fim do experimento, não tendo chegado à total carbonização em 800° C, o que mostra a continuidade dos processos de degradação desencadeados por reação em cadeia.

As figuras 20 (A) e (B) mostram os resultados das análises térmicas para o compósito feito com 80% em massa do polímero PVC e 20% da grafita do tipo “flake”. Há no início uma pequena perda de massa relativa à secagem do material e diferentemente da curva para o OG, não se observa nenhum pico por volta de 200° C, evento este ligado à volatilização de grupamentos de superfície e, ou, intercalados no óxido, mostrando tratar-se de grafita livre de grupos ou espécies intercaladas. Como no caso do PVC, pode-se observar também na figura 20 (B) da grafita, um pico de derivação na região de 250° C, acompanhado de perda de massa mais intensa, associada à decomposição do polímero pelo processo de desidrocloração, pois é sabido que a grafita natural não se oxida a menos de 500° C. Pode-se notar também, a ausência do pico de derivação em 450° C correspondente para o PVC. Embora a grafita natural, provavelmente, não tenha um papel efetivo no impedimento da degradação do polímero, ela apresenta contaminantes em sua composição, como é o caso dos sais de ferro oriundos das minas. Estas impurezas são eliminadas nas etapas de oxidação e intercalação ácida da grafita, porém, no caso da grafita natural ainda estariam presentes podendo ter algum efeito adverso à degradação do polímero. Por outro lado, o pico de derivação na região de 500° C se mantém presente e o material continua perdendo massa, sem ter se degradado completamente, porém, até o fim do experimento.

Figura 20: Análises térmicas para o compósito PVC-Flake em ar sintético.

A figura 21 corresponde ao compósito PVC – GE comercial. Não há eventos associados à volatilização de grupos intercalados ou funcionais de superfície, havendo um pico de derivação na região de 300° C, associado ao polímero. Porém, neste podem-se observar os dois picos referentes à degradação do PVC, significando que estes efeitos continuam ocorrendo com o uso desta grafita.

Com relação às análises termogravimétricas diferenciais para as grafitas sintetizadas a partir do OG nas temperaturas de 350 e 500 - figuras 22 e 23 - comportamentos muito semelhantes podem ser observados. Os picos referentes à degradação do PVC são mantidos, porém picos mais proeminentes podem ser observados na curva de GE350, enquanto que em GE500, são menos intensos.

Na sequencia, podemos observar as figuras 24 (A) e (B), e 25 (A) e (B) que mostram os compósitos com a grafita G650 e G900, obtidas do óxido a temperaturas maiores. Os perfis se mantêm semelhantes, entre si, e entre os já observados, porém, há uma singularidade nas curvas para G900: Além de a mesma mostrar-se mais reativa, sua decomposição iniciando em temperaturas menores, há também o desaparecimento do pico em 450° C presente nas curvas do PVC e também dos outros compósitos. Isto sugere que esta grafita estaria prevenindo algum evento de decomposição ligado ao PVC. Talvez pelo fato de esta ter sua composição mais acelerada que as outras, a geração de subprodutos de sua decomposição possa estar impedindo a geração de produtos da decomposição do polímero.

Figura 21: Análises térmicas para o compósito PVC - Comercial em ar sintético.

Figura 22: Análises térmicas em ar para o compósito PVC – GE 350 em ar sintético.

Figura 23: Análises térmicas em ar para o compósito PVC – GE 500 em ar sintético.

Figura 24 : Análises térmicas em ar para o compósito PVC GE 650 em ar sintético.^{††}

Figura 25: Análises térmicas em ar para o compósito PVC GE 900 em ar sintético.

Finalmente, podemos observar melhor o comportamento das membranas, através da comparação de suas curvas TGA na Figura 26. Pode-se perceber, por exemplo, que a princípio as amostras comportam-se de forma bem parecida, porém, a GE900 apresenta a maior perda de massa e em temperatura menor que as outras, indicando uma maior reatividade que as demais grafitas. De fato, observada a figura 25 (A), da análise DTA da GE 900, nota-se que por volta de 400° C a amostra GE900 inicia um processo com maior consumo de calor do que as demais grafitas, já que nessa temperatura apresenta um pico endotérmico. Já as grafitas “flake” e GE Comercial são as menos reativas ou com maior resistência a oxidação, uma vez que essas não possuem planos irregulares e os cristais têm maior espessura (vide microscopia). Enquanto que para a maioria das GEs a variação de peso deixa de ocorrer após os 540° C, a GE-900 já parou de perder peso pouco antes de 500° C. Portanto, a grafita GE-900 é aquela que gera componentes anti-chama na temperatura mais baixa, de uma forma mais rápida e em maior quantidade.

^{††} Análises feitas somente até 500°C por defeito no equipamento.

Figura 26: (A) TGA em ar sintético para os compósitos de PVC e grafita.

4.6. Teste de chama

Os testes de chama foram realizados como mencionado anteriormente e a tabela 5 resume os principais resultados visuais. Na tabela 5 o tempo de queima relaciona-se ao tempo em que a amostra permanece em carbonização. Esse tempo depende da cinética ou da velocidade de queima, fatores estes que dependem da intensidade da chama.

Tabela 5 - Parâmetros observados na queima direta (em chama de vela) das membranas de PVC-grafita: porcentagem em peso da membrana após o teste (RS-resíduo sólido), área da amostra que foi consumida pela chama em relação a área inicial (AP-área de propagação), comprimento da membrana consumido pelo tempo de queima (VP-velocidade de propagação), tempo de permanência total da chama ($t = 10\text{s} + \text{tempo para extinção da chama}$), intensidade (+ muito fraca - ++++ muito intensa) e coloração da chama.

Amostra	t (s)	VP ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	AP (%)	Intensidade e coloração da Chama	(%) RS
PVC	15	0,51	100	(++++) Amarelo, alaranjada	38,82
Flake	13	0,61	100	(+++) coloração intensa azul e amarela	66,70
GE comercial	16	0,49	100	(+++) Amarelo- alaranjada.	69,71
GE 350	17	0,27	60	(++) Amarelo- alaranjada	77,69
GE 500	32	0,25	80	(+++) . Amarelo- alaranjada	56,37
GE 650	24	0,11	30	(+) Amarelo- alaranjada	69,42
GE 900	15	0,13	20	(+) Amarelo- alaranjada	68,92

Os parâmetros listados na tabela 5 devem ser observados com cuidado e em conjunto a fim de se poder entender melhor o comportamento anti-chama das amostras. A velocidade de propagação foi à extensão percorrida pela chama num dado tempo. O tempo indicado na tabela, leva em consideração que cada amostra foi exposta a chama de uma vela durante 10 s e então deixada queimar livremente sem a exposição à chama. Isto é, no caso do PVC, por exemplo, cujo tempo do experimento foi 15 s, significa que ele ficou em contato com a chama da vela durante 10 s e então levou mais 5 s para terminar de queimar. A quantidade de

resíduo produzida depende dos outros parâmetros (chama, VP, AP), porém não é possível se afirmar com certeza, apenas com esse teste, a que corresponde o resíduo deixado.

Os polímeros termoplásticos como o PVC queimam-se muito rapidamente e possuem baixa taxa de geração de resíduo sólido e isto pôde ser observado na realização do teste. A amostra contendo apenas o polímero queimou-se muito rapidamente, ou seja, o tempo necessário para ocorrer a degradação do polímero foi curto (cerca de 15 segundos), deixando muito pouco resíduo (massa de material carbonizado). Porém 100% da amostra de PVC foi consumida. Não houve, portanto, extinção da chama, ou seja, a membrana de PVC preparada com a mesma massa dos compósitos queimou produzindo uma chama de coloração amarela. Após a queima restava apenas uma pequena porcentagem do peso inicial da membrana de PVC, ou seja, um sólido negro resultante da queima. Além do resíduo sólido, houve muita produção de fuligem e de uma espessa fumaça preta.

No caso da amostra contendo a grafita “flake” a chama se extinguiu após a remoção da vela em aproximadamente 3s, e a área da membrana queimada foi menor do que no caso do PVC, porém a chama foi muito intensa (com coloração diferente das outras, o que pode indicar a presença de impurezas metálicas) e a membrana se deformou bastante. Esta grafita é um material condutor e possui uma área superficial específica da ordem de $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ o que permite uma boa propagação de calor por toda a amostra. Tal fato explica a deformação da membrana no final do experimento. Outro fator importante é que no caso deste compósito, além da chama intensa, houve bastante produção de uma fumaça preta, assim como no PVC sozinho, mostrando que o processo não impediu a emissão de subprodutos de sua degradação. Esta grafita não impede, portanto, de forma eficiente a degradação do PVC. Finalmente, o TGA mostra que esta foi a amostra de grafita que queimou menos, gerando uma menor quantidade de resíduos, portanto. Isto se explica pela sua baixa área superficial específica e cristais onde não se observam deformações nas bordas (vide microscopia).

A amostra preparada a partir da GE comercial mostrou capacidade de auto-extinção como o esperado, uma velocidade mais baixa de propagação em comparação com a amostra de “flake” e com o polímero puro, porém a chama foi intensa e atingiu a amostra inteira, o que apesar de não ter provocado grande perda de resíduo, deformou-o bastante.

Por outro lado, a grafita GE350 quando usada no compósito promoveu uma extinção mais eficiente se comparada aos anteriores. A chama não é tão intensa, não chegando a atingir toda a extensão da amostra, e também se propaga mais lentamente, se auto-extinguindo e deixando considerável quantidade de resíduo sólido. A grafite GE500 também provocou a extinção da chama, porém a chama inicial foi similar àquela observada para o compósito contendo G350. Para o caso da amostra G650, foi possível observar um resultado mais interessante, visto que a chama produzida não é intensa no início do teste, não atingindo toda a superfície da membrana. A velocidade de propagação também se mostrou mais lenta que nas grafitas expandidas a temperaturas inferiores. Finalmente, a amostra G900 foi a que demonstrou o melhor comportamento como anti-chama. Nesse compósito a chama externa apresentou grande dificuldade para permanecer no compósito mesmo no período de exposição direta (10 s iniciais), de tal modo que a queima ficou restrita apenas à ponta do material, mantendo o aspecto do resto da amostra igual ao de antes. A velocidade de propagação foi muito lenta, demonstrando que G900 apresenta bastante resistência à propagação da chama.

5. CONCLUSÃO

O uso de aditivos retardadores de chama, ou simplesmente anti-chama é necessário em diversos materiais, principalmente polímeros sintéticos que queimam com grande velocidade. O uso cada vez maior do PVC na construção civil faz com que exista a necessidade de se prevenir eventos relativos à sua queima, que geram produtos extremamente tóxicos para o ser humano. Os retardadores de chama atuam diminuindo a velocidade da queima, possibilitando a evacuação do local de incêndio, e se possível tornando o material auto-extinguível.

A extinção de chama é basicamente um processo competitivo entre a geração de subprodutos, por exemplo, CO_2 , CO, fuligem, compostos orgânicos voláteis etc., que podem alimentar ou extinguir a chama. O oxigênio é o fator de permanência da chama, enquanto os demais provocam a extinção da chama. A produção de subprodutos como CO e fuligem ou outras impurezas tóxicas não é bem vinda, assim como compostos orgânicos voláteis e nanopartículas metálicas combustíveis. A fuligem além de ser prejudicial se inalada, pode danificar o polímero não carbonizado. A fuligem pode, eventualmente, contribuir para a extinção desde que não exista um foco externo, uma vez que o carbono amorfo é um material que pode ser oxidado facilmente. Outro fator é que o anti-chama deve ser estável em condições ambientais ou quando agregado ao polímero. Isto explica porque o óxido de grafita ou a grafita intercalada (expansível) não são os anti-chama ideais, pois além de gerarem esses subprodutos em grandes quantidades, também podem se degradar com o tempo.

No presente trabalho os testes de chama demonstraram que as grafitas expandidas a partir do óxido de grafita, assim como a grafita expandida de uso comercial, tiveram um comportamento anti-chama, ou retardador da chama, diminuindo a velocidade de propagação da chama e aumentando o valor do resíduo sólido deixado, em comparação com o PVC sozinho. Estas amostras também diminuíram a quantidade de material particulado no ar e ao queimarem produziram uma fumaça mais clara e menos espessa que no caso do polímero sozinho ou com a grafita natural em flocos, que permitiu a produção de uma quantidade razoável de fuligem devida à decomposição do PVC.

O melhor extintor de chama foi identificado com base nas seguintes propriedades: durante a exposição contínua da chama (intervalo de 10s) foi escolhido como melhor extintor aquele que tinha a propriedade de extinguir a chama o maior número de vezes, com uma chama fraca durante o ensaio. Também foi considerado como fator positivo na classificação a menor quantidade possível de emissão de fumaça durante o teste, o tempo necessário para a completa extinção da chama após a remoção da chama externa, e finalmente o aspecto visual da membrana após a realização do teste.

As GTEs investigadas pela microscopia possuem cristaltos diferentes com relação à espessura, grau de curvatura, presença de estruturas esponjosas ou não. A expansão provoca uma desagregação de planos provocando um aumento na altura de muitos cristais que compõe os “*flakes*” ou a geração de cristais compostos por um menor número de camadas de grafeno.

A grafita expandida com a maior concentração de cristais, com menor espessura e com maior deformação (curvatura) foi a que se comportou melhor como extintor de chama, ou seja, a GE900. Esses cristais quando presentes oxidam em temperaturas mais baixas e de forma mais rápida, produzindo CO₂ que acaba provocando a extinção da chama. Além, do mais a curvatura e o menor número de planos de grafeno nos cristais do que aqueles encontrados no “flake” tornam provavelmente a grafita menos condutora termicamente, como foi inferido do estado de conservação da membrana após a exposição à chama. O isolamento térmico está relacionado com os espaços vazios existentes no material (macróporos) e/ou mudanças na estrutura eletrônica dos cristais menos espessos e curvos. As análises térmicas das amostras suportam essa afirmação. A expansão a 900°C produziu também uma amostra com maior ASE da grafita, (cerca de 30 vezes).

Em todos os testes realizados a grafita expandida a 900° C foi a que mostrou um conjunto de fatores que parecem fazê-la realmente eficiente na extinção da chama, visto que a chama não se propagou por toda a extensão do compósito, ficando restrita ao começo da membrana que teve contato com a chama, e esta rapidamente se auto-extinguiu.

Assim, fica claro que uma grafita expandida a partir do óxido de grafita, com alto grau de expansão como a G900 pode ser usada como aditivo anti-chama no PVC e possivelmente em outros polímeros e materiais.

Esse trabalho sugere ainda que estruturas com hibridização sp^2 curvas e com baixa condutividade eletrônica poderiam ser bons candidatos a materiais anti-chama.

6. REFERÊNCIAS*

-
- ¹ Shackelford, J.A. Ciência dos materiais. 6ª Ed. São Paulo: Ed. Pearson Education; 2008. 556 p.
- ² Sittisart, P., Farid, M.M. Fire retardants for phase change materials. *Applied energy* . 2011, Mar; 88:3140-3145
- ³ Portal plástico. revista pm 351 retardantes 1.htm . [citado em junho de 2011]. Disponível em: www.plasticos.com.br
- ⁴ Bhagat, V.J. Behaviour of expandable graphite as a flame retardant in flexible polyurethane foam. Presented at Polyurethane foam association. 2001, May; Pune, India.
- ⁵ Lala, S. M. Desenvolvimento e estudo estrutural – eletroquímico de carbonos avançados de interesse para baterias recarregáveis de íons de lítio. Dissertação de mestrado. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras ;2001.
- ⁶ Nacional de grafite, a solução natural. [citado em março de 2011]. Disponível em www.grafite.com
- ⁷ Montagna, L.S. Síntese de nanocompósitos de polipropileno-grafite obtidos por meio da polimerização in situ. Dissertação de mestrado. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica, Faculdade de Engenharia; 2010.
- ⁸ Rosolen, J.M. Materiais eletródicos de interesse para baterias de íons de lítio. Tese de livre docência. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras;2003
- ⁹ Sengupta, R., et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*. 2011 Nov; 36: 638-670. doi: 10.1016 /j.progpolymsci.2010.11.003
- ¹⁰ Dresselhaus, G; Dresselhaus, M.S.; Intercalation compounds of graphite. *Advances in physics*. 2002; 51(1) : 1-186.
- ¹¹ Hérold, A. Crystallo-chemistry of carbon intercalation compounds. Nancy: University of Nancy; 1979. P.323-355.
- ¹² Shriver, Atkins et al. Química Inorgânica. 4ª ed. Porto Alegre. Bookman, 843 p.
- ¹³ Yakovlev, A.V. et al. Thermally expanded graphite: synthesis, properties, and prospects for use. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006, Apr; 79(11): 1741-1751. doi:10.1134 / S1070427206110012
- ¹⁴ Acik et al. The role of intercalated water in multilayered graphene oxide. *AcsNano*. 2010, Oct; 4(10): 5861-5868. doi:10.1021/ nn 101844t
- ¹⁵ Brodie BC. On the atomic weight of graphite. *Philos Trans Roy Soc London*. 1859, May; 149(249):249-59

-
- ¹⁶ Mahmood, A.; Soldano, C.; Dujardin, E. Production, properties and potencial of graphene. *Carbon*. 2010, Jan; 1:24 doi: 10.1016/j.carbon.2010.01.058
- ¹⁷ Hummers, W.S., Offeman, R.E. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc.* 1958 Mar; 80(6): 1339
- ¹⁸ Hamwi, A.; MARCHAND, V. Some chemical and electrochemical properties of graphite oxide. *J.Phys.Chem. Solids*. 1996, May; 57(6-8):867-872.
- ¹⁹ Lerf, A.; He, H.; Forster, M., Klinowski, J. Magnetism in graphite oxide: the role of epoxy groups. *Mendley*. 2010, Jun; 1-6.
- ²⁰ Lee et al. The structure of graphite oxide: investigation of its surface chemical groups. *J. Phys. Chem. B* 2010, Mar ; 114(17) :5723–5728.
- ²¹ Lee, Y.R. et al. Graphite oxides as effective fire retardants of epoxy resin. *Macromol. Res.* 2010, Aug; 19(1) : 66-71. doi:10.1007/s13233-011-0106-7
- ²² Maire, J.; Touzain, Ph.; Yazami, R. Lithium-graphitic oxide cells part II: high specific surface area graphite oxide as cathode material for lithium batteries. *Journal of Power Sources*. 1984;14 : 99-104.
- ²³ Kim, J. et al. Graphene oxide sheets at interfaces. *JACS Articles* 2010, May; 132(23):8180-8186.
- ²⁴ Casabianca, L.B.; et al. NMR-based structural modeling of graphite oxide using multidimensional ¹³C solid-state NMR and ab initio chemical shift calculations. *J.Am.Chem.Soc.* 2010 Apr; 132(16): 5672-5676.
- ²⁵ Pumera, M. Eletrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage. *The Chemical Record*. 2009, May; 9: 211-223
- ²⁶ Ehrburger, P.; Donnet, J.B. [Etude de l'oxidation des carbones en oxide graphitique] *Carbon*, 1972 Dec. 11: 309-316. French
- ²⁷ Celzard, A., et al. Modelling of exfoliated graphite. *Progress in Materials Science*. 2005;50: 93-179. doi:10.1016/j.pmatsci.2004.01.001
- ²⁸ Anderson, S.H.; Chung, D.D.L. Exfoliation of intercalated graphite. *Carbon*. 1983, Feb; 22 (3):53-263.
- ²⁹ Mohalem, N. D. S.; Vieira, F.; et al. Influence of the natural flake graphite particle size on the textural characteristic of exfoliated graphite used for heavy oil sorption. *Carbon*. 2006 Jul;44 : 2587-2592. doi: 10.1016/j.carbon.2006.05.043
- ³⁰ Afanasov, L.M.; et al. Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. *Carbon* . 2009, Oct; 47: 263-270. doi: 10.1016/j.carbon.2008.10.004
- ³¹ Shornikova et al. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2009; 83(6):1161-1164.
- ³² Mazali, I. O. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes. [citado em maio 2011]. Disponível em : www.lges.igq.unicamp.br
- ³³ Oliveira, de Jr. J. M.; Lima, de Jr. J. R. ; et al. Projeto e construção de um picnômetro a ar para caracterização de insumos e produtos farmacêuticos. *Química Nova*. 2010, Jun; XY: 1-5

-
- ³⁴ Braskem. [citado em Junho de 2011]. Disponível em: www.braskem.com.br
- ³⁵ Kemin, S.; Huijuan, D. On lower nitrogen expandable graphite. Materials Research Bulletin. 2000; 35: 425-430
- ³⁶ Qi, L., et al. Absorption processs of expanded graphite. 2010, Jun. Bioinformatics and biomedical engineering (iCBBE) 2010, 18 -20 Jun. Chengdu, China. 2010:1-4.
- ³⁷ Mohallem, N.D.S.; Sansviero, M.T.C.; Vieira, F. Preparation processes and properties of expanded graphite for alkaline batteries. Journal of physics and chemistry of solids .2006;67: 1208-1212. doi:10.1016/j.jpcs.2006.01.050
- ³⁸ Wang,G., Yang, J. Influences of expandable graphite modified by polyethylene glycol on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating. Surface and Coatings Technology. 2010 Apr. 204: 3599-3605. doi: 10.1016 / j.surfcoat.2010.04.029
- ³⁹ Dacarto Benvic [citado em junho de 2011]. Disponível em : www.dacartobenvic.com.br
- ⁴⁰ Literatura plásticos.htm [citado em junho de 2011]. Disponível em www.planetaplastico.com.br acessado em junho de 2011
- ⁴¹ Rodolfo, Jr. A.; Mei, L.H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2007; 17(3) :263-275.
- ⁴² Zaioncz, S. Estudo do efeito de plastificação interna do PVC quimicamente modificado.Dissertação de Mestrado. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas. 2004.
- ⁴³ Maqueda, A. P. et al. Kinectic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). Polymer. 2010 Jun;51: 3998-4007. doi: 10.1016/ j.polymer.2010.06.020
- ⁴⁴ MDonohue,M.D.; Aranovich,G.L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. Adv.Colloid Interface Sci.1998; 76-77:137-152.
- ⁴⁵ Pagacz,J.; Pielichowski, K. Preparation and characterization of PVC- montmorillonite nanocomposites – a review. 2009; 15: 61-76. doi: 10.1002/ vnl.20186