

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

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DE
GRAFITE E O SEU USO EM NANOCOMPÓSITOS
POLIOLEFÍNICOS**

Giovani Pavoski

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, novembro de 2014

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

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DE
GRAFITE E O SEU USO EM NANOCOMPÓSITOS
POLIOLEFÍNICOS**

Giovani Pavoski

Dissertação realizada sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Griselda B. Galland e coorientação da Prof^a. Dr^a. Nara R. S. Basso, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

Porto Alegre, novembro de 2014

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela força e oportunidade oferecidas em minha vida.

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

Ao meu pai Antônio, minha mãe Salete, minha irmã Laura, minha Vó Olga e todos os meus familiares que de uma forma ou outra sempre me ajudaram nos momentos que eu mais precisei.

A Elisa pela paciência, apoio, incentivo e compreensão nesta fase.

À banca examinadora, prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires (PUCRS), prof^a. Dr^a. Adriana Curi Aiub Casagrande (UFRGS) e prof^a. Dr^a. Naira Maria Balzaretto (UFRGS), por participarem desta defesa de dissertação.

À professora Dr^a. Naira Maria Balzaretto pelas inúmeras conversas sobre a grafite, pelas análises de Raman, e por sempre responder minhas dúvidas e questões.

A aluna de iniciação científica Thuany pela imensa colaboração neste trabalho.

A professora Denise Schermann Azambuja e sua aluna Suelen pelas análises de condutividade elétrica dos nanocompósitos.

Ao professor Cassio Stein Moura (PUCRS) pelas análises de condutividade dos grafites.

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

Ao Dr Marcéo A. Milani pelas análises de DSC e DMA.

Ao professor Dr. Raúl Quijada da Universidad de Chile pelas análises de GPC e ICP-OES.

A todos os colegas do K-106.

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

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	IIV
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	XIII
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 GRAFITE	4
2.2 GRAFENO	5
2.3 OBTENÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DO GRAFITE.....	6
2.3.1 Obtenção do Óxido de Grafite.....	7
2.3.2 Redução do Óxido de Grafite.....	9
2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	10
3 PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	15
3.2 PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS DE GRAFITES REDUZIDOS	17

3.2.1 Método de Oxidação Hummers do Grafite Flake	17
3.2.2 Método de Oxidação Staudenmaier do Grafite Flake	17
3.2.3 Redução Térmica dos Óxidos de Grafite	18
3.2.4 Redução Química com Hidrazina dos Óxidos de Grafite	20
3.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	20
3.4 CARACTERIZAÇÕES E PROPRIEDADES.....	21
3.4.1 Difração de Raios-X (DRX).....	21
3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	22
3.4.3 Espectroscopia Raman (FT-Raman)	22
3.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	23
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	23
3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	23
3.4.6.1 MET dos Grafites	23
3.4.6.2 MET dos Nanocompósitos	23
3.4.7 Análise Elementar (CHN)	24
3.4.8 Espectroscopia de Impedância Elétrica (Grafites)	24
3.4.9 Calorimetria Exploratório de Varredura (DSC)	24
3.4.10 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	25
3.4.11 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	25
3.4.12 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE - Nanocompósitos).....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 MÉTODO DE OXIDAÇÃO STAUDENMAIER.....	27
4.1.1 FT-IR dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier.....	27
4.1.2 DRX dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier	29
4.1.3 Raman dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier	31
4.1.4 MEV dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier.....	33

4.1.5 MET dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier	35
4.1.6 CHN dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier	37
4.1.7 Condutividade Elétrica dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier.....	38
4.2 MÉTODO DE OXIDAÇÃO HUMMERS	39
4.2.1 FT-IR do Grafite Flake Oxidado pelo Método de Hummers	39
4.2.2 DRX do Grafite Flake Oxidado pelo Método de Hummers.....	40
4.2.3 Raman do Grafite Flake Oxidado pelo Método de Hummers.....	41
4.3 REDUÇÃO TÉRMICA DOS GRAFITES FLAKE OXIDADOS PELO MÉTODO DE STAUDENMAIER.....	43
4.3.1 FT-IR dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente	43
4.3.1.1 FT-IR dos Óxidos de Staudenmeier Reduzidos Termicamente no Cadinho Aberto.....	43
4.3.1.2 FT-IR dos Óxidos de Staudenmeier Reduzidos Termicamente na Ampola com Atmosfera Inerte.....	45
4.3.1.3 FT-IR dos Óxidos de Staudenmeier Reduzidos Termicamente na Ampola com Ar.....	47
4.3.2 DRX dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente.....	48
4.3.2.1 DRX dos Óxidos de Staudenmeier Reduzidos Termicamente no Cadinho Aberto.....	48
4.3.2.2 DRX dos Óxidos de Staudenmeier Reduzidos Termicamente na Ampola Fechada com Atmosfera Inerte.....	54
4.3.2.3 DRX dos Óxidos de Staudenmeier Reduzidos Termicamente na Ampola com Ar.....	56
4.3.3 Raman dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente.....	57
4.3.3.1 Raman dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente no Cadinho Aberto.....	58

4.3.3.2 Raman dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente na Ampola Fechada com Atmosfera Inerte.....	61
4.3.3.3 Raman dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente na Ampola com Ar.....	62
4.3.4 TGA Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente	64
4.3.5 MEV dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente	67
4.3.6 MET dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente.....	69
4.3.7 CHN dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente.....	73
4.3.8 Condutividade por Impedância Elétrica dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente.....	74
4.4 REDUÇÃO QUÍMICA COM HIDRAZINA DOS GRAFITES FLAKE OXIDADOS PELO MÉTODO DE STAUDENMAIER.....	75
4.4.1 FT-IR do Óxido de Staudenmaier Reduzidos Quimicamente com Hidrazina ...	75
4.4.2 Raman do Óxido de Staudenmaier Reduzidos Quimicamente com Hidrazina..	76
4.5 REDUÇÃO TÉRMICA DOS GRAFITES FLAKE OXIDADOS PELO MÉTODO DE HUMMERS	77
4.5.1 FT-IR dos Óxidos de Hummers Reduzidos Termicamente	77
4.5.2 Raman dos Óxidos de Hummers Reduzidos Termicamente.....	79
4.6 REDUÇÃO QUÍMICA DOS GRAFITES FLAKE OXIDADOS PELO MÉTODO DE HUMMERS	80
4.6.1 FT-IR dos Óxidos de Hummers Reduzidos Quimicamente com Hidrazina	80
4.6.2 Raman dos Óxidos de Hummers Reduzidos Quimicamente com Hidrazina.....	81
4.7 SÍNTESES, CARACTERIZAÇÕES E PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS	82
4.7.1 ICP-OES do teor de Zircônio do Grafites Suportados	83
4.7.2 TGA dos Nanocompósitos	84
4.7.3 DSC dos Nanocompósitos.....	86
4.7.4 DRX dos nanocompósitos	89

4.7.5 DMA dos Nanocompósitos	91
4.7.5.1 Módulo de Armazenamento (E').....	91
4.7.5.2 Módulo de Perda (E'') e Amortecimento Mecânico ($\tan \delta$) dos nanocompósitos	93
4.7.6 GPC dos Nanocompósitos	96
4.7.7 MEV dos Nanocompósitos.....	97
4.7.8 MET dos Nanocompósitos	100
4.7.9 EIE dos nanocompósitos	102
5 CONCLUSÕES	104
6 REFERÊNCIAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do grafite.....	4
Figura 2: Modelos propostos pela literatura para o óxido de grafite.	7
Figura 3: Mecanismo de reação entre a hidrazina e os grupos epóxi do óxido de grafite reestabelecendo a estrutura sp^2	9
Figura 4: Ilustração dos procedimentos de oxidação e redução das nanolâminas de grafite	10
Figura 5: Esquema representando o suporte do catalisador Ziegler-Natta em Óxido de grafeno.....	13
Figura 6: Representação dos processos de redução térmica e suporte do catalisador de Cr (I) nas nanolâminas de óxido de grafite reduzidas.....	14
Figura 7: Representação do processo de funcionalização e suporte do catalisador nas nanolâminas de óxido de grafite para polimerização de etileno.	14
Figura 8: Cadinho aberto e ampola fechada ambos de quartzo usados para redução térmica dos óxidos do grafite Flake	19
Figura 9: Ilustração do esquema dos processos de polimerização suportados	21
Figura 10: Espectros de FTIR das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método Staudenmaier com diferentes tempos de oxidação	28
Figura 11: Gráficos referentes às análises de DRX dos grafites flake oxidados pelo método de staudenmaier. O Gráfico (a) mostra o Grafite Flake de partida e o (b) mostra os GO obtidos em diferentes tempos de oxidação	29
Figura 12: Espectros Raman das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método de Staudenmair e o Grafite Flake de partida.....	32
Figura 13: Imagens de MEV do Grafite Flake de partida.....	34

Figura 14: Imagens de MEV do grafite oxidado SFK24H	35
Figura 15: Imagens de MET do óxido SFK24H.....	36
Figura 16: Espectro de FI-IR do grafite Flake oxidado pelo método de Hummers.....	39
Figura 17: Gráfico de DRX do Grafite Flake oxidado pelo método de Hummers	40
Figura 18: Espectro de Raman do grafite Flake de partida e o grafite Flake oxidado pelo método de Hummers	42
Figura 19: FT-IR dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente em cadinho aberto a temperatura de 600, 700 e 1000°C	44
Figura 20: Espectro de FT-IR dos óxidos de Staudenmaier reduzidos a 700 e 1000°C em ampola fechada com atmosfera inerte.....	46
Figura 21: Espectro de FT-IR dos óxidos de Staudenmaier reduzidos a 700 e 1000°C em ampola com Ar	47
Figura 22: DRX dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho aberto.	49
Figura 23: DRX dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho aberto na faixa de 3-80°	52
Figura 24: DRX dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte na faixa de 3-80°.....	54
Figura 25: DRX dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar na faixa de 3-80°	56
Figura 26: Deslocamento Raman das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método de Staudenmaier e reduzidas termicamente no cadinho aberto	58
Figura 27: Medidas da banda G´ com um laser de energia 2,41 eV para (a) grafeno, (b) 2 lâminas, (c) 3 lâminas, (d) 4 lâminas e (e) grafite de alta orientação.....	59

Figura 28: Deslocamento Raman das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método de Staudenmaier e reduzidas termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio.....	61
Figura 29: Deslocamento Raman das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método de Staudenmaier e reduzidas termicamente na ampola fechada com ar.....	63
Figura 30: Banda G' do óxido de Staudenmaier reduzido termicamente na ampola fechada com ar SFK24H10AP.....	64
Figura 31: Curvas de TGA do Grafite Flake de partida, e óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente.....	65
Figura 32: Imagens de MEV dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho. (a) e (b) são do óxido reduzido SFK24H6, (c) e (d) são do SFK24H10	67
Figura 33: Imagens de MEV dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio. (a) e (b) são do óxido reduzido SFK24H7ATM, (c) e (d) são do SFK24H10ATM.....	68
Figura 34: Imagens de MEV dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar. (a) e (b) são do óxido reduzido SFK24H7AP, (c) e (d) são do SFK24H10AP.....	69
Figura 35: Imagens de MET dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho aberto. (a) e (b) são do óxido reduzido SFK24H6, (c) e (d) são do SFK24H7	70
Figura 36: Imagens de MET dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio. (a) e (b) são do óxido reduzido SFK24H10ATM.....	71
Figura 37: Imagens de MET dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar. (a), (b) e são do óxido reduzido SFK24H10AP.....	72
Figura 38: Espectro de FT-IR do óxido de Staudenmaier reduzido quimicamente com hidrazina.....	76

Figura 39: Espectro Raman do óxido de Staudenmaier reduzido quimicamente com hidrazina	77
Figura 40: Espectros de FT-IR dos óxidos de Hummers reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio, na ampola fechada com ar e do óxido de Hummers..	78
Figura 41: Espectro de Raman do óxido de Hummers reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio, óxido de Hummers e grafite Flake de partida. 79	
Figura 42: Espectro de FT-IR do grafite Flake oxidado pelo método de Hummers e reduzido quimicamente com Hidrazina.....	80
Figura 43: Deslocamento Raman do grafite Flake de partida, oxidado pelo método de Hummers e reduzidos quimicamente com Hidrazina.	81
Figura 44: Curvas de TGA dos nanocompósitos de polietileno com GO (a) e RED (b)...	84
Figura 45: Picos retirados do DSC de temperatura de cristalização (T_c) do polímero com GO (a) e RED (c), temperatura de fusão (T_m) com GO (b) e RED (d).....	87
Figura 46: Espectros de DRX do polímero homogêneo e dos nanocompósitos com GO .	89
Figura 47: Variação no módulo de armazenamento (E') com a temperatura do polímero homogêneo e dos nanocompósitos com os grafites GO e RED.....	92
Figura 48: Gráficos de módulo de perda (E'') (a) e amortecimento mecânico ($Tan\delta$) (b) dos nanocompósitos com GO.....	93
Figura 49: Gráficos de módulo de perda (E'') (a) e amortecimento mecânico ($Tan\delta$) (b) dos nanocompósitos com RED	95
Figura 50: Imagens de MEV do nanocompósito PEGO2 (1,8% de GO/PE).....	98
Figura 51: Imagens de MEV do nanocompósito PERED200 (1,3% de RED/PE)	99
Figura 52: Imagens de MET dos nanocompósitos PEGO2 (a) e (b), PERED200 (c) e (d)	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Solventes e reagentes utilizados.....	16
Tabela 2: Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake oxidado pelo método de Staudenmaier.....	30
Tabela 3: Valores percentuais de carbono, hidrogênio e oxigênio obtidos através da técnica de CHN	37
Tabela 4: Valores de condutividade elétrica do grafite Flake de partida (FKP) e o grafite Flake oxidado pelo método de Staudenmaier.....	38
Tabela 5: Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake oxidado pelo método de Hummers.....	41
Tabela 6: Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-35° do grafite Flake oxidado pelo método de Staudenmaier e reduzido termicamente em cadinho aberto	50
Tabela 7: Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake oxidado pelo método de Staudenmaier e reduzidos termicamente em cadinho aberto	53
Tabela 8: Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do Grafite Flake oxidados pelo método de Staudenmaier e reduzidos termicamente em ampola fechada com atmosfera.....	55
Tabela 9: Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake oxidados pelo método de Staudenmaier e reduzidos termicamente em ampola fechada com ar.....	57
Tabela 10: Resultados referentes à I_D/I_G dos óxidos de Staudenmaier reduzidos no cadinho aberto retirados dos espectros Raman	60
Tabela 11: Resultados referentes à I_D/I_G dos óxidos de Staudenmaier reduzidos na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio retirados dos espectros Raman	62

Tabela 12: Resultados referentes à I_D/I_G dos óxidos de Staudenmaier reduzidos na ampola fechada com ar retirados dos espectros Raman.....	63
Tabela 13: Resultados referentes as curvas de TGA do Grafite Flake de partida, e óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente	66
Tabela 14: Resultados de CHN para os óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio e na ampola fechada com ar	73
Tabela 15: Resultados de Condutividade para os óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio e na ampola fechada com ar.....	74
Tabela 16: Valores referentes as quantidade de grafite usado nas reações de polimerização, rendimento do nanocompósito, percentual teórico, percentual real e diferença de percentuais	85
Tabela 17: Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c).....	88
Tabela 18: Valores retirados dos espectros de DRX para os dois planos (110) e (200) dos nanocompósitos.....	90
Tabela 19: Valores de módulos de armazenamento (E') nas temperaturas de -130°C e 25°C para os nanocompósitos com GO e RED.....	92
Tabela 20: Variação da temperatura de transição vítrea e os valores de $\text{Tan}\delta$ dos nanocompósitos com GO	94
Tabela 21: Variação da temperatura de transição vítrea e os valores de $\text{Tan}\delta$ dos nanocompósitos com RED	96
Tabela 22: Valores de M_n , M_w e M_w/M_n do polietileno puro e dos nanocompósitos polimerizados com GO.....	97
Tabela 23: Medidas de condutividade dos nanocompósitos a partir de impedância eletroquímica.....	102

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

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

RESUMO

A obtenção de grafeno a partir do grafite foi avaliada através de dois métodos de oxidação (Staudenmaier e Hummers) e dois métodos de redução (térmica e química com hidrazina). Foi realizada a otimização do método de Staudenmaier (constatado o mais eficiente) avaliando diferentes tempos de reação e temperaturas de redução. Caracterizações dos óxidos reduzidos (DRX, FT-IR, Raman, MEV, MET, CHN e EIE) comprovaram que houve uma diminuição dos tamanhos de cristais, por consequência um menor empilhamento aumentando a condutividade elétrica.

Na sequência esses óxidos (GO) e óxidos reduzidos (RED) foram utilizados como suporte para o catalisador Cp_2ZrCl_2 em polimerizações *in situ* de etileno suportadas para a síntese de nanocompósitos. Foram utilizados 15% (p.p⁻¹) de MAO e 2 % Zr/grafite. A quantidade de metal imobilizado no suporte foi quantificada por ICP-OES e mostrou que o suporte em GO foi de 1,31% (p.p⁻¹) e em RED foi de 0,36% (p.p⁻¹) Zr/grafite.

Os valores de atividades catalíticas obtidas na presença da nanocarga ficaram na faixa de 30 a 415 quando usado GO e 423 a 780 usando RED. Os percentuais de carga variaram de 1,3 a 17% Grafite/PE. Análises de TGA e DMA, mostraram uma maior estabilidade térmica dos nanocompósitos comparado com o polímero homogêneo. A condutividade elétrica foi avaliada por EIE e mostrou que a introdução do RED fez com que o polímero passa-se de um material isolante para semicondutor. Quando se utilizou GO em um percentual em peso de 2,7% obteve-se uma condutividade elétrica de $1,53 \times 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$. Quando empregado o RED observou-se melhor condutividade em todos os percentuais de $3,18 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ (2,6% p.p⁻¹) até $1,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ (1,4% p.p⁻¹).

ABSTRACT

The preparation of graphene from graphite was evaluated by two methods of oxidation (Hummer and Staudenmaier) and two methods of reduction (thermal and chemical with hydrazine). It was performed the optimization of Staudenmaier method (the most efficient) evaluating different reaction times and temperatures of reduction.

Characterizations of the reduced oxides (XRD, FT-IR, Raman, SEM, TEM, CHN and EIE) proved that there was a decrease in the size of crystals, consequently, a lower stacking of graphene increasing the electrical conductivity.

Following on, these oxides (GO) and reduced oxides (RED) were used as supports for the catalyst Cp_2ZrCl_2 in the *in situ* polymerization of ethylene to obtain the nanocomposites. There were used 15 wt.-% of MAO/graphite and 2 wt.-% of Zr/graphite. The amount of immobilized metal on the support was quantified by ICP-OES showing that the efficiency of the support was 1.31 wt.-% Zr/GO and 0.36wt.-% Zr/RED.

The values of catalytic activity obtained in the presence of nanocarga were in the range 30-415 when used GO and 423-780 using RED. The load percentages ranged between 1.3 and 17 wt% Graphite/PE. Analysis of TGA e DMA, showed an increase in the thermal stability of the nanocomposites compared to the neat polyethylene. The electrical conductivity was measured by EIE and showed that the introduction of RED makes the polymer to pass from an insulating to a semiconductor material. When GO is used in a percentage by weight of 2.7% the electrical conductivity obtained was $1.53 \times 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$. When RED was used it was observed a higher conductivity in all RED percentages from $3.18 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ (2.6% wt.- RED/PE) to $1,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ (1,4% wt.- RED/PE).

1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos constituem um dos ramos mais importantes da nanotecnologia atual e da ciência dos materiais. A síntese dos mesmos é fundamental para a geração de novos materiais com alto desempenho e multifuncionalidades. O grafeno, nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional (2D), faz parte de uma classe muito especial das nanocargas com potencial para serem utilizadas em nanocompósitos. O grafite (empilhamento de grafenos) é encontrado na natureza na forma de flocos de grafite natural ou em pó de vários tamanhos de partícula. O Brasil é o terceiro produtor mundial de grafite, precedido pela China e Índia, possuindo grandes reservas naturais.¹

O grafeno, com apenas um átomo de espessura, é o material com a maior resistência mecânica conhecida. Os professores da Universidade de Manchester, Andre Geim e Konstantin Novoselov obtiveram o Prêmio Nobel da Física 2010 por suas experiências inovadoras sobre este material.^{2,3} O grafeno possui resistência mecânica cerca de 200 vezes maior que o aço e conduz eletricidade a temperatura ambiente, melhor do que qualquer material conhecido pelo homem. Uma vasta variedade de aplicações do grafeno parece possível, incluindo a criação de novos materiais e a fabricação de produtos eletrônicos inovadores.⁴ As propriedades do grafeno dependem da sua estrutura e, portanto é importante o estudo de metodologias capazes de produzir nanografites com um número definido de camadas e em grandes quantidades para sua aplicação em nanotecnologia.

Atualmente as rotas de produção de grafeno incluem os processos *bottom-up* e *top-down*. Os processos *bottom-up* estão relacionados com a síntese do material; já os processos *top-down* estão relacionados com fragmentação do grafite até alcançar a escala desejada.⁵ A esfoliação química (*top-down*) do grafite tem sido considerada como uma estratégia capaz de produzir grafeno em grandes quantidades e baixo custo.⁶ Inicialmente é promovida a oxidação do grafite, isto é, ocorre a introdução de grupos funcionais, tais como os grupamentos hidroxila e epóxido que diminuem as interações entre as camadas, resultando em um aumento do espaçamento entre elas. O maior espaço entre as camadas facilita a esfoliação em simples lamina de óxido de grafite (GO).⁷ Dependendo do grau de oxidação, o GO pode apresentar propriedades elétricas desde isolantes até excelentes condutores. Assim, as propriedades eletrônicas e ópticas podem ser controladas adicionando-se ou removendo-se oxigênio de sua estrutura. O oxigênio pode ser removido por meio da redução térmica ou química do GO

resultando nas lâminas de grafeno. Porém, deve ser considerado que o GO reduzido inevitavelmente apresenta defeitos na rede cristalina que podem afetar negativamente as propriedades elétricas do grafeno.⁸ Nesse sentido, intensas pesquisas visando o aprimoramento das metodologias de redução do GO capazes de remover o oxigênio e restaurar a rede condutiva vêm sendo realizadas.⁹

Uma vez obtido grafeno de boa qualidade e em quantidades razoáveis, este pode ser utilizado para formar nanocompósitos dispersando este em uma matriz polimérica de fácil processamento, assim podem ser obtidos materiais extremamente fortes, finos, flexíveis e leves. Vários estudos sobre a obtenção de grafeno e de nanocompósitos com diversas matrizes poliméricas estão sendo realizados, visando a obtenção de materiais com propriedades especiais.¹⁰

Em trabalhos recentes^{11,12,13} realizados em nosso laboratório, obteve-se nanocompósitos de poliolefina-nanolâminas de grafeno com uma melhora muito boa no módulo de Young, temperatura de cristalização, estabilidade térmica e, também, condutividade em comparação com o polímero puro. No entanto o nosso limiar de percolação elétrica (o mínimo de nanocarga para transformar um material de isolante a condutor) ainda é muito alto. As nanolâminas de grafeno utilizadas nestes trabalhos foram obtidas por tratamento de ultrassom de uma grafite expandida comercial, porém, é possível que o uso de nanolâminas com menor número de grafenos possa melhorar ainda mais as propriedades do nanocompósito. O uso de grafite e poliolefinas como matérias-primas é conveniente, pois ambos são de baixo custo (*commodities*) e com propriedades muito diferentes, um é condutor e as outras isolantes, a formação de nanocompósitos amplia a aplicabilidade de ambos os materiais.

Devido às inúmeras possibilidades nesta área do grafeno com posterior polimerização com poliolefinas, as pesquisas estão crescendo para se conseguir chegar a novos materiais que disponham de excelentes propriedades para serem utilizados na sociedade.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desta pesquisa é obter lâminas de grafeno de boa qualidade a partir do grafite natural, de maneira a obter nanocompósitos poliolefínicos com boa dispersão de grafeno na matriz polimérica e, conseqüentemente, boas propriedades tanto mecânicas como elétricas. O objetivo final, neste estudo, é a obtenção de um material condutor com processabilidade elevada, boa razão densidade-rigidez e que possa ser usado em dispositivos eletrônicos para transdutores, células solares e também nas indústrias aeroespacial e automotiva, etc.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Promover a esfoliação química da grafite natural em flocos;
- Desenvolver metodologia para preparar grafeno e nanolâminas de grafite a partir da redução térmica e química do óxido de grafite;
- Caracterizar os nanomateriais de carbono em relação à morfologia e propriedades elétricas;
- Estudar a síntese de nanocompósitos de polietileno/grafeno através da polimerização *in situ* usando catalisadores metalocênicos suportados;
- Estudar as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas de todos os materiais produzidos;
- Comparar com os nanocompósitos obtidos pelo método não covalente (não suportado).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GRAFITE

O grafite é um mineral composto por infinitas camadas de átomos de carbono com hibridização sp^2 . Em cada camada, chamada de grafeno, um átomo de carbono se liga a 3 outros átomos, formando um arranjo planar de hexágonos fundidos. Os átomos se ligam covalentemente ao longo de um plano e por forças de Van der Waals de plano para plano.¹⁴ Sua estrutura consiste no empilhamento dos planos e pode ser observada na Figura 1.

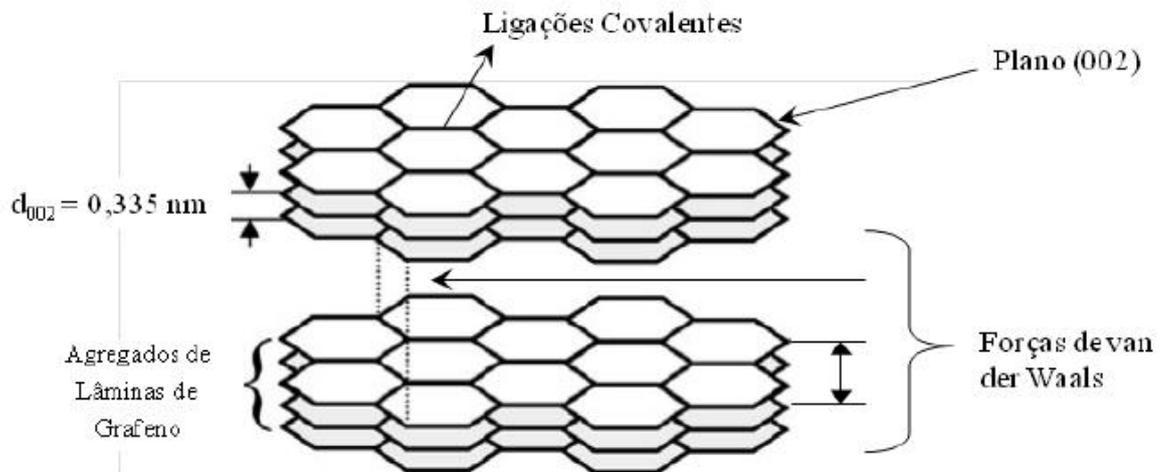


Figura 1. Estrutura do grafite.¹⁵

Devido a sua estrutura, o grafite possui ótima condutividade elétrica e térmica, excelentes propriedades lubrificantes e resistência a altas temperaturas. As ótimas condutividades elétrica e térmica se devem às ligações π deslocalizadas (hibridização sp^2) somente ao longo do plano, constituindo assim um material anisotrópico.⁵ O grafite apresenta condutividade elétrica de 10^4 S.cm^{-1} no sentido paralelo aos planos, mesma ordem de grandeza dos condutores metálicos¹⁶. Já no sentido perpendicular aos planos apresenta condutividade 10^5 vezes menor.

2.2 GRAFENO

O grafeno é o nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 , organizadas em uma rede bidimensional (2D). Sua história começou em 1947, quando uma fina lâmina de carbono de um átomo de espessura, foi notada primeiramente pelo físico canadense P.R. Wallace, no estudo das propriedades eletrônicas do grafite. Em 1962 químicos alemães Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm tentaram se aprofundar na pesquisa sem muito sucesso. Assim, suas propriedades ficaram desconhecidas.¹⁷

Somente em 2004 suas propriedades foram descobertas pelos cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov, descoberta que rendeu o Prêmio Nobel de Física em 2010^{2,3}. Desde então muitas pesquisas em todo o mundo estão sendo feitas nesta área. As revelações das propriedades levaram este composto a reinar com grande potencial para ser utilizado em dispositivos eletrônicos flexíveis, sensores, células solares, assim como em materiais de grande resistência e leveza para as indústrias automobilística e aeronáutica.

Efetivamente, o grafeno, como condutor de eletricidade, é similar ao cobre e, como condutor de calor, supera todos os outros materiais conhecidos. É mais resistente e mais duro que o diamante, mas pode ser esticado 25% de seu comprimento.⁵

A condutividade térmica de uma monolâmina de grafeno foi estudada por Balandin e colaboradores, que encontraram o valor de aproximadamente $5.000 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Comparando com os nanotubos de carbono de parede simples ($2.980 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$), esse valor é muito superior.^{5,18}

Lee e colaboradores analisaram as propriedades mecânicas de uma monolâmina de grafeno e mediram o módulo de Young na ordem de $1,0 \pm 0,1 \text{ TPa}$ e a resistência à tração na ordem de $130 \pm 10 \text{ GPa}$ com a deformação correspondente de 0,25 %. Este estudo foi realizado por meio da técnica de nanoindentação por força atômica e comprova o quão forte e resistente pode ser o grafeno.^{5,19}

Atualmente as rotas de produção de grafeno incluem os processos *bottom-up* e *topdown*. Os processos *bottom-up* estão relacionados com a síntese do material; já os processos *top-down* estão relacionados com fragmentação do material até alcançar a escala desejada⁵.

Nos processos *bottom-up*, o grafeno pode ser sintetizado através de vários métodos, como por exemplo, deposição química de vapor (CVD)²⁰, crescimento epitaxial em substrato isolante²¹, redução de CO ²² e descarga de arco²³.

Nos processos *top-down*, o grafeno pode ser obtido pela separação/esfoliação do grafite. Também é possível obter lâminas de grafeno modificado se o material de partida for o óxido de grafite. Esses métodos oferecem a vantagem de partir de um material de baixo custo (*commodity*) como o grafite. Além disso, é possível ter uma produção em larga escala, o que é interessante para a aplicação em nanocompósitos poliméricos^{5,24}.

2.3 OBTENÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DO GRAFITE

O grafeno pode ser obtido a partir do grafite por meio de métodos de esfoliação, seja mecânico ou químico. O método de esfoliação mecânica está relacionado com a descamação das lâminas de grafeno do floco de grafite com o uso de uma fita adesiva.² Esse método baseia-se em repetições de movimentos de cola e descola, em que a fita adesiva é mergulhada em acetona. Junto a esse banho é colocado um substrato de Si dopado com uma camada de SiO₂ (sílica) em cima. As lâminas de grafeno ficam retidas na superfície da sílica, sendo utilizado ultrassom com solução de propanol para retirar os flocos mais grossos de grafeno. Para selecionar os filmes com apenas algumas camadas de grafeno ($d < 50$ nm), é utilizada uma combinação de sensores ópticos, feixe de elétrons e microscopia de força atômica.⁵ Apesar da aparente simplicidade desse método, ele não é satisfatório do ponto de vista de produção, pois resulta em quantidades de grafeno muito pequenas.

O método de esfoliação química consiste na modificação da estrutura do grafite por meio de tratamentos químicos e físicos. O grafite pode ser preparado por tratamentos químico^{15,25,26} ou eletroquímico²⁷ dos flocos de grafite com ácidos nítrico e sulfúrico concentrados, ou outros compostos oxidantes, como ácido perclórico e dicromato de potássio.²⁸ O tratamento químico é muito usado nos dias de hoje para a obtenção do óxido de grafite. O óxido de grafite é caracterizado como um grafite, o qual possui carbonos com hibridização sp³ em sua estrutura e nesses carbonos estão ligados grupos funcionais como hidróxido (-OH), epóxi (-O-) e carbonila (C=O). Na Figura 2 pode-se observar diversos modelos de lâminas de óxido de grafite propostos pela literatura. A preparação do óxido de grafite através de esfoliação química é estratégica, pois, faz com que aumente o espaçamento interlamelar do grafite original de 0,3 nm para 0,9 nm, proporcionando, assim, um melhor rompimento das ligações de Van der Waals e esfoliação das lâminas.

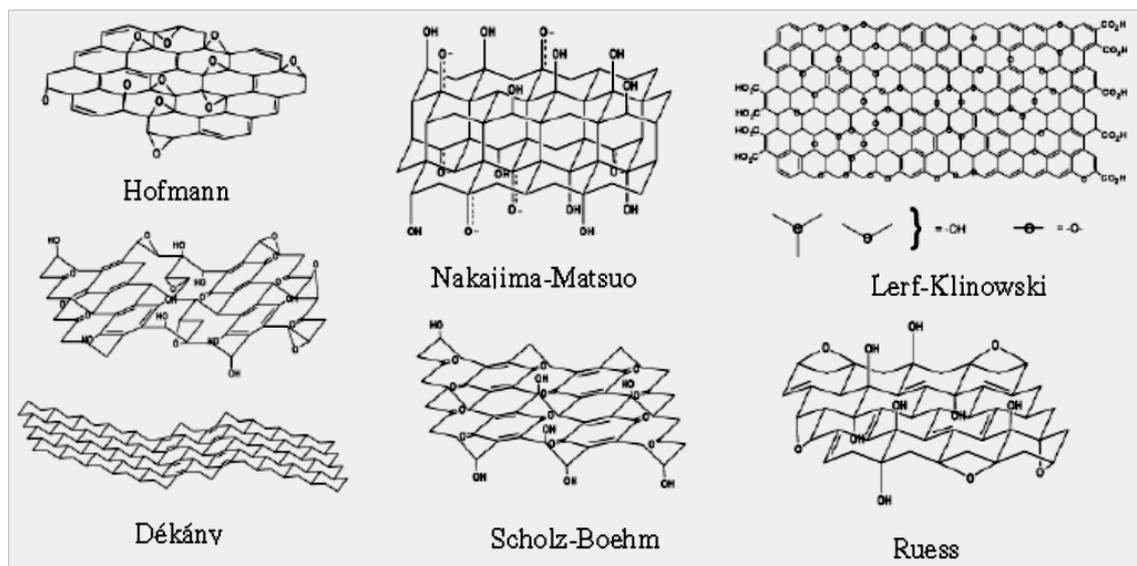


Figura 2. Modelos propostos pela literatura para o óxido de grafite.^{5,29}

2.3.1 Obten o do óxido de Grafite (GO)

Como descrito anteriormente, a etapa de transforma o do grafite em óxido de grafite   estratégica para o aumento do espaamento das lâminas, assim, facilitando a esfoliao das mesmas. Ao longo dos anos criou-se metodologias para as reaoes de oxidao como Brodie³⁰, Staudenmaier³¹, Hofmann³² e Hummers³³.

As reaoes de oxidao rompem a estrutura eletrnica deslocalizada do grafite e fornecem uma variedade de funcionalidades químicas  base de oxigênio na superfície do grafite. O  xido de grafite pode conter quantidades variáveis de oxigênio, dependendo das condioes de oxidao durante o processo de preparao. O menor teor de carbono, ou seja, o maior teor de oxigênio, normalmente   encontrado nas amostras preparadas pelo método de Staudenmaier. Os menores teores de oxigênio so obtidos pelo método de Brodie. Dependendo do grau de oxidao, o GO pode apresentar propriedades elétricas desde isolantes até excelentes condutores. Assim, as propriedades eletrnicas e ópticas podem ser controladas adicionando-se ou removendo-se oxigênio de sua estrutura.⁵

A primeira publicao a respeito da síntese de óxido de grafite de Brodie³⁰ em 1859 estudava a reatividade do floco de grafite. Ele adicionou clorato de potássio ($KClO_3$) a uma lama de grafite e ácido nítrico fumegante (HNO_3) e determinou que o material resultante dessa reaoo era formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, o que proporcionou um aumento na massa global de grafite. Além disso, ele verificou que sucessivos processos de

oxidação resultavam em um aumento no teor de oxigênio, até atingir um limite após quatro reações consecutivas.⁵

Em 1898, Staudenmaier³¹ melhorou o protocolo de Brodie utilizando ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) para aumentar a acidez da mistura, além do ácido nítrico fumegante e do clorato de potássio. Esta modificação do procedimento fez com que se obtivesse óxido de grafite altamente oxidado em uma única etapa, não sendo mais necessário fazer reações de oxidação consecutivas para alcançar um alto teor de oxigênio. Isso tornou o procedimento mais prático.⁵

Em 1937 Hofmann³² desenvolveu uma metodologia com 87 mL de H_2SO_4 (98%) e 27 mL de HNO_3 (68%), cuidadosamente adicionados em um balão em banho de gelo durante 30 min. Posteriormente 5 g de grafite foram adicionados sob agitação vigorosa. Logo, 55g de KClO_3 foram adicionados lentamente ao longo de 30 min, a fim de evitar um aumento repentino da temperatura e a formação de gás explosivo. Após 96h de reação, verteu-se a mistura à 3 L de água deionizada e esperou-se decantar. O óxido de grafite foi redissolvido em HCl 5% para remover os íons desnecessários. Então a suspensão de óxido de grafite foi seca num forno à vácuo sob temperatura de 60 ° C durante 48 h.³⁴

Em 1958, Hummers³³ publicou o método mais usado nos dias de hoje para a produção do óxido de grafite: a grafite é oxidada pelo tratamento com permanganato de potássio (KMnO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3) em ácido sulfúrico concentrado. Este é o método mais rápido e seguro para a produção de óxido de grafite. Apesar do permanganato ser um oxidante muito usado, a espécie ativa é o heptaóxido de dimanganês (Mn_2O_7), que é formado a partir da reação do KMnO_4 com H_2SO_4 .⁵

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

As propriedades do óxido de grafite não são tão interessantes como as propriedades do grafite, mas, como esse procedimento é estratégico no processo de esfoliação da grafite, segue-se então a necessidade de se retirar os grupos funcionais e reestabelecer a rede de carbonos sp^2 no sistema. Esta próxima etapa é chamada de redução do óxido de grafite.

2.3.2 Redução do Óxido de Grafite

Os principais métodos de redução do óxido de grafite para a reformatação da estrutura hexagonal sp^2 podem ser descritos como redução química ou térmica.

O método de redução química do óxido de grafite baseia-se na elaboração de uma dispersão, seguida da redução, por uma variedade de meios químicos, das lâminas de óxido de grafite. Óxido de grafite pode ser reduzido quimicamente utilizando hidrazina³⁵, dimetilhidrazina³⁶, boridreto de sódio seguido de hidrazina³⁷ e hidroquinona³⁸, entre outros. Uma das desvantagens do uso de métodos químicos de redução, em particular a hidrazina, é a introdução de impurezas heteroatômicas.⁵ A Figura 3 mostra uma proposta de mecanismo de reação da hidrazina como agente redutor do óxido de grafite.

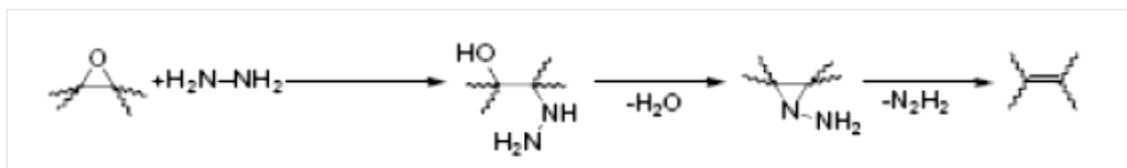


Figura 3. Mecanismo de reação entre a hidrazina e os grupos epóxi do óxido de grafite reestabelecendo a estrutura sp^2 .

A redução térmica do óxido de grafite se baseia no rápido aquecimento do óxido sob um gás inerte ou sob altas temperaturas. O aquecimento do óxido de grafite promove a redução e esfoliação do óxido. A esfoliação envolve uma grande expansão devido à tendência dos grupos funcionais, que estão fixados entre as lâminas de grafeno, em decompor e gerar vapores produzindo lâminas de grafite termicamente reduzidas. Cerca de 30% da perda de peso é associada com a decomposição dos grupos de oxigênio e evaporação de água.⁵

Exemplos de estudos de redução térmica podem ser citados, utilizando altas temperaturas ($1050^\circ C$)^{8,39}, ou baixas temperaturas ($125-240^\circ$)⁴⁰, ou comparação através de parâmetros como razão entre a quantidade de carbono e oxigênio e condutividade de reduções térmicas a $900^\circ C$ e $1100^\circ C$ ⁴¹.

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

caso do método de redução química. Na Figura 4 pode-se observar a representação dos processos de oxidação e redução do grafite.

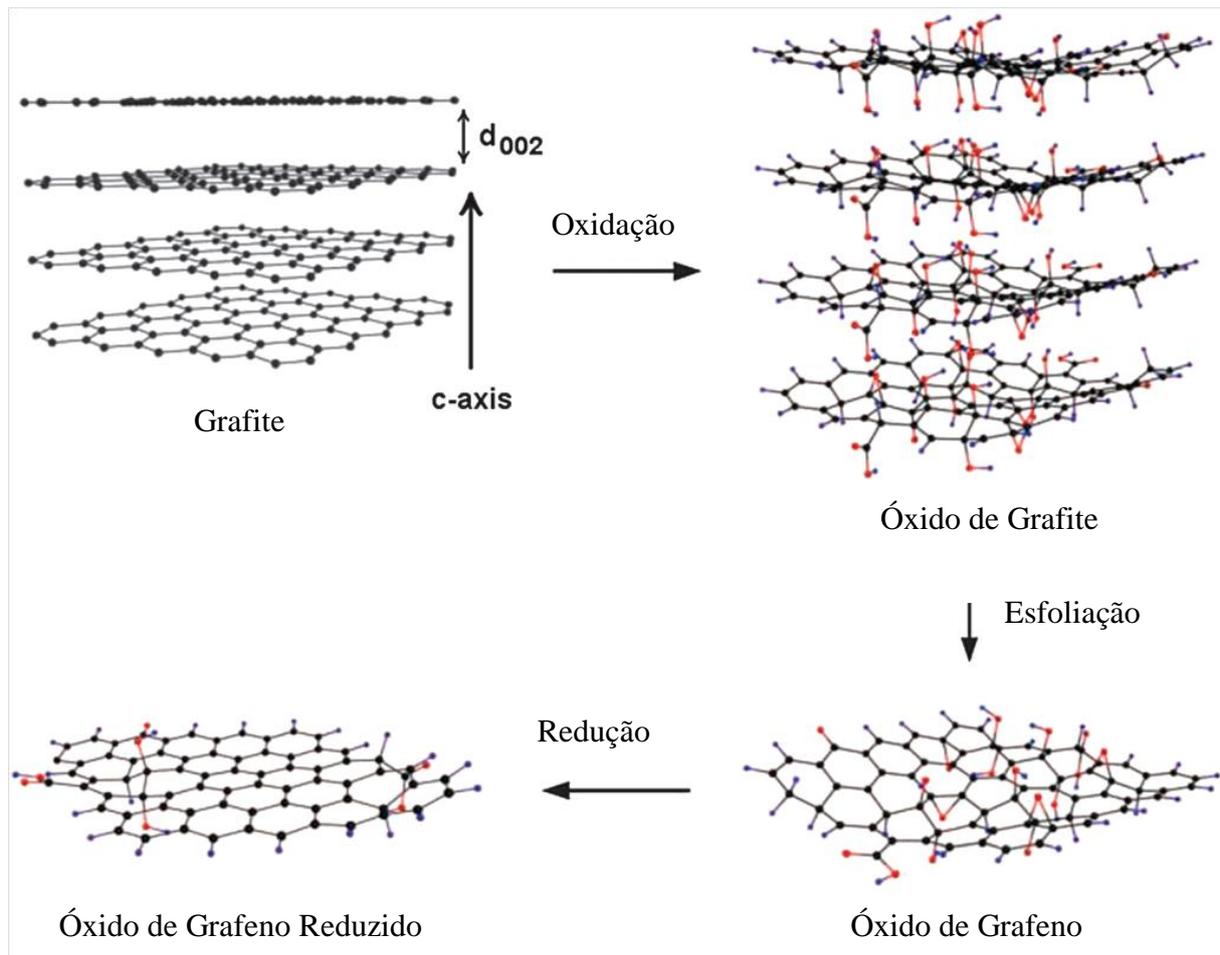


Figura 4. Ilustração dos procedimentos de oxidação e redução das nanolâminas de grafite.(adaptado da referência⁴²)

2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos formados por uma matriz polimérica orgânica e por uma carga inorgânica dispersa que tem pelos menos uma dimensão na faixa nanométrica.^{5,43}

Os métodos mais usados para preparação de nanocompósitos com grafite são chamados de polimerização intercalante *in situ* (*In situ intercalative polymerization*), intercalação em solução (*Solution intercalation*) e intercalação no fundido (*Melt intercalation*)¹³ e o mais atual polimerização com o catalisador suportado (*Polymerization with the supported catalyst*)⁴⁴

No método de polimerização intercalante *in situ* o grafite é primeiro inchado dentro do monômero líquido e um iniciador apropriado é então difundido e a polimerização é iniciada, quer por calor ou radiação. O método, intercalação em solução, baseia-se num sistema de solvente em que o polímero ou pré-polímero junto com as nanolâminas de grafite é solubilizado ou inchado, então, o polímero é adsorvido sobre as nanolâminas quando o solvente é evaporado formando assim o nanocompósito. No método de intercalação no fundido as nanolâminas de grafite são misturadas mecanicamente em temperaturas elevadas com a matriz de polímero no estado fundido.¹³ Já o método de polimerização com o catalisador suportado consiste em propiciar reações pelas quais o catalisador da polimerização se ligue às nanocargas e inicie a polimerização a partir deste suporte. Este método pode permitir uma melhor dispersão da nanocarga na matriz polimérica⁴⁴.

Estudos recentes desses processos de síntese de nanocompósitos, polimerização e outros são mostrados em “*Recent advances in graphene based polymer composites*” de Joong Hee Lee e sua equipe em 2010¹³. Este estudo analisa os avanços gerais nas sínteses existentes do grafeno e processos de polimerização de diversos monômeros com esta carga para formar nanocompósitos. Ele também discute as propriedades desses polímeros em geral, juntamente com exemplos detalhados encontrados na literatura.

Em estudo recentemente,¹¹ verificou-se a influência do tipo de grafite na síntese de polipropileno/nanolâminas de grafeno. Este estudo avaliou como matéria prima de partida a Grafite *Nacional* (GN) e a Grafite *Aldrich* (GA) para posterior processo de transformação em nanolâminas de grafeno. As análises realizadas mostraram que o GA apresentou maior diâmetro das nanopartículas, já o GN apresentou melhor dispersão no polipropileno.

Outro estudo realizado por F.C. Fim¹² em 2012 avaliou as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas de nanocompósitos de polietileno/ nanolâminas de grafeno obtidos por um processo de polimerização *in situ*. Neste estudo as polimerizações foram feitas utilizando diferentes porcentagens em peso de nanolâminas de grafeno. Foi observado que a adição das nanolâminas de grafeno aumenta em média 30°C a temperatura que marca o início da degradação do polímero em relação ao polietileno puro (PE). A condutividade elétrica do polímero foi aumentando proporcionalmente à quantidade adicionada de nanolâminas de grafeno (GNS). Os resultados foram de $1,4 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ para o PE e $1,3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ para polímero com 20,9 wt % de GNS. As propriedades mecânicas também mudaram com o aumento do módulo de elasticidade, a redução do alongamento à ruptura, e o deslocamento do

pico da transição vítrea (T_g) para um valor mais elevado em relação ao polímero puro. Esses parâmetros indicam que o polímero com adição de GNS tornou-se mais rígido.

Seguindo com a produção de grafeno obtido pela esfoliação do grafite com posterior polimerização para obter polietileno de alta densidade (HDPE), também em 2012, A. Qaiss⁴⁵ obteve polietileno reforçado com nanofolhas de grafeno e nanotubos de carbono. Neste estudo ele sintetizou o grafeno pelo processo de *Hummers*³³, onde primeiramente fez a oxidação química do grafite natural para chegar ao óxido de grafite (GO). Para que o GO dispersasse em água usou-se ultrassom. Durante o processo de redução do óxido de grafeno foi utilizada hidrazina hidratada. Ainda este estudo mostrou que os nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtiveram propriedades superiores ao polietileno/nanotubo de carbono.

Catalisadores suportados nas nanolâminas de grafite vem recentemente sendo usados para obtenção de nanocompósitos com boa dispersão. Nesses estudos utilizaram-se diferentes metodologias e catalisadores, como polimerização *in situ* com catalisador Ziegler-Natta⁴⁶, catalisador de cromo⁴⁷ e com catalisador metalocênico⁴⁸.

Em 2010 Y. Huang⁴⁶ estudou a imobilização do catalisador Ziegler-Natta em óxido de grafeno (GO). Ele preparou o reagente de Grignard C_4H_9MgCl (BuMgCl) que foi adicionado ao GO para obter BuMgCl/GO. Logo BuMgCl/GO foi colocado na presença de $TiCl_4$ obtendo-se, assim, $TiCl_4/(BuMgCl/GO)$. A reação de polimerização de etileno foi iniciada colocando-se $AlEt_3$ e dimetildifenilsilano. O nanocompósito mostrou-se estável e sua propriedade elétrica aumentou conforme o aumento de massa do GO, chegando a $0,3 S.m^{-1}$ para um peso de 4,9% de GO. Na Figura 5 pode-se observar a representação da imobilização do catalisador Ziegler-Natta em óxido de grafeno de acordo com o autor.

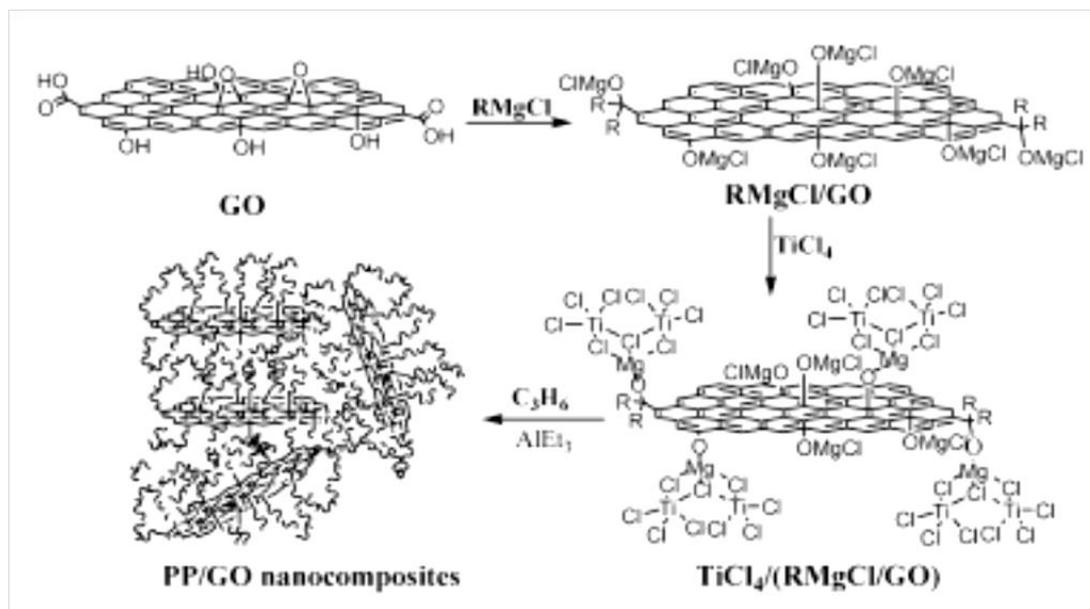


Figura 5. Esquema representando a imobilização do catalisador Ziegler-Natta em Óxido de grafeno⁴⁶.

Um estudo da polimerização de etileno utilizando catalisador de cromo (III) suportado em óxido reduzido de grafeno (FG) foi realizado por M. Stürzel⁴⁷, também em 2012. O FG foi preparado pelo método de *Hummers* e reduzido termicamente a 750°C em atmosfera de N_2 . O suporte foi feito em suspensão usando o FG com MAO em ultrassom por 40 min. O catalisador de Cr(III) foi adicionado em solução e agitou-se por 20 min para obtenção de FG/MAO/Cr. O suporte então foi usado para a polimerização de etileno em um reator de aço de dupla camisa usando como solvente *n*-heptano e como cocatalisador TibaAl. A pressão do etileno foi mantida a 5 bar sob temperatura de 40°C e velocidade de agitação de 1000 rpm. Todos os nanocompósitos obtiveram uma boa dispersão dos óxidos de grafeno reduzidos. Foram obtidos porcentagens de 0,5/1/2,5/5/10 (p.p⁻¹) de nanocarga. O módulo de Young e a condutividade aumentaram conforme o aumento de massa de óxido de grafite reduzido. Já a força máxima de ruptura (%) e alongamento a ruptura (%) foram maiores para o 1 (peso.%) e posteriormente 2,5>5>0,5>10 (peso.%). Na Figura 6 pode-se observar um esquema do suporte do catalisador de Cr (III) sobre as nanolâminas de óxido de grafite reduzido segundo o autor.

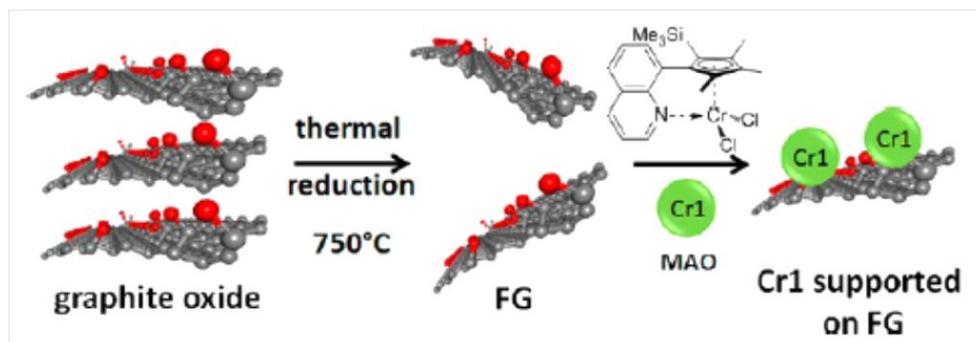


Figura 6. Representação dos processos de redução térmica e imobilização do catalisador de Cr (III) nas nanolâminas de óxido de grafite reduzidas.⁴⁷

Em 2013 Z. Hu⁴⁸ estudou a imobilização do catalisador dicloreto de bis(ciclopentadienil)zirconioIV (Cp_2ZrCl_2) em óxido de grafite puro e funcionalizado. Foram verificadas a eficácia do suporte, as atividades catalíticas das reações e os aumentos dos pontos de fusão e entalpia de fusão. Todos os pesos moleculares dos nanocompósitos são mais elevados do que o homogêneo, bem como, os pontos de fusão e entalpia de fusão. As atividades catalíticas dos catalisadores imobilizados no óxido de grafite funcionalizados foram maiores que do catalisador homogêneo, mas, com a imobilização do catalisador somente no óxido de grafite obteve-se um leve decaimento da atividade. Na Figura 7 pode-se observar um esquema da funcionalização e da imobilização do catalisador nas nanolâminas de óxido de grafite.

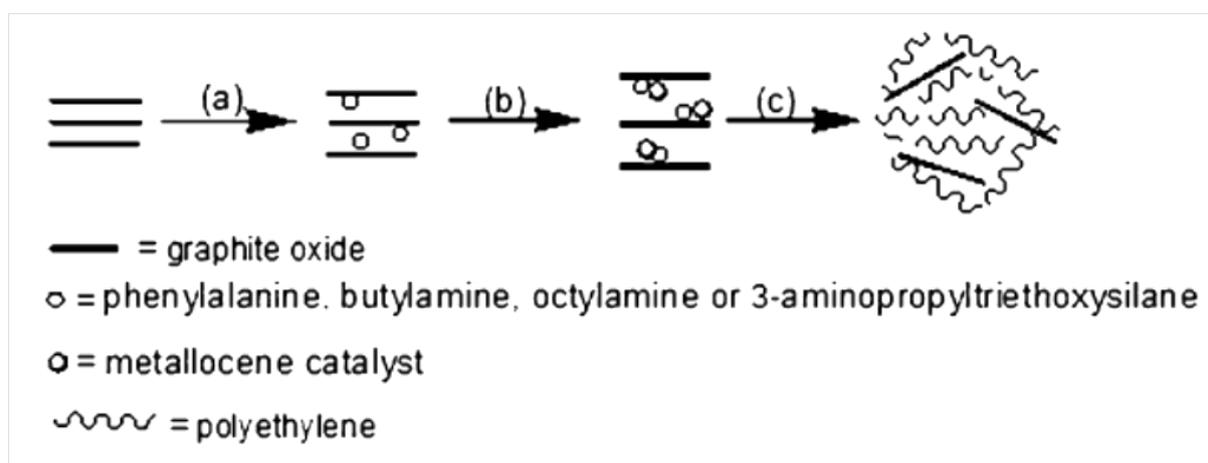


Figura 7. Representação do processo de funcionalização e imobilização do catalisador nas nanolâminas de óxido de grafite para polimerização de etileno.⁴⁸

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

O grafite de partida utilizado foi o grafite Flake 9950 (99,6% de carbono, aproximadamente 150 μm) doado pela empresa Nacional de Grafite Ltda. Os óxidos de grafite foram preparados utilizando os métodos de Staudenmaier e Hummers modificados. As reduções dos óxidos procederam de duas formas: redução térmica e química. As reações de polimerização foram realizadas em um reator PARR de 100 ml.

Os solventes e as soluções para as reações de oxidação, redução e polimerização, foram manuseados sob atmosfera inerte de argônio. As reações foram executadas seguindo a técnica padrão de Schlenk. Os reagentes foram utilizados como recebidos, exceto o tolueno que foi destilado sobre argônio de acordo com os métodos descritos na literatura⁴⁹. A Tabela 1 relaciona os solventes e reagentes utilizados e suas características.

Tabela 1. Solventes e reagentes utilizados.

Produto	Procedência	Grau de pureza
Ácido clorídrico	Merck	P.A.
Ácido nítrico	Nuclear	P.A.
Ácido sulfúrico	Merck	P.A.
Argônio	White Martins	Grau analítico
Benzofenona	Aldrich	-
Clorato de potássio	Vetec	P.A.
Dicloro bis(ciclopentadienil)zircônio (IV)	Sigma-Aldrich	-
Etanol	Nuclear	P.A.
Etileno	White Martins	Grau polímero
Grafite Flake 9950	Nacional de Grafite Ltda.	99,6%
Metilaluminoxano (MAO)	Witco	Concentração 5 % p/p Al em solução de tolueno
Sódio metálico	Merck	-
Tolueno	Nuclear	P.A.

3.2 PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS DE GRAFITES REDUZIDOS

3.2.1 Método de Oxidação Hummers do Grafite Flake

O processo de oxidação envolveu duas etapas: a primeira foi a pré-oxidação⁵⁰ e a segunda seguiu o método de Hummers modificado³³.

Na etapa de pré-oxidação foi pesado 10g de grafite Flake e adicionou-se 30 mL de H₂SO₄ concentrado, juntamente com 5g de K₂S₂O₃ e 5g de P₂O₅ sob agitação a 80°C durante 3h. Após esse período a solução foi resfriada a temperatura ambiente, diluída com água destilada, filtrada e o sólido lavado com água destilada até pH neutro. Para secar o sólido foi colocado em um schlenk em vácuo a temperatura ambiente durante 48h.

Na segunda etapa de oxidação foi pesado 3,0 de pó de grafite pré-oxidado com mais 1,5 g de NaNO₃, esses sólidos foram colocados em 150 ml de H₂SO₄ concentrado sob agitação a 100 rotações por minuto (rpm) em um banho de gelo por 1 h. Após esse período foi adicionado 8 g de KMnO₄ lentamente à mistura, deixando-se assim a solução por 2h sem agitação. Foram adicionados 90 mL de água deionizada foram adicionados lentamente à suspensão e se agitou a 100 rpm por 12 h a uma temperatura de 95 °C. Após o período de 12 h foi adicionado 30 mL de H₂O₂ lentamente, permanecendo em agitação por 3h a 100 rpm.

Ao final a solução foi filtrada em um funil de Buchner com placa porosa sinterizada com ajuda de uma bomba de vácuo. O sólido foi lavado com 200 mL de água deionizada, 50 mL de HCl (0,5 M) e 100 ml de etanol. Esse procedimento foi repetido quatro vezes. Foi também realizado um processo adição de água deionizada e centrifugação do sólido a fim de aumentar o pH. Ao final o grafite oxidado foi colocado em schlenk para secar no vácuo durante 72 h com aquecimento de 35°C.

3.2.2 Método de Oxidação Staudenmaier do Grafite Flake

Na oxidação do grafite pelo método de Staudenmaier³¹ foram estudados diferentes tempos de oxidação do grafite Flake (24h, 48h, 72h e 96h) a fim de otimizar o processo de obtenção das nanocargas para preparação dos nanocompósitos.

Foi feita uma mistura ácida com 160 mL de H₂SO₄ e 90 mL de HNO₃ em um balão de fundo redondo, contendo uma barra de agitação. Este balão foi colocado em banho de gelo

por 1h para abaixar sua temperatura. Após este período foram adicionados 10 g de grafite Flake na mistura ácida sob agitação e um tempo de 20 min. Posteriormente foi adicionado 110 g de KClO_3 lentamente ao longo de 15 min controlando a temperatura para que não passasse de 35°C . A adição de pequenas quantias de KCl foi adicionada para minimizar o risco de explosão que o gás ClO_2 pode causar. Esta reação foi deixada prosseguir pelos diferentes tempos de 24h, 48h, 72h e 96h. Ao final adicionou-se uma solução aquosa de HCl (10% em volume) para remover os íons sulfato. Após filtrou-se em funil sinterizado e em seguida lavou-se com água deionizada a fim de deixar o pH neutro. Como este processo de lavagem não foi muito eficiente o sólido foi submetido a um processo de acréscimo de água deionizada e centrifugação para a separação das fases.

3.2.3 Redução Térmica dos Óxidos de Grafite

Primeiramente os GO foram colocados em um cadinho de quartzo aberto, e este levado a um forno de aquecimento. A redução térmica dos GO foi realizada nas temperaturas de 600°C , 700°C e 1000°C durante um tempo inferior a 30s (somente o tempo de observar a expansão).

Também foi avaliada a redução térmica do GO utilizando uma ampola fechada com e sem atmosfera inerte (Argônio). Na Figura 8 pode-se observar fotos correspondente ao cadinho aberto e a ampola fechada, ambos de quartzo.



(a)



(b)

Figura 8. Cadinho aberto e ampola fechada ambos de quartzo usados para redução térmica dos óxidos do grafite Flake.

3.2.4 Redução Química com Hidrazina dos Óxidos de Grafite

Para a redução química com hidrazina seguiu-se a metodologia de R. Ruoff⁵¹ foram pesados 100 mg do óxido de grafite Flake e colocados em 100 mL de água deionizada, posteriormente a suspensão foi colocada em banho de ultra som por 1h30min. Logo, foram adicionados 1 mL de hidrato de hidrazina gota a gota e deixou-se a reação proceder por 24h à 95°C em um sistema de refluxo. O sólido foi filtrado em membrana de policarbonato de 0,22µm e lavado para abaixar o pH. Em seguida foi feita a liofilização para retirada da água.

3.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os processos de imobilização do catalisador procederam utilizando-se o Óxido do Grafite Flake (GO) e o Óxido de grafite reduzido termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte. Tanto o GO quanto o óxido reduzido na ampola foram colocados em tolueno e deixados por 8h em ultrassom. Foram feitos tratamentos prévios com 15% (p.p⁻¹) de MAO por 30 min em ultrassom. Então o Cp₂ZrCl₂ foi adicionado a 2% (p.p⁻¹) Zr/GO ou 2% (p.p⁻¹) de Zr/Óxido reduzido na ampola, deixado assim, mais 30 min no ultrassom e 2h sob agitação, a 50°C para ocorrerem às reações do suporte. Após esse tempo deixou-se decantar e retirou-se o sobrenadante 3 vezes. Posteriormente o GO/MAO/Cp₂ZrCl₂ e o Óxido reduzido/MAO/Cp₂ZrCl₂ foram usados para a polimerização de etileno.

As massas utilizadas para realização do suporte óxido de grafite flake (GO) foram 100 mg, 200 mg, 300 mg, 500 mg, 600 mg e 1000 mg. Para o Óxido reduzido termicamente na ampola fechada sem atmosfera inerte as massas foram de 50 mg, 100 mg, 200 mg, 300 mg e 400 mg.

As reações de polimerização foram realizadas em um reator PARR de 100 ml. Tolueno foi usado como solvente, MAO como cocatalisador (Al/Zr =100). As reações foram feitas a 70°C, usando uma pressão de etileno de 3,0 bar durante 30 min. As reações de polimerização foram interrompidas usando etanol acidificado com HCl (10%). A Figura 9 ilustra um esquema do processo de polimerização.

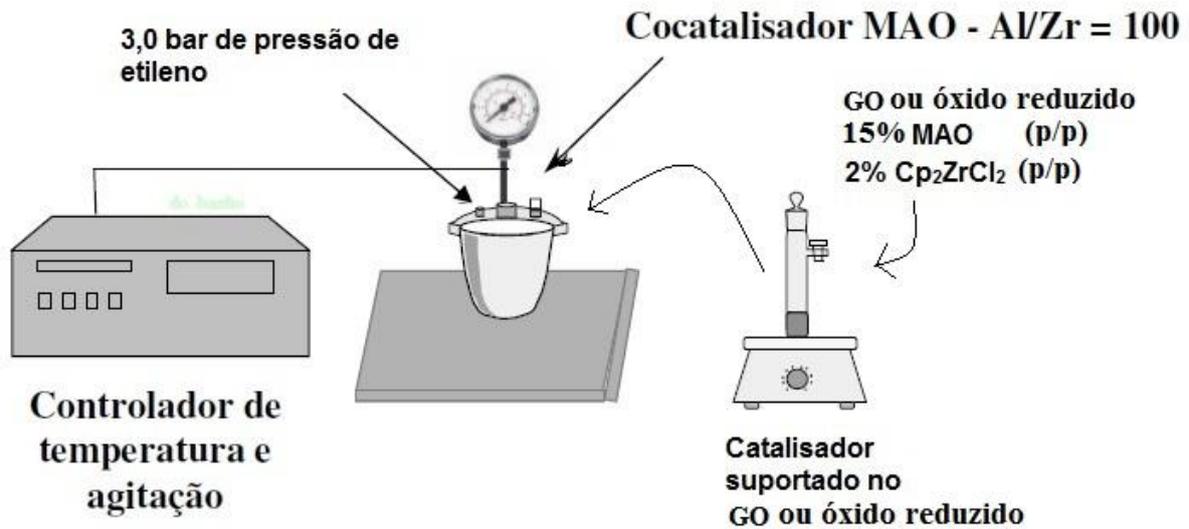


Figura 9. Ilustração do esquema dos processos de polimerização suportados.

3.4 CARACTERIZAÇÕES E PROPRIEDADES

A maioria das análises de caracterização e propriedades foram realizadas em equipamentos disponíveis na UFRGS (IQ, IF, CME, LAMAT, CNANO). Aquelas realizadas em outras instituições têm o local descrito no texto.

3.4.1 Difração de Raio-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku (DMAX 2200) equipado com um tubo de Cu e um monocromador secundário. O goniômetro usado foi Siemens D500 e o detector foi o cintilador (NaI e Tl). As amostras foram analisadas na forma de pó à temperatura ambiente. A distância interlamelar (d_{002}) entre as lâminas de grafeno foi calculada utilizando a Lei de Bragg⁵², descrita a seguir:

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

onde d é a distância interlamelar, λ é o comprimento de onda da radiação de Cu (0,154 nm) e θ é o ângulo de Bragg do plano referente ao pico.

A dimensão do cristal (C) foi calculada pela equação de Scherrer⁵², descrita a seguir:

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

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

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

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

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

Os resultados foram retirados dos gráficos de DRX pelo *software* Origin 8.5.

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

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

3.4.3 Espectroscopia Raman (FT-Raman)

As análises de Raman foram realizadas na temperatura ambiente em um Microscópio Olympus acoplado a um espectrômetro Jobin Yvon IH320 e detector do tipo CCD (*charged*

coupled device) refrigerado a nitrogênio líquido. A fonte de excitação foi laser HeNe (632,8 nm) e o tempo de aquisição das medidas foi de 20s.

3.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica foi determinada por análise termogravimétrica (TGA) com um analisador Universal V2.6D (TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. As amostras (de 5 a 15 mg) foram aquecidas de 25 a 800°C usando atmosfera inerte de N₂.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram realizadas por um Microscópio da marca Carl Zeiss modelo EVO, no Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS (CNANO).

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foram usados dois microscópios diferentes para obtenção das imagens.

3.4.6.1 MET dos Grafites

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

3.4.6.2 MET dos Nanocompósitos

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras dos nanocompósitos foram obtidas usando um microscópio JEM1200 EXII operando a 100 kV.

As amostras foram suspensas em decalina a 160 °C. Uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre de 300 mesh coberta com um filme de carbono amorfo.

3.4.7 Análise Elementar (CHN)

O teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (por diferença) nas amostras de óxido de grafite foram determinados em triplicatas em um analisador Perkin-Elmer MCHNSO/2400. A massa de amostra utilizada em cada análise foi de aproximadamente 2 mg.

3.4.8 Espectroscopia de Impedância Elétrica (Grafites)

Amostras em forma de disco (2 x 12 mm) foram utilizadas para fazer as medidas de espectroscopia de impedância elétrica. Um porta amostra com eletrodos circulares de prata foi utilizado para introduzir na amostra o sinal senoidal proveniente de um gerador de funções (Agilent); um osciloscópio (Minipa) foi usado para analisar o sinal e medir a defasagem entre a corrente e a tensão na amostra. O ruído experimental foi minimizado usando-se gaiola de Faraday aterrada, filtro de linha e estabilizador de tensão. A incerteza estatística foi reduzida tomando um mínimo de 3 medidas para cada amostra. Essas medidas foram feitas no Laboratório de Física das Radiações da PUCRS.

3.4.9 Calorimetria Exploratório de Varredura (DSC)

A temperatura de fusão e a cristalinidade dos nanocompósitos foram medidas em um calorímetro diferencial de varredura TA Instruments Q20 com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e uma faixa de temperatura de 20 a 160°C. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes para eliminar a história térmica do material, mas apenas os resultados do segundo aquecimento foram considerados. As cristalinidades dos polímeros foram calculadas a partir da seguinte relação:

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

em que X_c representa o teor de cristalinidade, ΔH_f é o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_f° é o calor de fusão do polietileno completamente cristalino ($64,5 \text{ cal.g}^{-1}$ ou $293,9 \text{ J.g}^{-1}$)⁵³.

3.4.10 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de massas molares foram realizadas em um cromatógrafo da Waters modelo Alliance GPC 2000, equipado com um refratômetro diferencial e três colunas Styragel HT (HT3, HT5, HT6E) que foram previamente calibradas com padrões de poliestireno. Como solvente foi utilizado 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) a 135°C . As amostras dos nanocompósitos foram colocadas em um extrator soxhlet com decalina, sob refluxo por 4h na temperatura de 160°C . A suspensão de decalina e polímero foi resfriada até a temperatura ambiente e filtrada. O polímero foi lavado com etanol e depois com água deionizada e seco em estufa a vácuo durante 4h. Essas análises foram realizadas no Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas da Universidad de Chile y CIMAT, em Santiago – Chile.

3.4.11 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

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

3.4.12 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE - Nanocompósitos)

As medidas de impedância foram obtidas com filmes dos nanocompósitos colocados entre dois eletrodos de aço inoxidável montados em um suporte de resina epóxi. A espessura dos filmes foi de 50 a $70 \mu\text{m}$ e a área foi de $1,5 \text{ cm}^2$. Estes filmes foram preparados em um

prensa Carver a 160°C, com uma força de 5 ton.cm durante 3 min. As medidas de impedância foram realizadas em um AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2 com uma faixa de frequência de 1 MHz a 100 mHz e a amplitude de voltagem sinusoidal foi 20 mV.

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

A impedância CPE é dada por:

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

onde CPE representa um capacitor para $n = 1$, um resistor quando $n = 0$ e quando $n = 0,5$, o CPE está associado com um processo difusional; ω é a frequência angular, j é a raiz de menos um e $Q = CPE$. A combinação paralela de R_b e CPE_2 correspondem às propriedades da massa e os efeitos das relaxações elétricas, enquanto o CPE_1 representa a capacitância de dupla camada de uma superfície de eletrodos não homogênea⁵⁴. Assim, a condutividade elétrica do filme polimérico pode ser calculada pela equação que segue:

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

onde δ é a condutividade elétrica, d é a espessura do filme, S é a área de contato dos eletrodos com o filme polimérico e R_b é a resistência em massa. As condutividades elétricas dos nanocompósitos foram determinadas a partir dos valores ajustados de R_b .

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MÉTODO DE OXIDAÇÃO STAUDENMAIER

Com este método foi avaliada a eficiência da introdução de grupos funcionais oxigenados na estrutura do grafite Flake em função do tempo de reação de oxidação (24, 48, 72 e 96h).

As nomenclaturas das amostras aparecem como SFK24H, SFK48H, SFK72H e SFK96H. O “S” inicial significa o método Staudenmaier, o “FK” significa Grafite Flake, “24H” é o tempo de reação.

4.1.1 FT-IR dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier

O processo de oxidação introduz nas nanolâminas de grafite, grupos hidroxila, epóxi, carboxila e carbonila, situados principalmente nas bordas das nanolâminas⁵⁵. Um modo de verificar a presença desses grupos é a técnica de espectroscopia de infravermelho.

A Figura 10 apresenta os espectros de FTIR das amostras obtidas após a oxidação pelo método Staudenmaier do Grafite Flake durante diferentes tempos de oxidação.

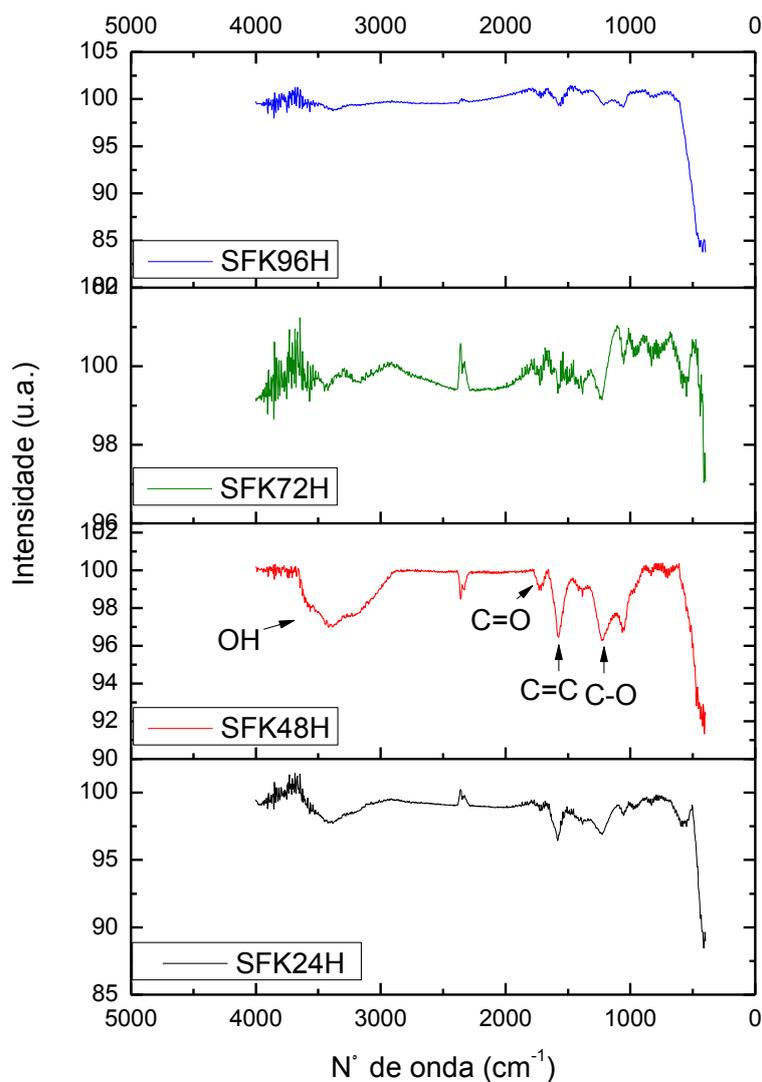


Figura 10. Espectros de FTIR das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método Staudenmaier com diferentes tempos de oxidação.

Alguns espectros dos óxidos apresentaram muito ruído, o que dificulta uma interpretação mais precisa, mas, as amostras apresentaram em 3300 cm⁻¹ uma banda de estiramento da ligação OH de fenol ou álcool. Também se observa uma banda em 1064 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C-O e uma banda em 1723 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação C=O.

Estes espectros oferecem uma boa avaliação do processo de oxidação Staudenmaier, pois, neles aparecem as bandas características dos grupos funcionais ligados aos carbonos do grafite, confirmando assim que o processo de oxidação foi eficaz para todos os tempos de reação.

4.1.2 DRX dos grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier

Os difratogramas obtidos através da técnica de DRX para o grafite Flake de partida e os grafites oxidados pelo método de Staudenmaier são mostrados na Figura 11.

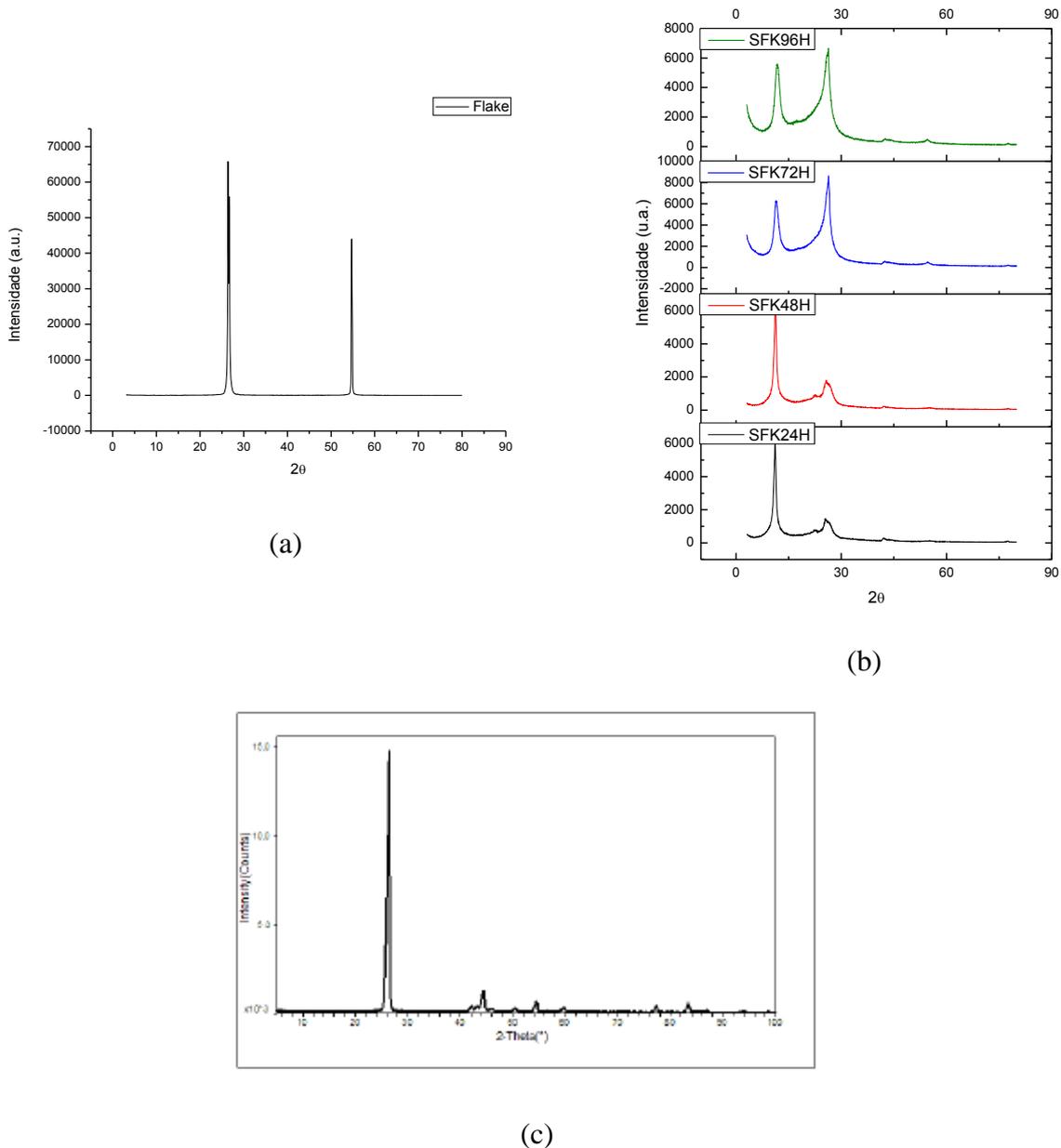


Figura 11. Difratogramas referentes às análises de DRX dos grafites flake oxidados pelo método de Staudenmaier. O difratograma (a) mostra o Grafite Flake de partida, o (b) mostra os GO obtidos em diferentes tempos de oxidação e o (c) mostra um padrão de difração do Grafite natural cristalino⁵⁶. As letras e os números das legendas significam: exemplo SFK24H, “S” é o método utilizado (Staudenmaier), o FK é o grafite (grafite Flake), 24H é o tempo de oxidação.

Com o tratamento dos dados através da Lei de Bragg e a Equação de Scherrer utilizando o programa Origin 8 na Tabela 2 são mostrados os resultados de ângulo 2θ , distância interlamelar (d_{002}) entre as lâminas de grafite (d), a dimensão do cristal (C), número de lâminas estimado por cristal (calculado através da divisão do tamanho do cristal pelo espaçamento entre lâminas + 0,1 nm, tamanho de uma lâmina de grafeno), porcentagem (% em relação ao pico d_{002}) de cristais e seus devidos tamanhos obtidos através das áreas dos picos referentes aos gráficos de DRX dos grafites oxidados pelo método de Staudenmaier.

Tabela 2. Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake oxidado pelo método de Staudenmaier.

Grafite	2θ	d (nm)	C (nm)	n° lâminas	%
FKP^a	26,55	0,34	17	39	100
SFK24H	11,10	0,80	10	11	92
	25,91	0,34	3	7	8
SFK48H	11,21	0,79	9	10	93
	26,03	0,34	3	7	7
SFK72H	11,55	0,77	6	7	32
	25,86	0,34	4	9	68
SFK96H	11,83	0,75	6	7	32
	25,59	0,35	3	7	68

^aFKP é o grafite Flake de partida, aquele que não passou por nenhum processo.

O processo de oxidação é feito para acrescentar grupos funcionais hidróxidos (-OH), epóxi (-O-) e carbonila (=O), assim, pode-se aumentar o espaçamento entre as nanolâminas do grafite e diminuir o tamanho médio dos cristais. Após o processo de oxidação é possível observar um pico aproximadamente em 11° bem saliente, Figura 11(b), e segundo a Lei de Bragg quanto menor o ângulo em que aparece o pico, maior o espaçamento entre as nanolâminas.

Primeiramente é possível observar que o grafite Flake de partida possui 2 picos bem intensos (26° e 55°), e após o processo de oxidação o pico de 26° desloca para 11°

(aumentando o espaçamento interlamelar na direção d_{002}) e o pico de 55° indicando um grafite texturizado desaparece. Mostrando assim, que houve mudança na estrutura cristalina do grafite de partida.

Os picos em 11° se encontram em maior proporção (mais de 90 %) nas SFK24H e SFK48H e possuem um espaçamento entre lâminas de aproximadamente 0,8 nm. Nos tempos de 72h e 96h aparecem dois picos bem definidos (11° e 25°) mostrando dois espaçamentos ($\sim 0,75$ nm e $\sim 0,34$ nm) e portanto dois tamanhos de cristais. Neste caso, a fração menos modificada é majoritária (68%). Porém, pode-se afirmar que um tempo de oxidação maior produz um tamanho de cristal menor, que era de 17 nm (pico $26,55^\circ = d_{002}$) para o grafite de partida e ficou de 10 nm para o 24h, 9 nm para o de 48h, 6 nm para o 72h e 6 nm para o de 96h (picos $11^\circ = d_{002}$). No entanto, quando se usa um menor tempo de oxidação (24h e 48h) se observa uma maior porcentagem do pico a 11° que significa um espaçamento maior. Este fato comprova que não é necessário muito tempo de oxidação visando o custo e benefício do processo, pois, 24h e 48h têm mais de 90 % de seus cristais com espaçamento maior. Esta observação poderá facilitar a separação das nanolâminas em processos futuros.

4.1.3 Raman dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman tem sido muito utilizada na caracterização de materiais gráfiticos para investigar as características estruturais e eletrônicas desses materiais, principalmente a respeito das diferentes formas cristalinas e amorfas que compõem o material, identificando o grau de desordem da rede cristalina. De fato, a grande maioria dos artigos científicos publicados sobre materiais à base de carbono têm pelo menos um espectro Raman. Como previsto, a espectroscopia Raman tornou-se a técnica de caracterização mais utilizada no crescente e intensivo estudo sobre síntese de grafenos⁵⁷.

Em outras palavras, a espectroscopia Raman fornece informações úteis sobre os defeitos (banda D), a vibração no plano de átomos de carbono sp^2 (banda G, característica de todos os materiais carbonosos com hibridização sp^2) e a ordem de empilhamento (banda 2D ou G'). A banda G' é a segunda ordem da banda D; ou seja, ocorrem dois eventos consecutivos de espalhamento⁵⁸.

Os gráficos referentes ao deslocamento Raman das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método Staudenmaier são mostrados na Figura 12, bem como, o gráfico referente ao grafite Flake de partida.

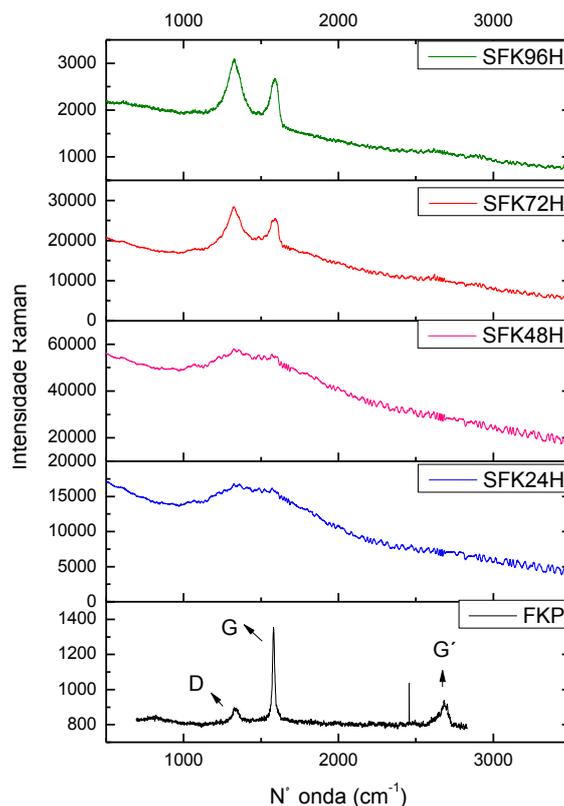


Figura 12. Espectros Raman das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método de Staudenmaier e o Grafite Flake de partida.

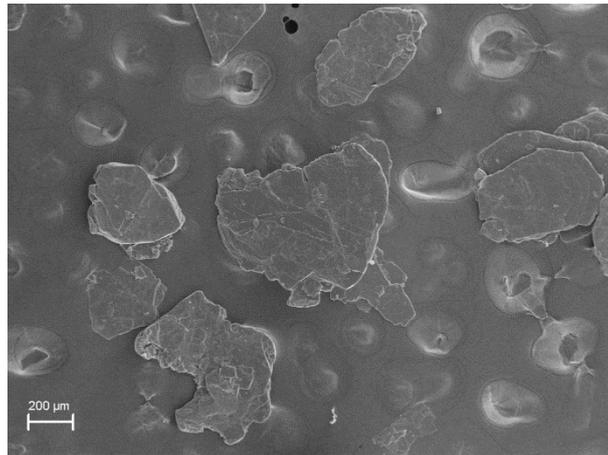
O espectro Raman do material de partida é de grande importância para sua avaliação. Pode-se através dele verificar se é vantajoso ou não trabalhar com determinado material. Observa-se na Figura 12 que no espectro do grafite Flake de partida aparecem os 3 picos característicos do deslocamento Raman para o grafite, a banda **D** $\cong 1350 \text{ cm}^{-1}$, a banda **G** $\cong 1580 \text{ cm}^{-1}$ e a banda **G'** $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$, mas, a banda **D** não é intensa mostrando assim que o grafite Flake de partida não possui muitos defeitos.

Por outro lado, nos espectros dos óxidos a estrutura do grafite já é perturbada pela introdução dos grupos funcionais. Como esses grupos transformam a hibridização de alguns carbonos de sp^2 para sp^3 a tendência é que a banda **D** aumente ou que não se tenha um espectro bem definido. Nos espectros das oxidações de 24h e 48h não aparecem bandas definidas, este fato somado aos dados encontrados no DRX na Tabela 1 confirmam que a maior porcentagem dos cristais está oxidada e com grande espaçamento entre as nanolâminas. Já nos espectros de oxidações de 72h e 96h aparecem as bandas **D** $>$ **G** confirmando a

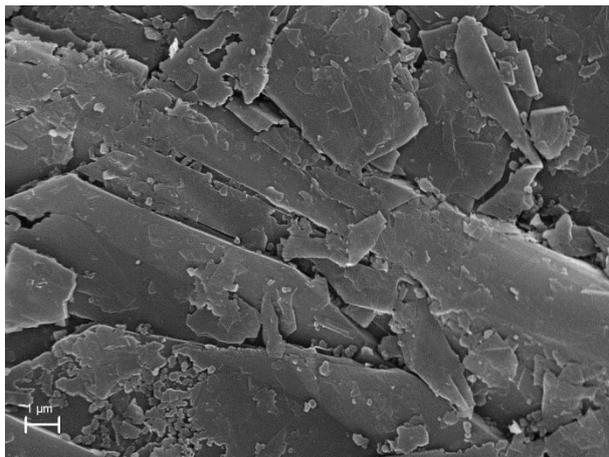
oxidação e presença de grupos funcionais, mas, a banda **G** é relativamente expressiva também confirmando junto aos DRX que existe uma maior porcentagem de cristais ainda com estrutura do grafite.

4.1.4 MEV dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier

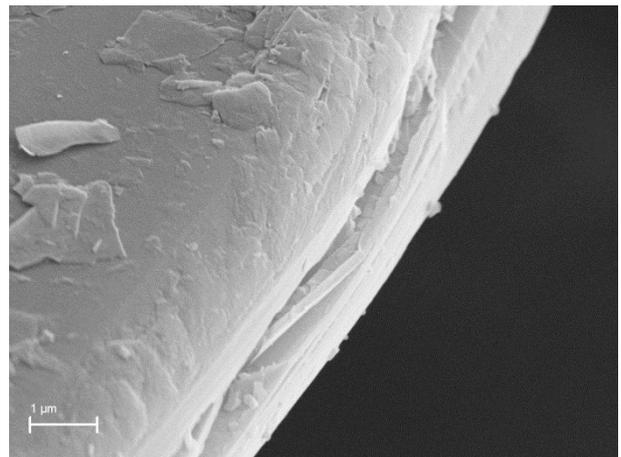
A morfologia do grafite Flake e dos óxidos foi estudada através de imagens de MEV. As imagens do grafite Flake de partida podem ser observadas na Figura 13 e as imagens do óxido SFK24H podem ser observadas na Figura 14. Os outros óxidos com diferentes tempos de oxidação mantiveram o mesmo padrão.



(a)



(b)



(c)

Figura 13. Imagens de MEV do Grafite Flake de partida em diferentes escalas de aumento (a) 100 vezes, (b) 15000 vezes e (c) 30000 vezes.

Pode-se observar a estrutura de placas compactas de tamanhos variados. A borda mostrada na Figura 13 (c) é de 2,5 μm (medido pelo programa ImageJ).

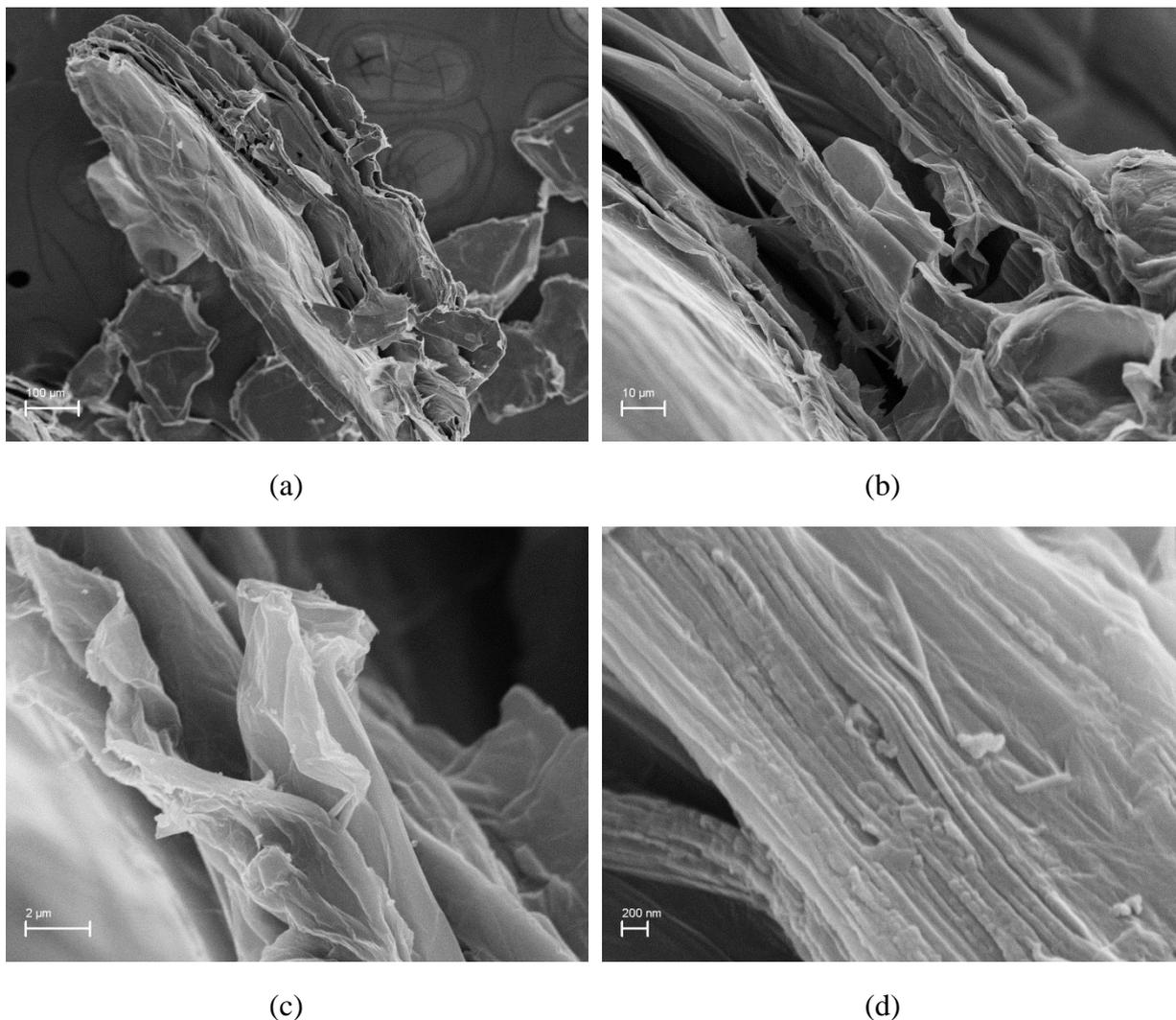


Figura 14. Imagens de MEV do grafite oxidado SFK24H em diferentes escalas de aumento (a) 250 vezes, (b) 2000 vezes, (c) 15000 vezes e (d) 60000 vezes.

As imagens do SFK24H mostram uma diferença em relação ao grafite de partida. As placas não são mais compactas, observa-se uma esfoliação diminuindo a espessura das bordas, como podemos observar na Figura 14 (a). Esta diminuição é justificada pelo processo de oxidação o qual introduz grupos funcionais e separa as lâminas.

4.1.5 MET dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier

Para obtenção das imagens de MET foi necessário um tratamento prévio do óxido SFK24H descrito na seção 3.4.6.1. As imagens do óxido SFK24H podem ser observadas na Figura 15.

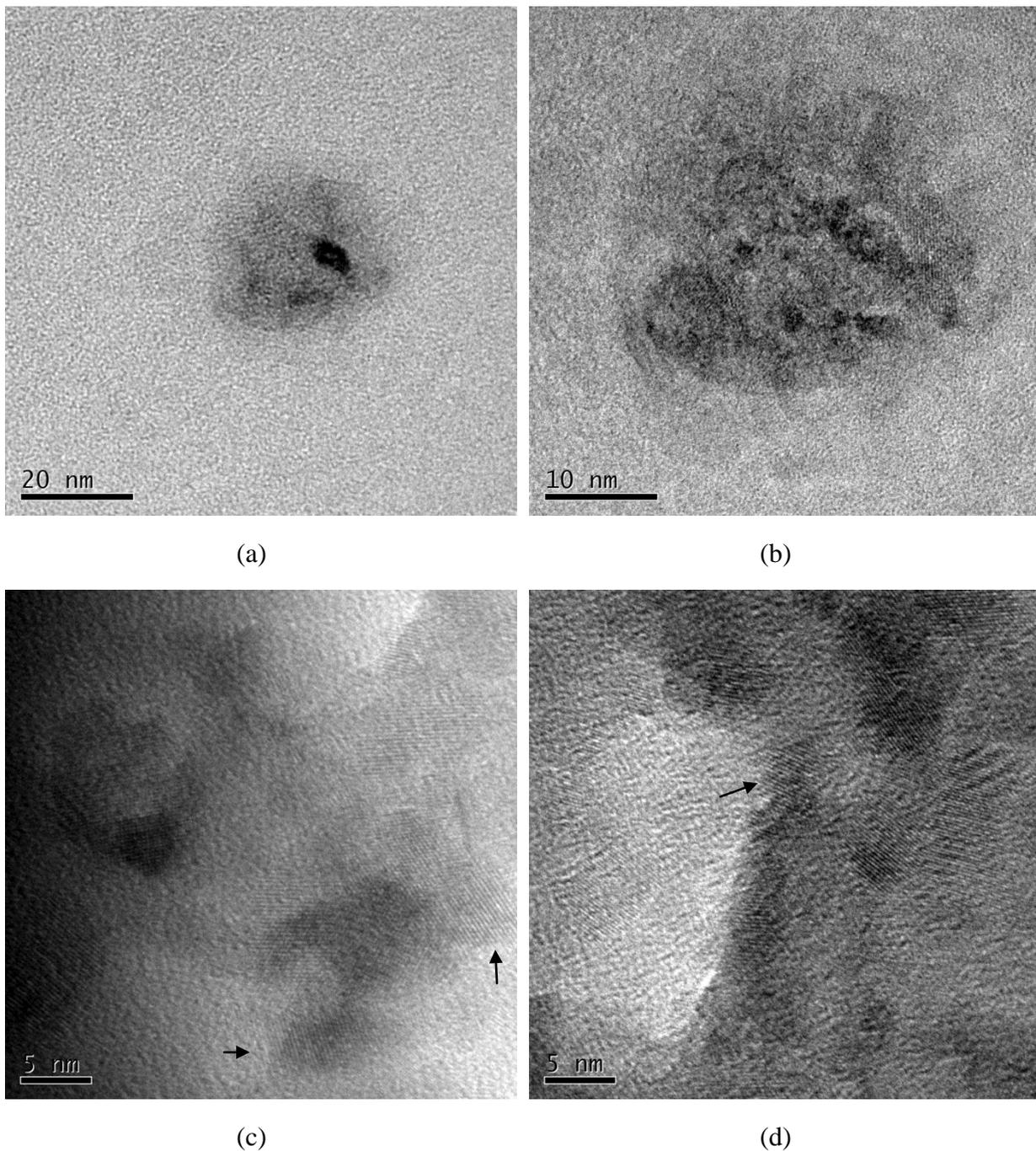


Figura 15. Imagens de MET do óxido SFK24H em diferentes escalas de aumento (a) 100000 vezes, (b) 200000 vezes, (c) 500000 vezes e (d) 500000 vezes.

As imagens de MET foram feitas em sequência, apenas aumentando a resolução de 100.000 vezes (a), 200.000 vezes(b), e 500.000 vezes para (c) e (d). A morfologia ainda mostra-se em placas, o diâmetro da imagem (a) tem o valor de 33,5 nm medidos no programa ImageJ. Outra afirmação possível de se verificar é que a placa possui empilhamento de

nanolâminas, pois, nas imagens (c) e (d) aparecem diversas linhas horizontais, verticais e diagonais que mostram as diferentes cristalografias entre os planos. Estas linhas são observadas pelo trajeto que o feixe de elétrons passa pela estrutura do óxido, e se mudar de posição podem mudar as linhas.

4.1.6 CHN dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier

Os valores de CHN podem ser vistos na Tabela 3. Foram analisados todos os óxidos obtidos nos diferentes tempos de oxidação e a porcentagem de oxigênio corresponde a diferença em relação aos outros elementos.

Tabela 3. Valores percentuais de carbono, hidrogênio e oxigênio obtidos através da técnica de CHN.

Óxidos	C (%)	H (%)	O (%)
FKP	99,6 ^a	-	-
SFK24H	64,64	2,00	32,65
SFK48H	62,35	2,12	34,82
SFK72H	68,82	1,63	28,90
SFK96H	68,08	1,61	29,61

^aEspecificação técnica do fabricante.

Os percentuais de carbono e oxigênio não tiveram valores muito distintos entre os diferentes tempos de oxidação. Porém, existe diferença entre as amostras oxidadas durante menores tempos de oxidação (24h e 48h), em que o percentual de oxigênio ficou entre 32 e 34%, e as oxidadas com tempos maiores (72h e 96h) com percentuais próximos a 29% de oxigênio. Este resultado corrobora com os dados de DRX e Raman que mostraram uma oxidação maior para as amostras com menores tempos de oxidação. Um indício para este acontecimento pode vir se for analisada a oxidação de Staudenmaier (forte). Como ela é brusca, em pouco tempo já se consegue uma boa oxidação do grafite. Mas, se o tempo aumenta consideravelmente, os fortes reagentes que ainda estão presentes podem retirar os oxigênios da estrutura interferindo no processo. Este fato retorna a afirmação anterior do custo e benefício dos processos que não necessita de tempos longos para obtenção de um óxido de grafite com teor razoável de oxigênio.

Comparado com um trabalho anterior em que foi oxidado o grafite expandido (Micrograf HC11)⁵ em que o percentual de oxigênio foi de 47,79% , o Flake obteve um percentual menor. Este fato pode ser explicado pela morfologia do grafite de partida, sendo o Micrograf um pó fino e o Flake é formado por placas compactas. A vantagem do uso do Flake como produto de partida é que ele constitui uma matéria prima mais abundante e barata, e com a oxidação pelo processo de Staudenmaier se consegue obter um percentual significativo de oxigênio em sua estrutura.

4.1.7 Condutividade Elétrica dos Grafites Flakes Oxidados pelo Método de Staudenmaier

Os valores de condutividade foram obtidos através de espectroscopia de impedância elétrica descrita na seção 3.4.8. Os resultados podem ser verificados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de condutividade elétrica do grafite Flake de partida (FKP) e o grafite Flake oxidado pelo método de Staudenmaier.

Grafite	Condutividade (S.cm ⁻¹)
FKP	6,02 x 10 ⁻²
SFK24H	1,15 x 10 ⁻²

Verifica-se através dos valores de condutividade que o grafite Flake de partida possui uma condutividade 6 vezes maior que o óxido. Isto está coerente, visto que por sua estrutura (sp²) os grafites são condutivos, mas sendo um material anisotrópico a maior condutividade é ao longo do plano da rede. Este valor não é mais alto, pois, o método de análise usa pastilhas de grafite, o qual faz com que a condutividade seja uma média das direções dos planos e entre planos. No óxido, devido à introdução dos grupos funcionais transformando a hibridização de alguns carbonos de sp² para sp³, observa-se uma menor condutividade. O valor da condutividade elétrica obtida para o óxido (1,15 x 10⁻² S.cm⁻¹) é um excelente resultado, o qual mostra que o grafite oxidado pode ser empregado como carga para preparar compósitos que apresentem propriedades elétricas superiores ao polímero puro.

Não foram computadas as análises de TGA dos grafites Flake oxidados por Staudenmaier devido à imprecisão dos resultados. Como o grafite é um material leve, ele não

atinge a faixa de massa pedida para a precisão da balança do aparelho. Outro fato, à medida que aumenta a temperatura ele vai se reduzindo e as curvas oscilam bastante até o término do aquecimento.

4.2 MÉTODO DE OXIDAÇÃO HUMMERS

O método de oxidação de Hummers é mais recente, quando comparado com o método de Staudenmaier. Esses dois métodos já foram comparados na literatura para outro tipo de grafite. Foi visto que o método de Hummers tem menor poder de oxidação e deixa mais heterogêneo os óxidos de grafite e óxidos reduzidos³⁴. No entanto, este método vem sendo mais utilizado nos dias de hoje pelo fato de ser menos agressivo em vários aspectos reacionais e ambientais, pois, utiliza KMnO_4 e não KClO_3 como no método de Staudenmaier. Assim, é válido o estudo do método de Hummers para a oxidação do grafite Flake.

A denominação do grafite Flake oxidado pelo método de Hummers é HFK.

4.2.1 FT-IR do Grafite Flake Oxidado pelo Método de Hummers

Para a comprovação de que o processo é capaz de introduzir grupos funcionais nas lâminas do grafite Flake foi realizada a técnica de FT-IR e o espectro pode ser observado na Figura 16.

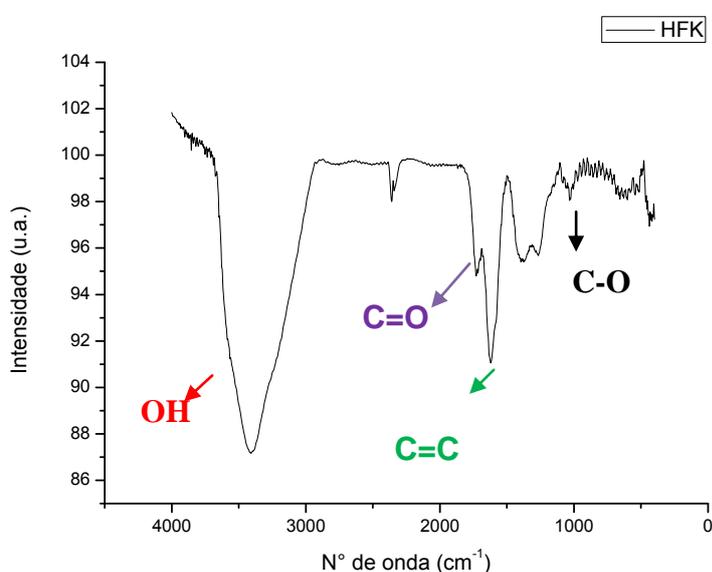


Figura 16. Espectro de FI-IR do grafite Flake oxidado pelo método de Hummers.

Os picos referentes aos grupos funcionais hidróxido ($-\text{OH}$ 3415 cm^{-1}), carbonila ($\text{C}=\text{O}$ 1734 cm^{-1}) e C-O possível de epóxi ($-\text{O}-$ 1020 cm^{-1}) estão presentes do espectro do HFK, mostrando assim que o processo foi efetivo. Comparando os óxidos de Staudenmaier com esta oxidação foram encontrados os mesmos grupos funcionais.

4.2.2 DRX do Grafite Flake Oxidado pelo Método de Hummers

Os difratogramas obtidos através da técnica de DRX para o grafite Flake de partida e os grafites oxidados pelo método de Hummers são mostrados na Figura 17.

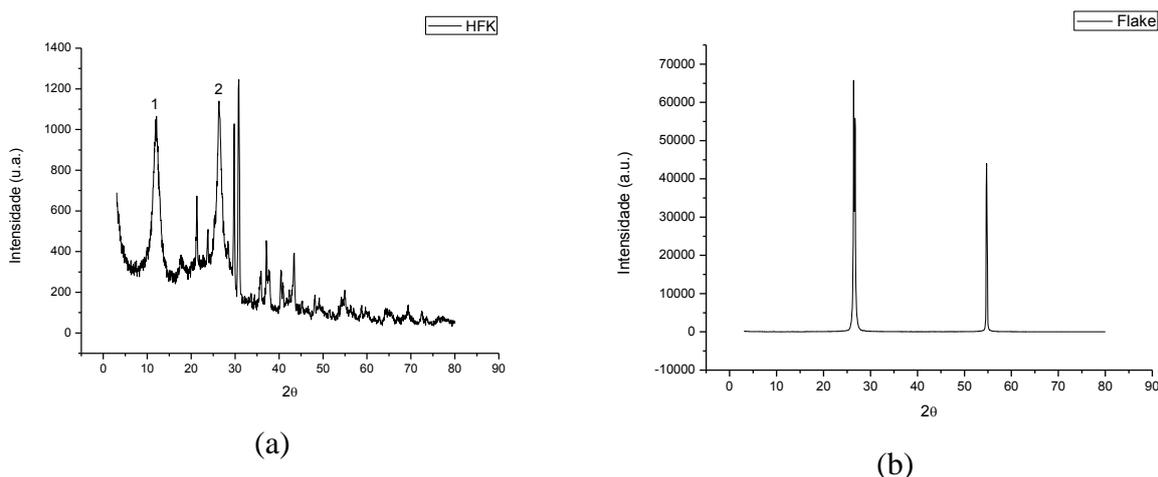


Figura 17. Difratograma de DRX do Grafite Flake oxidado pelo método de Hummers (a) e o difratograma do grafite Flake de partida (b).

O difratograma de DRX mostra muitos picos, caracterizando assim uma maior heterogeneidade dos cristais do grafite oxidado e que ainda pode existir outros elementos oriundos da oxidação. Comparando com o processo de Staudenmaier no processo de Hummers aparecem mais picos. Outros dados podem ser observados na Tabela 5, como ângulo 2θ , distância interlamelar (d_{002}) entre as lâminas de grafite (d), a dimensão do cristal (C), número de lâminas estimado por cristal (calculado através da divisão do tamanho do cristal pelo espaçamento entre lâminas + $0,1\text{ nm}$ = espessura de uma lâmina de grafeno), porcentagens (%) de cristais de diferentes tamanhos retiradas das áreas dos picos dos gráficos de DRX.

Tabela 5. Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake oxidado pelo método de Hummers .

Grafite	Pico	2θ	d (nm)	C (nm)	n° lâminas	%
FKP ^a		26,55	0,335	17	39	100
HFK	1	12,00	0,737	5	6	56
	2	26,39	0,337	8	18	44

^aFKP é o grafite flake de partida, aquele que não passou por nenhum processo.

É possível constatar que o processo de Hummers deixou o óxido bem heterogêneo e que foi possível a introdução de grupos funcionais nas nanolâminas do grafite Flake aumentando assim a distância interlamelar e diminuindo o tamanho dos cristais. Foram escolhidos 2 picos marcados na Figura 17 para calcular os dados da Tabela 5. Os resultados mostram que a variação do ângulo 2θ vai de 26,39° a 12,00°, o menor (44%), muito semelhante ao grafite Flake de partida que é 26,55°. O espaçamento entre as nanolâminas aumentaram de 0,335 nm para uma faixa de 0,337 nm a 0,737 nm, sendo que o maior espaçamento corresponde a 56 % dos cristais.

Comparando com a oxidação de Staudenmaier, o processo de Hummers não conseguiu espaçar tanto as nanolâminas, sendo que o máximo foi de 0,737 nm, já o processo de Staudenmaier chegou a 0,796 nm. Com a finalidade de chegar a um menor empilhamento de nanolâminas e diminuição no tamanho dos cristais, a oxidação de Staudenmaier se mostrou mais apropriada. Esta maior esfoliação e redução dos empilhamentos pode facilitar nos processos de redução térmica ou química.

4.2.3 Raman do Grafite Flake Oxidado pelo Método de Hummers

Os espectros do grafite oxidado pelo método de Hummers e do grafite Flake de partida são mostrados na Figura 18.

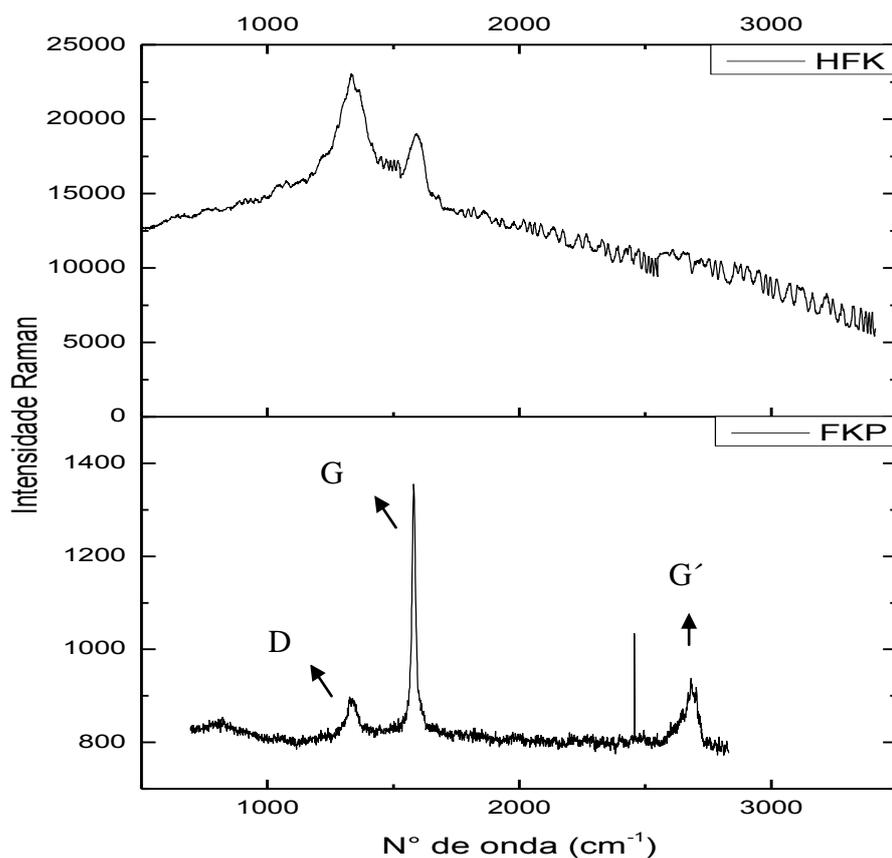


Figura 18. Espectro de Raman do grafite Flake de partida e o grafite Flake oxidado pelo método de Hummers.

Observa-se que a estrutura gráfitica (sp^2) foi perturbada pela oxidação, não aparecendo o pico **G** definido e desaparecendo o pico **G'**. Também um dado relevante é o pico **D** > **G**, mas, isso para o óxido, é esperado.

Devido à constatação de que o método Staudenmaier tem maior poder de oxidação do que o método de Hummer não foram realizadas as análises de TGA, MEV, MET, CHN e condutividade elétrica. Porém, o estudo desse método de Hummers terá sequência com reduções químicas com hidrazina e térmicas para avaliar a qualidade das nanolâminas de óxido de grafite reduzido em função da metodologia de redução aplicada.

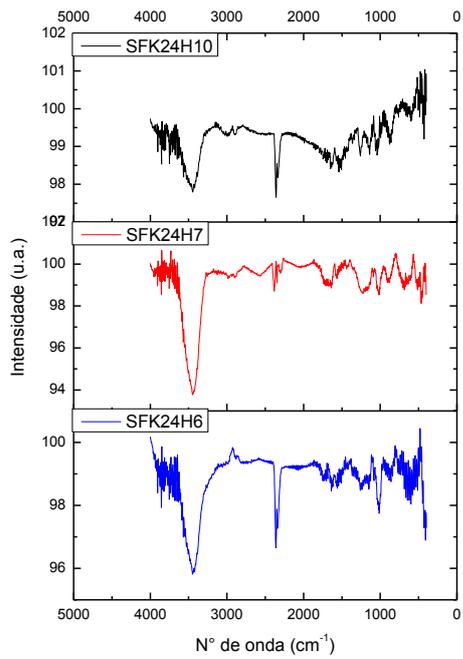
4.3 REDUÇÃO TÉRMICA DOS GRAFITES FLAKE OXIDADOS PELO MÉTODO DE STAUDENMAIER

A redução térmica dos grafites Flakes oxidados por Staudenmaier foi realizada por meio de 3 metodologias diferentes. Primeiramente foram reduzidos em um cadinho aberto (Figura 8.a), em segundo lugar foram reduzidos dentro de uma ampola (Figura 8.b) fechada com atmosfera inerte de Argônio e em terceiro foram reduzidos dentro da ampola fechada com ar (sem atmosfera inerte). Todas as reduções foram testadas nas temperaturas de 600, 700 e 1000°C. As nomenclaturas das amostras têm por denominação o método de oxidação, o tempo de oxidação e a temperatura de redução. Um exemplo: SFK24H6, S é de oxidação de Staudenmaier, 24h é o tempo de reação de oxidação e 6 corresponde a temperatura de redução igual a 600°C.

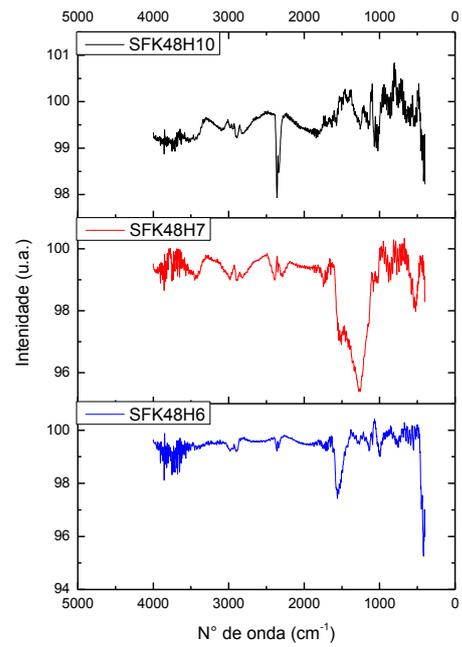
4.3.1 FT-IR dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente

4.3.1.1 FT-IR dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente no Cadinho Aberto

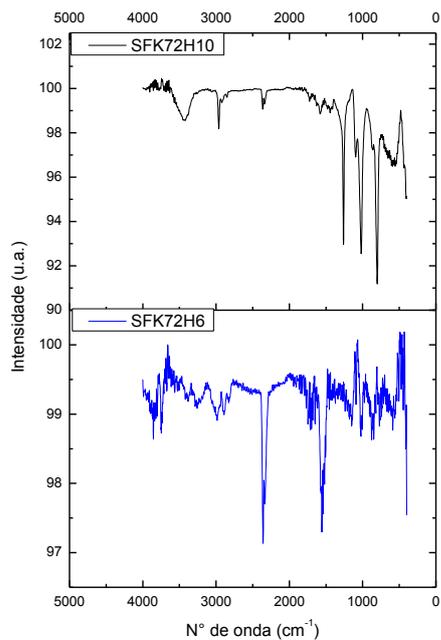
Os espectros de FTIR dos óxidos de Staudenmaier que passaram pelo processo de redução térmica pelo cadinho aberto são mostrados na Figura 19.



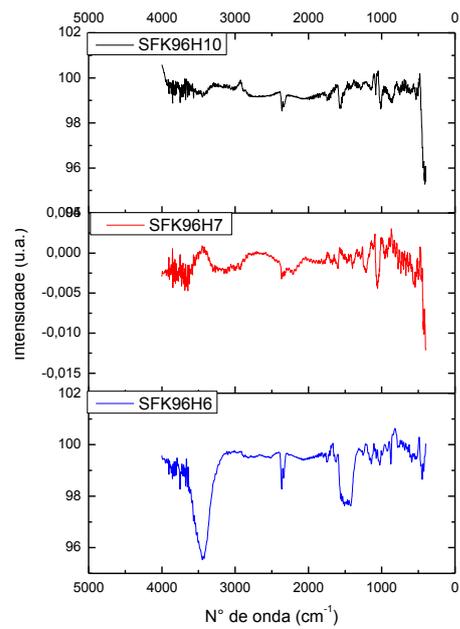
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 19. FT-IR dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente em cadinho aberto a temperatura de 600, 700 e 1000°C. (a) reação de 24h, (b) 48h, (c) 72h e (d) 96h.

Com o processo de redução térmica é esperado que as bandas dos grupos funcionais (hidroxila, epóxi, carbonila) desapareçam ou diminuam consideravelmente, um exemplo seriam as bandas de vibração axial C-H ($\approx 2850 \text{ cm}^{-1}$) e OH ($\approx 3415 \text{ cm}^{-1}$). A análise de FT-IR é importante para conferir se as ligações entre esses átomos ainda estão presentes ou não.

De acordo com o espectro dos grafites que foram oxidados durante 24h, ainda existem os grupos funcionais OH na estrutura gráfrica (banda 3300 cm^{-1}). Em outros tempos de oxidação também aparece essa banda, o que significa que o processo de redução térmica ainda deixa resíduos de grupos funcionais. Também aparecem em quase todos os espectros a banda de C-H que demonstra defeitos nas lâminas, pois, é característica de carbono sp^3 . Outra observação é que nos grafites SFK72H10 e SFK48H10 aparece a banda OH pequena em relação às outras.

Visto que esses óxidos reduzidos posteriormente serão utilizados como suporte de catalisador para polimerização, esses resíduos de grupos funcionais serão importantes, pois, sem eles não será possível fazer a imobilização do catalisador. Assim os resultados obtidos são adequados para a continuação da pesquisa.

A partir dos resultados novos estudos devem ser feitos para averiguar se o processo de oxidação de Staudenmaier e redução térmica servem para se obter nanolâminas de óxidos de grafite reduzido com boa qualidade.

4.3.1.2 FT-IR dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente na Ampola Fechada com Atmosfera Inerte de Argônio

Este estudo foi realizado, devido a constatação, que pequenas frações (visíveis a olho nu) eram perdidas no forno quando era usado o cadinho aberto para a redução térmica do GO. Para se ter a certeza da recuperação total das frações foi usada uma ampola de quartzo fechada.

Nesta metodologia de redução térmica, as amostras escolhidas, foram as oxidadas durante 24h, pois, verificou-se nas análises dos óxidos, que não era necessário usar tempos maiores de oxidação para obter óxidos de grafite bem oxidados e esfoliados. As temperaturas de redução escolhidas foram as maiores, 700 e 1000°C , pois, também de acordo com as análises dos óxidos observou-se que maiores temperaturas consegue-se reduzir melhor.

As amostras foram denominadas de acordo com o método de oxidação, tempo de reação de oxidação, temperatura de redução e metodologia de redução. Exemplo: SFK24H7ATM, S significa método de Staudenmaier, 24h é o tempo de reação, 7 é redução a 700°C e ATM é a metodologia da ampola fechada com atmosfera inerte .

Os espectros de FT-IR dos óxidos de Staudenmaier reduzidos a 700 e 1000°C em ampola fechada com atmosfera inerte de argônio são mostrados na Figura 20.

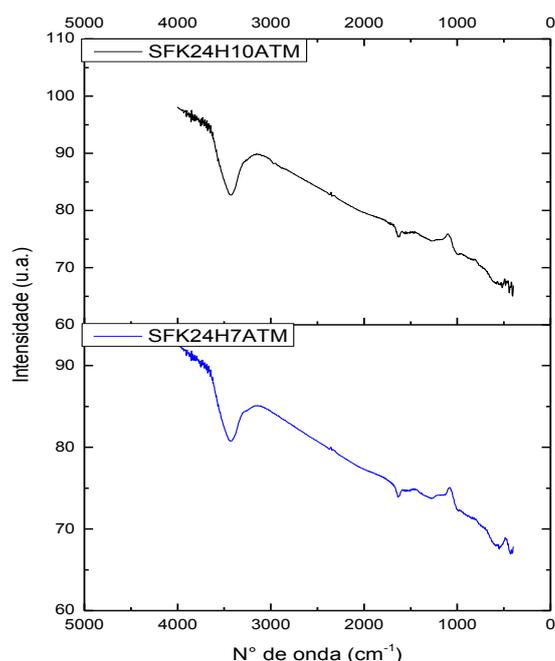


Figura 20. Espectro de FT-IR dos óxidos de Staudenmaier reduzidos a 700 e 1000°C em ampola fechada com atmosfera inerte de argônio.

Com esta metodologia obteve-se espectros mais limpos, sem muito ruído, facilitando sua interpretação. Nota-se que, para as duas temperaturas de redução, os espectros são bem parecidos. O pico de OH ($\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$), C=C ($\approx 1631 \text{ cm}^{-1}$) e C-O ($\approx 1073 \text{ cm}^{-1}$) aparecem nos 2 espectros. A banda de maior intensidade é a do OH, comprovando que mesmo na ampola é possível ter resíduos de grupos funcionais para o futuro processo de suporte do catalisador de polimerização. O pico de C=C confirma a estrutura gráfica importante para ser usada como nanocarga na polimerização de nanocompósitos.

4.3.1.3 FT-IR dos Óxidos de Staudenmeier Reduzidos Termicamente na Ampola Fechada com ar

A escolha das amostras para essa redução foi a mesma utilizada no item 4.3.1.1, bem como a nomenclatura das amostras. A única diferença é que ao invés de se utilizar ATM, se utiliza AP (metodologia de redução em ampola fechada com ar, sem atmosfera inerte).

Os espectros dos óxidos reduzidos termicamente dentro da ampola fechada com ar são mostrados na Figura 21.

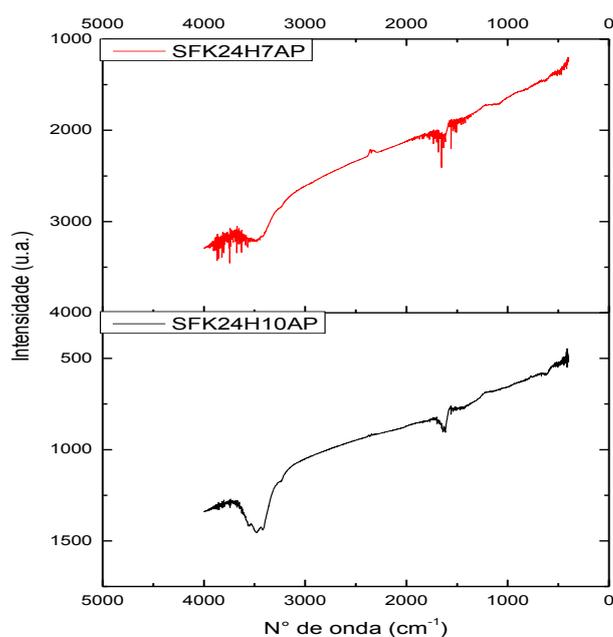


Figura 21. Espectro de FT-IR dos óxidos de Staudenmaier reduzidos a 700 e 1000°C na ampola fechada com ar.

Os espectros na ampola fechada com ar continuam sendo mais limpos que os espectros do cadinho aberto. Porém estes espectros ficaram com mais ruído do que com a ampola fechada em atmosfera inerte. Os picos referentes ao OH ($\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$), C=C ($\approx 1631 \text{ cm}^{-1}$) e C-O ($\approx 1073 \text{ cm}^{-1}$) continuam aparecendo nos 2 espectros, confirmando que ambos possuem ainda grupos funcionais. Novamente, para uma melhor caracterização, serão necessárias análises de DRX para ver espaçamento interlamelar e Raman para averiguar a qualidade das estruturas gráficas.

4.3.2 DRX dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente

Os espectros de DRX apresentam dados quantitativos a respeito da estrutura gráfica dos óxidos reduzidos, como espaçamento interlamelar e dimensão dos cristais.

4.3.2.1 DRX dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente no Cadinho Aberto

Os gráficos obtidos através da técnica de DRX para os grafites oxidados pelo método de Staudenmaier e reduzidos termicamente no cadinho aberto são mostrados na Figura 22. Primeiramente foram analisados todos em uma faixa de ângulo de 0 a 35°.

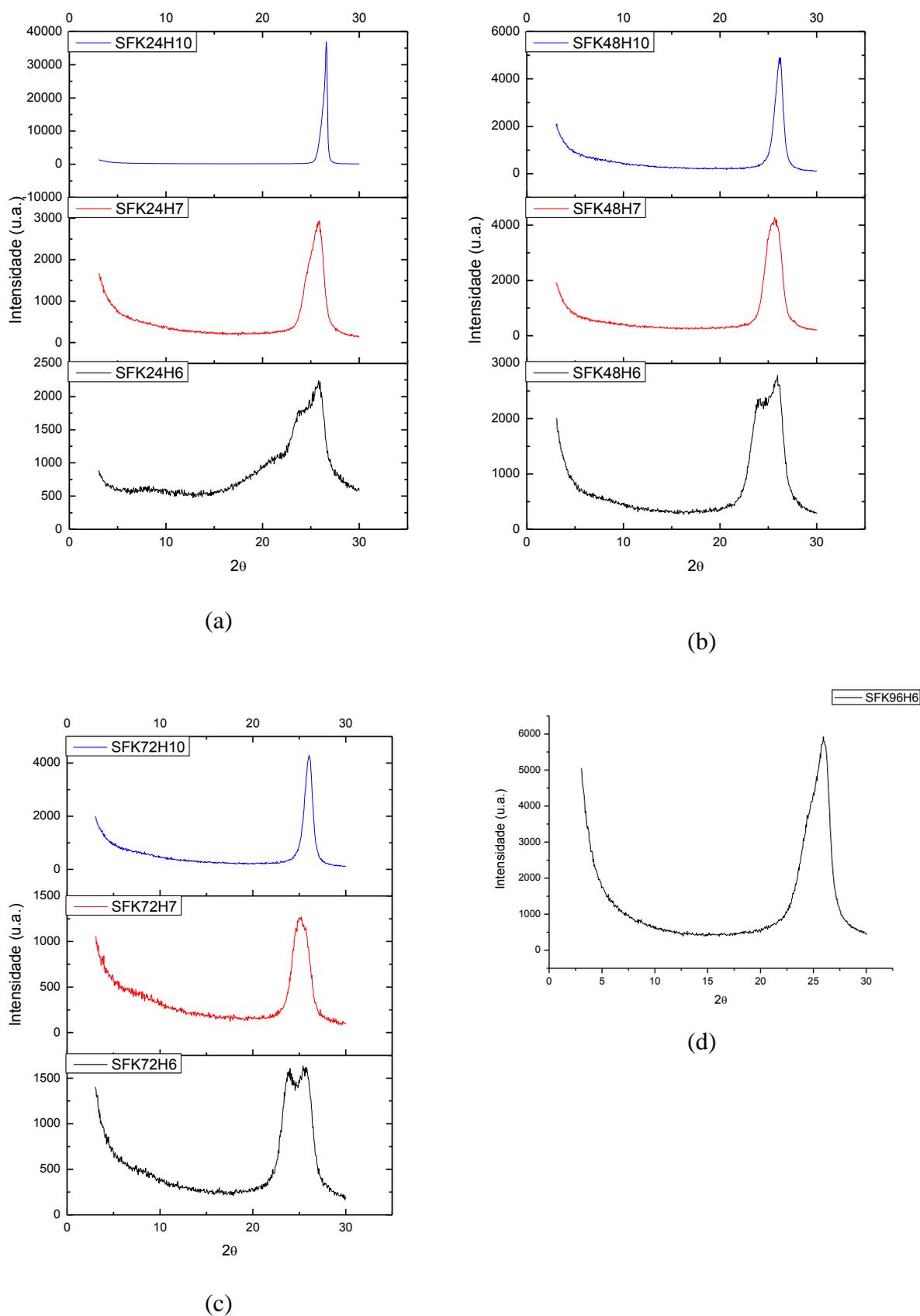


Figura 22. DRX dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho aberto nas temperaturas de 600, 700 e 1000°C. (a) tempo de reação de 24h, (b) 48h, (c) 72h e (d) 96h.

Não foi possível analisar por DRX as amostras SFK96H7 e SFK96H10, devido à dificuldade de fixá-las no suporte do instrumento, por serem muito leves.

Em primeiro lugar é possível notar que os picos dos óxidos entre 11 a 15° desapareceram, confirmando assim que as amostras foram reduzidas. Nos espectros dos grafites SFK24H6, SFK 48H6 e SFK72H6 aparecem mais de um pico. Isto se deve ao fato desta temperatura menor (600°C) não conseguir reduzir por completo os óxidos, sobrando ainda espaçamentos maiores entre as nanolâminas (ângulo menor = espaçamento maior).

Os resultados de distância interlamelar (d_{002}) entre as lâminas de grafeno (d), a dimensão do cristal (C), número de grafeno estimado por grão, e percentual em relação ao pico de 26,55° referentes aos gráficos de DRX do grafite Flake reduzido termicamente no cadinho aberto, utilizando a Lei de Bragg e a Equação de Scherrer são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-35° do grafite Flake oxidado pelo método de Staudenmaier e reduzido termicamente em cadinho aberto .

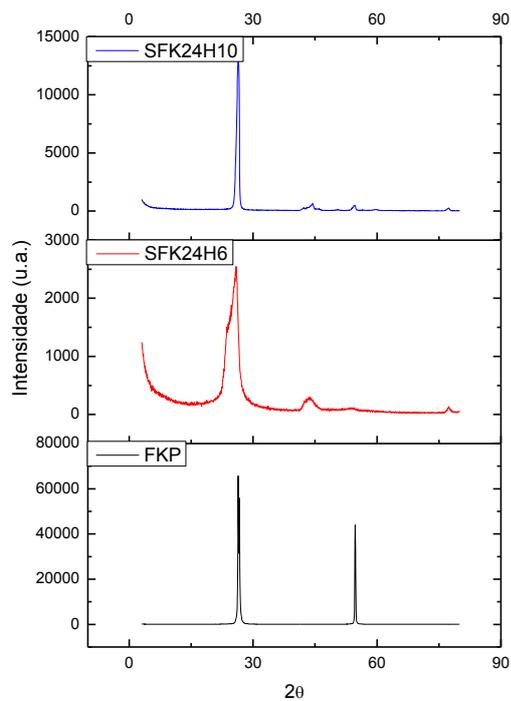
Código	2θ	d (nm)	C (nm)	n° lâminas	%
FKP^a	26,55	0,34	17	39	100
SFK24H6-1	24,16	0,37	5	11	51
SFK24H6-2	25,85	0,34	7	16	49
SFK24H7	25,49	0,35	5	11	-
SFK24H10	26,48	0,34	13	30	-
SFK48H6-1	24,13	0,37	4	9	57
SFK48H6-2	25,95	0,34	7	16	43
SFK48H7	25,54	0,35	5	11	-
SFK48H10	26,10	0,34	8	18	-
SFK72H6-1	23,92	0,37	5	11	55
SFK72H6-2	25,78	0,35	6	13	45
SFK72H7	25,16	0,35	5	11	-
SFK72H10	25,99	0,34	9	20	-
SFK96H6	25,46	0,35	3	7	-

Os resultados de d (distância interlamelar d_{002}) e C (dimensão do cristal) variaram em função das diferentes temperaturas de redução, o que demonstra a sua grande importância no processo. Os valores de d aumentaram em aproximadamente 0,02 a 0,03 nm, isto, indica que os espaçamentos interlamelar aumentaram em relação à matriz do grafite Flake de partida que é de 0,335 nm. Este aumento pode estar relacionado com a presença de grupos funcionais hidroxila, epóxi e carbonila, mesmo após a redução dos óxidos de Staudenmaier.

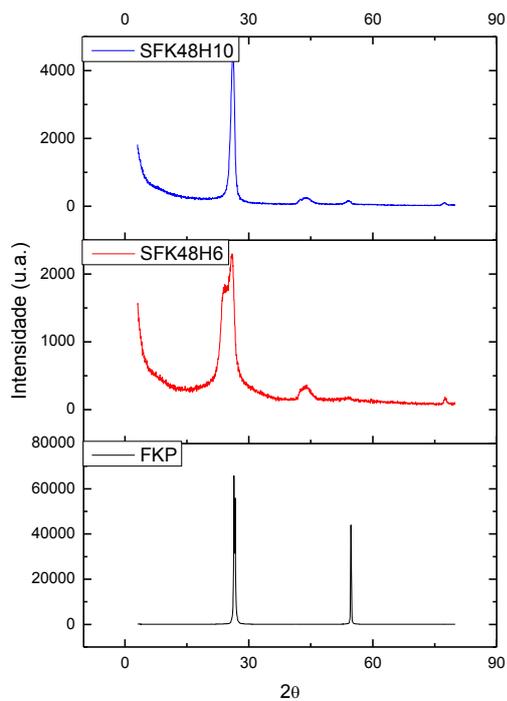
Ainda com respeito à temperatura, observamos que os valores de C aumentam conforme aumenta a temperatura de redução. Nota-se que os menores valores apresentados são correspondentes a temperatura de 600° C. Este fato pode ser explicado, pois, como no cadinho aberto perde-se as frações mais leves o que fica no cadinho vai se assemelhando ao grafite de partida. Outra possibilidade é que na maior temperatura de redução se recupera melhor a estrutura gráfrica, assemelhando-se à distância interlamelar do grafite de partida.

O processo Staudenmaier de oxidação mostrou-se eficiente e muito dependente da temperatura de redução, e do tempo de oxidação. Prosseguindo a pesquisa, observou-se que existem picos de DRX característicos para outros valores de ângulo 2θ , como o ângulo de 40-45° que é característico do padrão cristalográfico d_{100} e d_{101} , 55° que é d_{004} .¹⁹ Assim novamente foram feitas análises de DRX em uma faixa de 3-80°, mas agora foi excluído a redução a 700°C, por ser o valor intermediário.

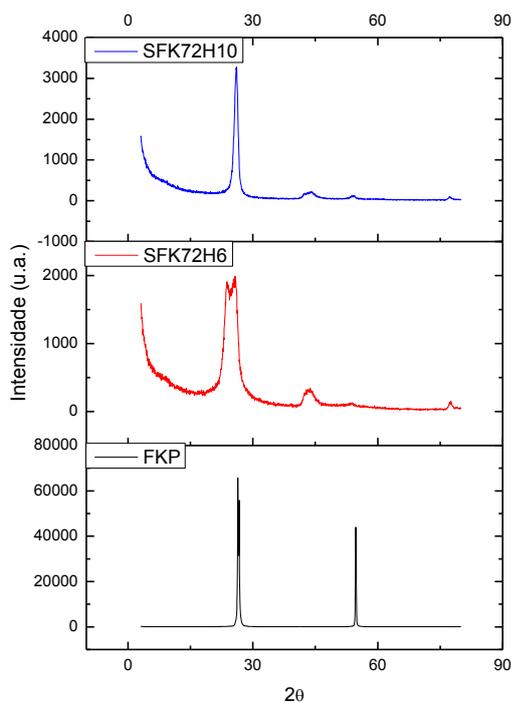
Os gráficos de DRX dos Grafites Flakes oxidados pelo método Staudenmaier e reduzidos termicamente no cadinho aberto com varredura de 3-80° são mostrados na Figura 23, juntamente com o gráfico do Grafite Flake de partida.



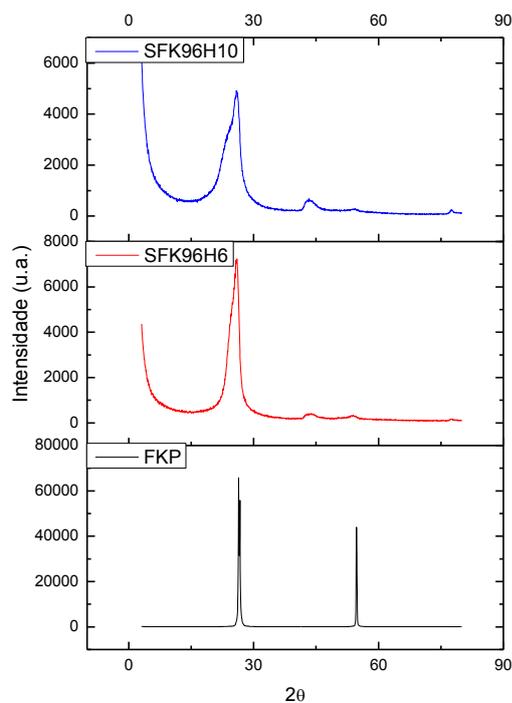
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 23. DRX dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho aberto na faixa de 3-80° nas temperaturas de 600, 700 e 1000°C. (a) tempo de reação de 24, (b) 48h, (c) 72h e (d) 96h.

Primeiramente nota-se que o pico intenso do FKP a 55° (d_{004}) praticamente desaparece nos óxidos reduzidos e outro pico pequeno surge entre 40-45° (d_{100} e d_{101}). Como o pico de 55° está relacionado a uma contagem de $\frac{1}{4}$ de distância, o desaparecimento dele mostra que a estrutura cristalina nas bordas dos cristais diminuiu.

Os resultados de distância interlamelar (d_{002}) entre as lâminas de grafeno (d), a dimensão do cristal (C), número de lâminas estimado por cristal, e percentual em relação ao pico de 26,55°, referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake reduzido termicamente com cadinho aberto são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake oxidado pelo método de Staudenmaier e reduzidos termicamente em cadinho aberto .

Código	2θ	d (nm)	C (nm)	n° lâminas	%
FKP	26,55	0,34	17	39	100
SFK24H6-1	24,16	0,37	5	11	51
SFK24H6-2	25,85	0,34	7	16	49
SFK24H10	26,33	0,34	13	30	-
SFK48H6-1	24,13	0,37	4	9	57
SFK48H6-2	25,95	0,34	7	15	43
SFK48H10	26,08	0,34	9	20	-
SFK72H6-1	23,92	0,37	5	11	55
SFK72H6-2	25,78	0,35	6	13	45
SFK72H10	25,98	0,34	7	16	-
SFK96H6	25,41	0,35	4	9	-
SFK96H10	25,00	0,36	2	6	-

Comparando os resultados dos DRX da varredura de 3-35° (Tabela 6) com a varredura de 3-80°, a Tabela 7 obteve valores maiores, mas seguiram um mesmo padrão. Este fato pode ser explicado por vários parâmetros que podem ser modificados no instrumento ou no ambiente como quantidade de grafite e posição dos cristais no intervalo da primeira para a segunda análise.

Mas mesmo os valores de d e C aumentando um pouco, foi visto, agora com melhor clareza, que a oxidação do método Staudenmaier e a redução térmica no cadinho aberto

conseguem separar as lâminas de grafite. Assim pode-se obter menores valores de tamanho de partículas. Esta comparação é observada quando se compara os valores de C para o FKP (grafite Flake de partida) e os valores de C para os demais grafites reduzidos.

O aparecimento de dois picos nas reduções a 600°C pode ser relacionado com a heterogeneidade no tamanho das partículas e também à heterogeneidade entre os espaçamentos interlamelares, pelo fato desta temperatura não conseguir reduzir completamente.

4.3.2.2 DRX dos Óxidos de Staudenmeier Reduzidos Termicamente na Ampola Fechada com Atmosfera Inerte de Argônio

O motivo da implementação desta metodologia e a nomenclatura dos grafites já foram descritos na seção 4.3.1.1. Os gráficos de DRX dos óxidos reduzidos na ampola fechada com atmosfera inerte de argônio são mostrados na Figura 24.

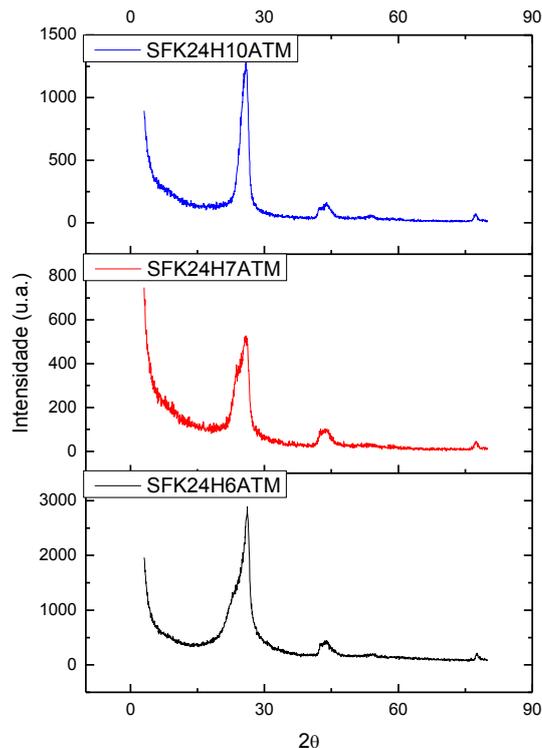


Figura 24. DRX dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de argônio na faixa de 3-80°.

Os gráficos de DRX em atmosfera inerte não apresentam diferenças significativas em relação àqueles correspondentes às amostras feitas em cadinho aberto, pois, os picos continuam praticamente nas mesmas posições. É possível verificar que nas temperaturas mais baixas a existência de picos mais alargados, provavelmente compostos por mais de um pico, mostrando que há uma heterogeneidade nos tamanhos dos cristais.

Os resultados de distância interlamelar (d_{002}) entre as lâminas de grafite (d), a dimensão do cristal (C), e número de lâminas estimado por cristal, referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake reduzido termicamente, na ampola fechada com atmosfera inerte de argônio são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do Grafite Flake oxidados pelo método de Staudenmaier e reduzidos termicamente em ampola fechada com atmosfera inerte de argônio.

Grafites	2θ	d (nm)	C (nm)	N° lâminas	%
FKP^a	26,55	0.34	17	39	100
SFK24H6ATM1	24,41	0.36	2	4	76
SFK24H6ATM2	26,05	0.34	8	18	24
SFK24H7ATM1	24,44	0.36	3	7	72
SFK24H7ATM2	25,97	0.34	8	18	28
SFK24H10ATM	25,52	0.35	5	11	-

Com a metodologia da ampola com atmosfera inerte, os resultados de tamanho de cristais diminuiram drasticamente. O grafite SFK24H10 (Tabela 7) tinha valor de tamanho de cristal 13 nm (no cadinho aberto) já o grafite SFK24H10ATM tem valor de 5 nm (Tabela 8). Isto confirma a hipótese que com o cadinho aberto frações leves se perdiam no forno, não entrando na avaliação e aumentando os valores apresentados na Tabela 7.

Para as outras temperaturas também diminuiram os valores de tamanho dos cristais quando comparado com os valores obtidos com cadinho aberto na Tabela 7, para o grafite SFK24H6 de 51% com 5 nm e 49% com 7 nm, já para o grafite SFK24H6ATM 76% tem 2 nm e 24% tem 8 nm. Por consequência o número de nanolâminas por cristal também diminuiu.

Com esses números pode-se afirmar que a metodologia da redução térmica em ampola fechada em atmosfera inerte reduz melhor o tamanho de cristais quando comparada à metodologia do cadinho aberto, pois, não se perde frações menores do grafite que serão de extrema importância no momento de se usá-lo como suporte para o catalisador da polimerização na produção de nanocompósitos.

4.3.2.3 DRX dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente na Ampola com ar

Os gráficos de DRX dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar são mostrados na Figura 25.

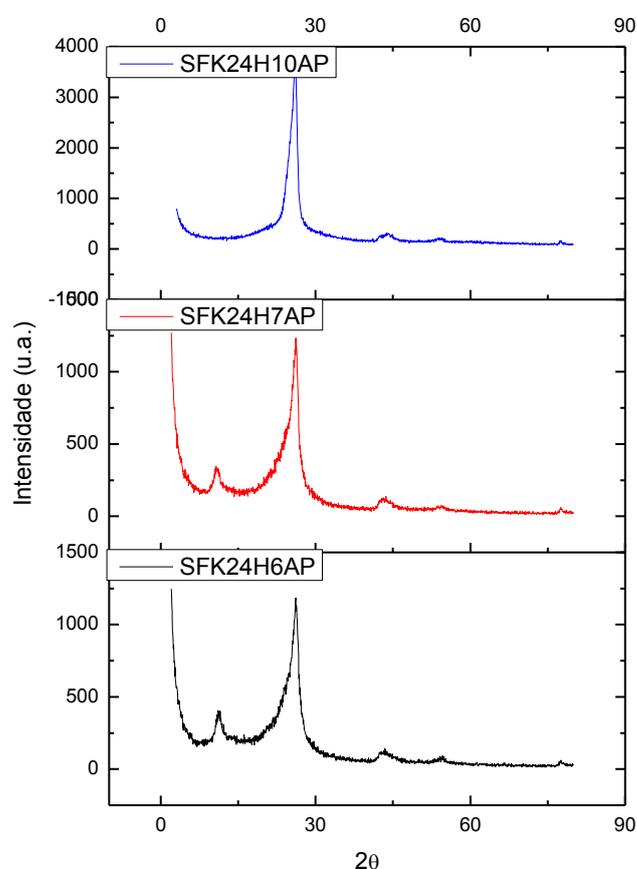


Figura 25. DRX dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar na faixa de $3-80^\circ$.

Primeiramente, observa-se que esta metodologia com ar dentro da ampola nas temperaturas de 600 e 700°C, não consegue reduzir completamente os óxidos devido aos pequeno pico a 11°. Os resultados de distância interlamelar (d_{002}) entre as lâminas de grafite (d), a dimensão do cristal (C), e número de lâminas estimado por cristal, referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake reduzido termicamente na ampola fechada com ar, são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados referentes aos gráficos de DRX com varredura de 3-80° do grafite Flake oxidados pelo método de Staudenmaier e reduzidos termicamente em ampola fechada com ar.

Grafites	Pico	2θ	d (nm)	C (nm)	N° lâminas	%
FKP^a	-	26.55	0.34	17	39	100
SFK24H6AP	1	11,30	0,78	7	8	10
	2	25.65	0.35	3	7	90
SFK24H7AP	1	10,93	0,81	7	8	8
	2	25.67	0.35	3	7	92
SFK24H10AP	-	25.71	0.35	5	11	-

Esta metodologia, diferentemente de quando se usa atmosfera inerte, não reduziu por completo os óxidos nas temperaturas mais baixas. Os resultados mostram que 90% dos cristais (SFK24H6AP e SFK24H7AP) foram reduzidos e esfoliados.

A porcentagem de óxidos restantes (10 e 8%) pode ser estratégica para os grafites serem usados como suporte. No entanto a redução a 1000°C foi mais eficiente, não aparecendo mais o pico a 11°. Mas como já foi visto na seção 4.3.1.2, por FT-IR, esse óxido reduzido a 1000°C ainda possui resíduos de grupos funcionais, os quais são necessários para o processo de suporte na preparação dos nanocompósitos.

4.3.3 Raman dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente

Para verificar a qualidade da estrutura sp^2 , e a quantidade de defeitos encontrados no óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente, foram realizadas as análises de Raman.

4.3.3.1 Raman dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente no Cadinho Aberto

Para verificar a qualidade das estruturas sp^2 dos óxidos reduzidos no cadinho aberto, foram medidos espectros Raman. Os gráficos das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método Staudenmaier e reduzidas termicamente no cadinho aberto são mostrados na Figura 26, bem como, o gráfico referente ao grafite Flake de partida.

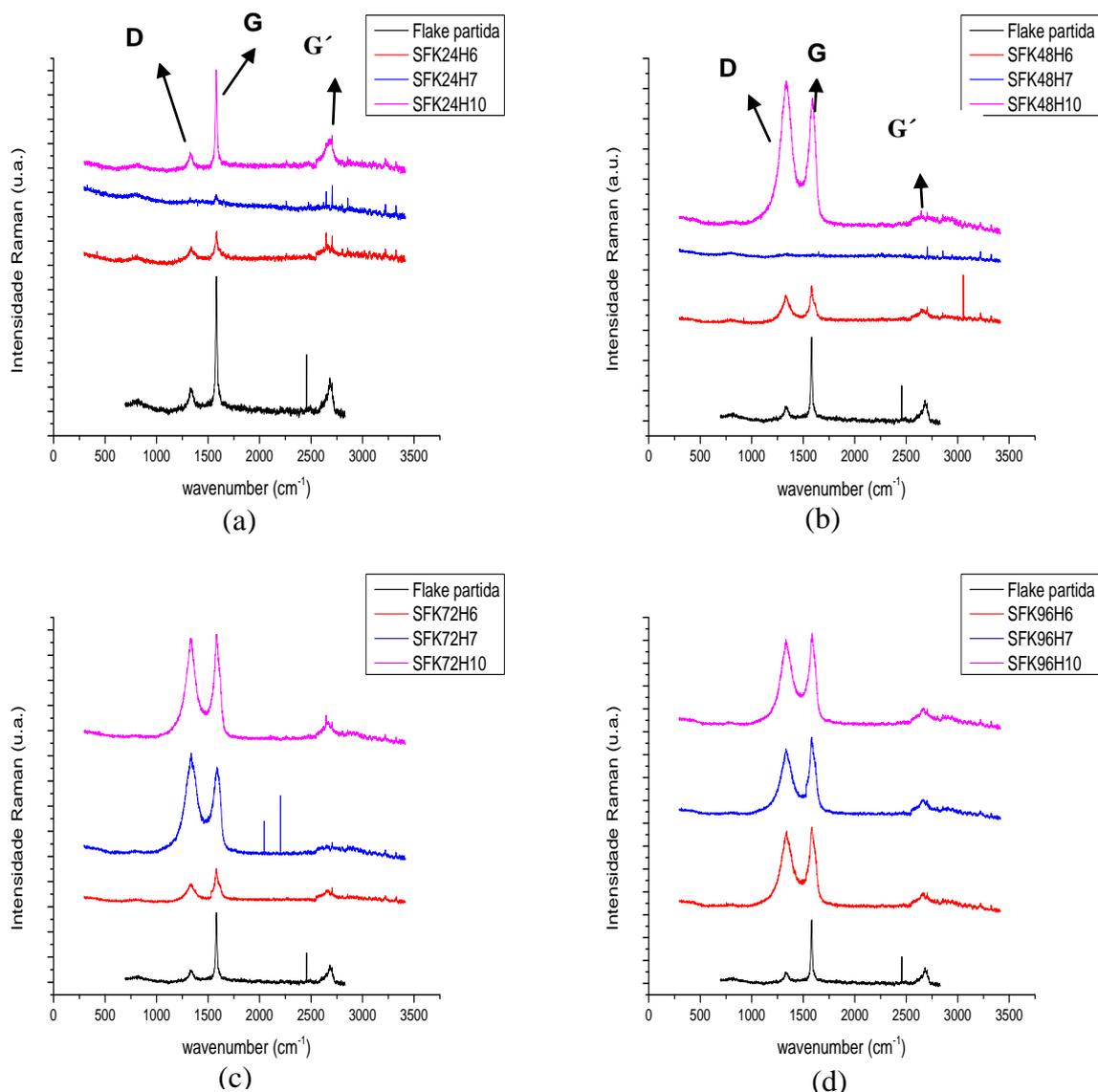


Figura 26. Deslocamento Raman das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método de Staudenmaier e reduzidas termicamente no cadinho aberto nas temperaturas de 600, 700 e 1000°C. (a) tempo de reação de 24h, (b) 48h, (c) 72h e (d) 96h.

Para averiguar a qualidade dos óxidos reduzidos os 3 picos do deslocamento Raman são importantes. O pico **D** ($\approx 1350\text{ cm}^{-1}$), de segunda ordem, evidência os defeitos da rede cristalina, que podem ser buracos, bordas, dopagem ou carbonos com hibridização sp^3 . Já o pico **G** ($\approx 1580\text{ cm}^{-1}$) referente ao estiramento assimétrico dos carbonos com hibridização sp^2 , mostra a qualidade da rede gráfitica. O pico **G'** ($\approx 2700\text{ cm}^{-1}$), também de segunda ordem, pode nos trazer informações sobre o número de camadas de grafeno dos cristais⁵⁹ como pode ser observado na Figura 27.

Outra possibilidade para quantificar a qualidade na estrutura sp^2 é calcular a razão entre a intensidade do pico **D** e a intensidade do pico **G** (I_D/I_G). Quando $I_D/I_G > 1$ significa que o grafite não é de boa qualidade, pois, devido à grande quantidade de defeitos a condutividade elétrica pode ser prejudicada. Já quando $I_D/I_G < 1$ pode-se esperar uma melhor qualidade na condutividade das lâminas.⁶⁰

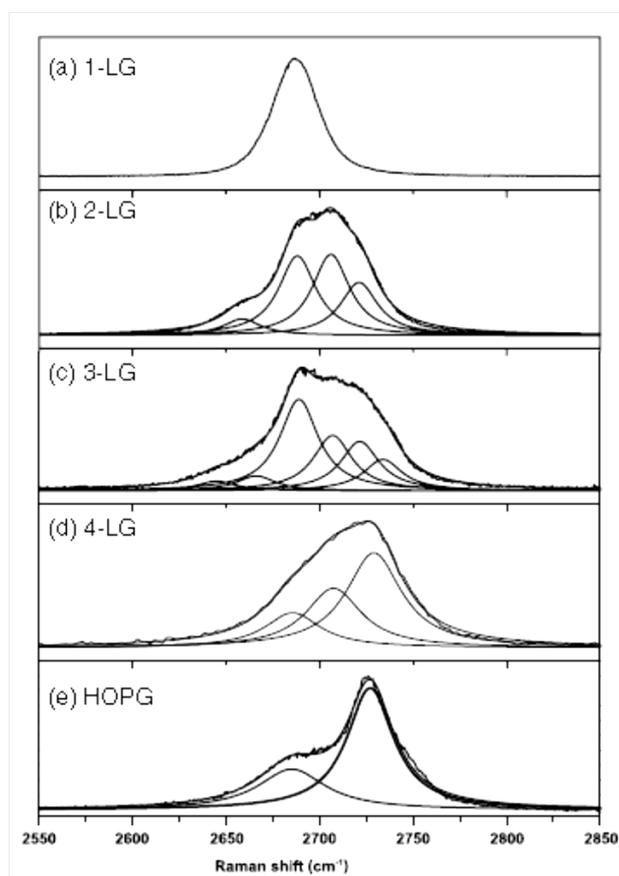


Figura 27. Medidas da banda **G'** com um laser de energia 2,41 eV para (a) grafeno, (b) 2 lâminas, (c) 3 lâminas, (d) 4 lâminas e (e) grafite de alta orientação.⁵⁷

Observando os picos G' na Figura 27, nota-se o surgimento de um ombro na parte esquerda quando o empilhamento é maior de 4 lâminas de grafeno. Este mesmo ombro aparece nos gráficos Raman dos óxidos reduzidos (Figura 26 a), mostrando que possuem quantidades consideráveis de carbonos com hibridização sp^2 e que possuem também um empilhamento maior que 4 lâminas, o que também foi calculado por DRX (Tabela 6).

Os valores de I_D/I_G dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho aberto podem ser vistos na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados referentes à I_D/I_G dos óxidos de Staudenmaier reduzidos no cadinho aberto retirados dos espectros Raman.

Grafite	I_D/I_G	Grafite	I_D/I_G
FKP	0,7		
SFK24H6	0,9	SFK72H6	0,9
SFK24H7	-	SFK72H7	1,1
SFK24H10	0,7	SFK72H10	1,0
SFK48H6	0,9	SFK96H6	1,0
SFK48H7	-	SFK96H7	0,9
SFK48H10	1,1	SFK96H10	1,0

Todos os resultados de I_D/I_G dos óxidos reduzidos ficaram acima do grafite Flake de partida ($<0,7$), o que é de se esperar, devido a todas as modificações sofridas por este material. Deste resultados 8 estão abaixo ou igual a 1. O menor resultado alcançado, ou seja a amostra que apresentou menor número de defeitos é a SFK24H10 com $I_D/I_G = 0,7$, confirmando que foi o já mostrado pelas outras técnicas, ou seja, que sinalizavam o melhor tempo de oxidação 24h e a melhor temperatura de redução é 1000°C. No entanto, como esta metodologia do cadinho aberto é responsável por perda das frações leves, será necessário averiguar a qualidade dos espectros de Raman das amostras reduzidas na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio e na ampola fechada com ar.

4.3.3.2 Raman dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente na Ampola Fechada com Atmosfera Inerte de Argônio

Os espectros Raman referentes aos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio são mostrados na Figura 28.

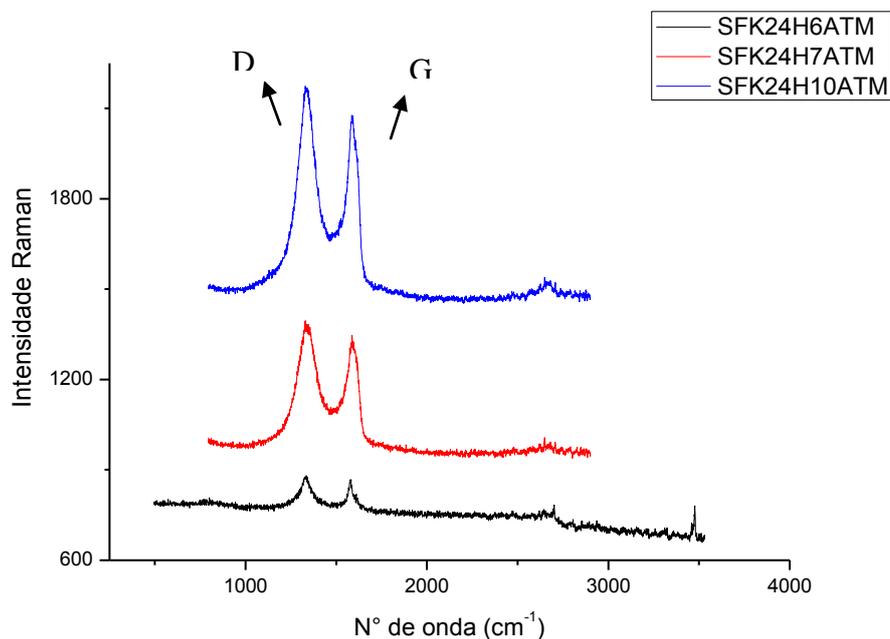


Figura 28. Deslocamento Raman das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método de Staudenmaier e reduzidas termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de argônio.

Primeiramente, nota-se que o pico D cresceu muito nesta metodologia em relação à do cadinho aberto. Esse aumento pode ser remetido às frações leves que apresentam maior teor de defeitos que as frações menos modificadas. As frações menos modificadas são as únicas que são contadas quando se reduz no cadinho, já na ampola todas as frações estão presentes.

Os valores de I_D/I_G dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de argônio podem ser vistos na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados referentes à I_D/I_G dos óxidos de Staudenmaier reduzidos na ampola fechada com atmosfera inerte de argônio retirados dos espectros Raman.

Grafites	I_D/I_G
FKP	0,7
SFK24H6ATM	1,0
SFK24H7ATM	1,0
SFK24H10ATM	1,1

Todos os valores de I_D/I_G dos óxidos reduzidos foram próximos de 1. Isto era esperado pelo aumento considerável do pico **D**. Assim, utilizando esta metodologia consegue-se conter as frações leves. Outro ponto, é o leve crescimento e espaçamento no pico **G'**, indicando uma pequena perda de qualidade na estrutura grafítica.

4.3.3.3 Raman dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente na Ampola fechada com ar

Os espectros Raman referentes aos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar são mostrados na Figura 29.

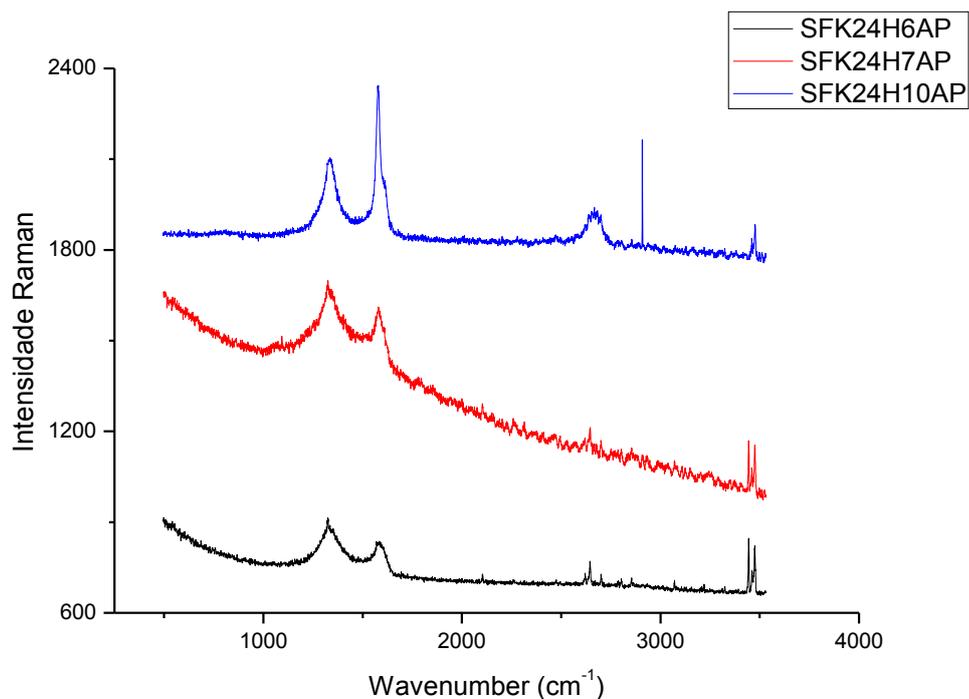


Figura 29. Deslocamento Raman das amostras de grafite Flake oxidadas pelo método de Staudenmaier e reduzidas termicamente na ampola fechada com ar.

Os valores de I_D/I_G dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar podem ser vistos na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados referentes à I_D/I_G dos óxidos de Staudenmaier reduzidos na ampola fechada com ar retirados dos espectros Raman.

Grafites	I_D/I_G
FKP	0,7
SFK24H6P	1,1
SFK24H7AP	1,1
SFK24H10AP	0,8

Em temperaturas menores de redução os valores de I_D/I_G são maiores que 1. Mas, na temperatura de 1000°C utilizando a metodologia da ampola com ar o valor caiu para 0,8. Mesmo não sendo um valor menor que 0,7 encontrado para o óxido reduzido SFK24H10, temos que levar em conta que esta é a melhor metodologia encontrada, sustentada também

pelas análises de FT-IR e DRX. A análise de Raman nos mostra que quando é utilizado ar a qualidade aumenta do grafite reduzido. Outra confirmação de que este processo é o melhor entre os estudados, é o formato da banda G' , a qual mostra um pequeno empilhamento de cristais, o que também foi visto por DRX. Na Figura 30, pode-se observar a banda G' do óxido reduzido SFK24H10AP, bem como a linha Smoothing (artifício matemático do programa Origin 8 para atenuar o ruído do espectro).

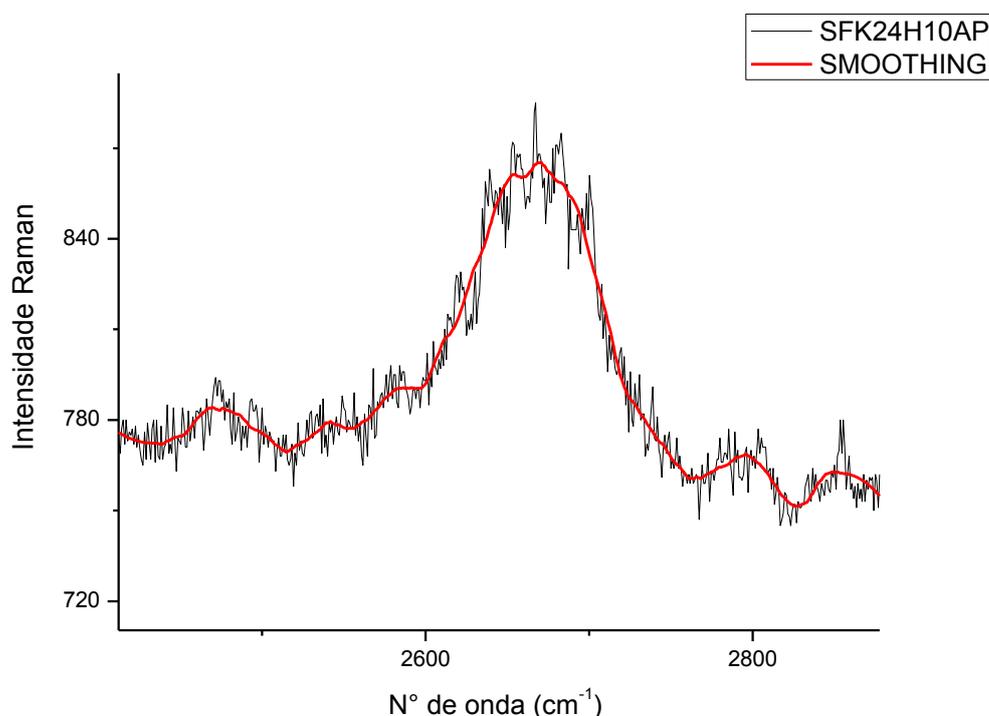


Figura 30. Banda G' do óxido de Staudenmaier reduzido termicamente na ampola fechada com ar SFK24H10AP.

4.3.4 TGA dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente

As análises de TGA para todos os grafites foram difíceis na sua execução. Os grafites são muito leves e volumosos o que dificulta, pois, o volume que se consegue colocar no porta amostra não é a quantidade em peso exigida para o aparelho. Para esta parte do trabalho foram computados somente os óxidos reduzidos termicamente a temperatura de 1000°C no cadinho, na ampola com atmosfera inerte de argônio e na ampola fechada com ar.

Na Figura 31 pode se observar os gráficos referentes ao grafite Flake de partida e os óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente.

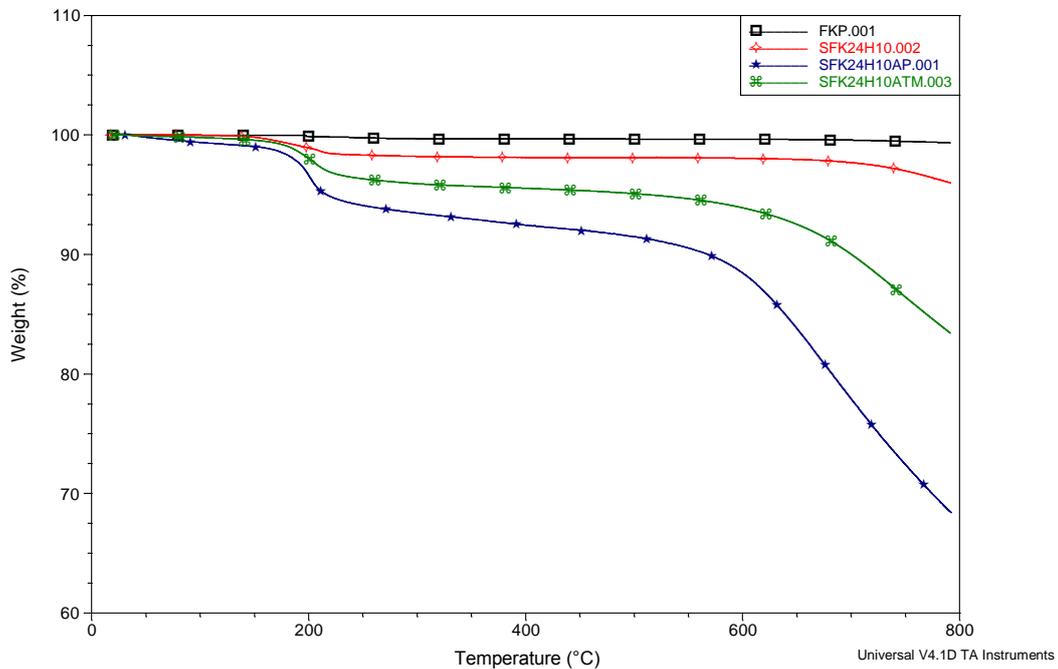


Figura 31. Curvas de TGA do Grafite Flake de partida, e óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente a 1000°C no cadinho aberto, ampola com argônio e ampola com ar.

As informações mais relevantes que são possíveis retirar desses gráficos são: temperatura inicial de degradação, temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação e resíduos. Estes valores são apresentados na Tabela 13 e foram obtidos com o software *TA Universal Analysis*.

Tabela 13. Resultados referentes as curvas de TGA do Grafite Flake de partida, e óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente.

Amostras	Primeira perda de massa		Segunda perda de massa		R(% mássica)
	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	
FKP	190	197	568	763	99,4
SFK24H10	111	193	577	768	96,0
SFK24H10ATM	134	204	483	747	83,6
SFK24H10AP	145	200	508	674	68,7

T_{onset} = Temperatura inicial de degradação; T_{máx} = Temperatura que ocorre a taxa máxima de degradação; R = Resíduo que sobrou a temperatura de 800°C.

As temperaturas iniciais de degradação mostraram diferenças entre as amostras. O óxido reduzido SFK24H10, mostrou-se o mais estável termicamente a baixas temperaturas (20-111°C), já o SFK24H10AP mostrou-se o mais instável termicamente. Apesar das amostras terem sido secas, ainda pode existir resíduos de umidade, em diferentes graus, no interior ou na superfície dos grafites, responsáveis pelo primeiro decaimento.

O ponto mais importante nesta análise tem relação com a segunda perda de massa, a partir da qual, pode-se fazer uma relação qualitativa do rompimento das ligações das lâminas do grafite com os grupos hidróxidos e epóxi e assim averiguar a eficiência do processo de redução térmica.

Os valores encontrados de resíduo final para as amostras das diferentes metodologias são coerentes entre si (da redução no cadinho em relação às duas ampolas). O maior valor de resíduo foi do óxido reduzido no cadinho SFK24H10, isto porque, ele é composto de cristais com grandes dimensões (13 nm, Tabela 6) e menos modificados. Já os óxidos reduzidos SFK24H10ATM e SFK24H10AP possuem as frações menores, mais modificadas, portanto mais degradáveis pela decomposição dos grupos funcionais, com valores menores de resíduos.

4.3.5 MEV dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente

Todas as imagens de MEV dos óxidos reduzidos no cadinho, na ampola fechada com atmosfera inerte de argônio e na ampola fechada com ar seguiram um mesmo padrão. Em ampliações menores (10.000 vezes) possuem as formas de pequenas placas e em ampliações maiores (100.000 vezes) parecem composições de folhas. As medidas das bordas das folhas com o auxílio do programa ImageJ ficaram entre 20 e 50 nm.

Pelo fato das imagens seguirem o mesmo padrão, esta seção apresentará na sequência as imagens de MEV correspondente às 3 metodologias avaliadas. Na Figura 32 pode-se observar imagens de MEV dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho.

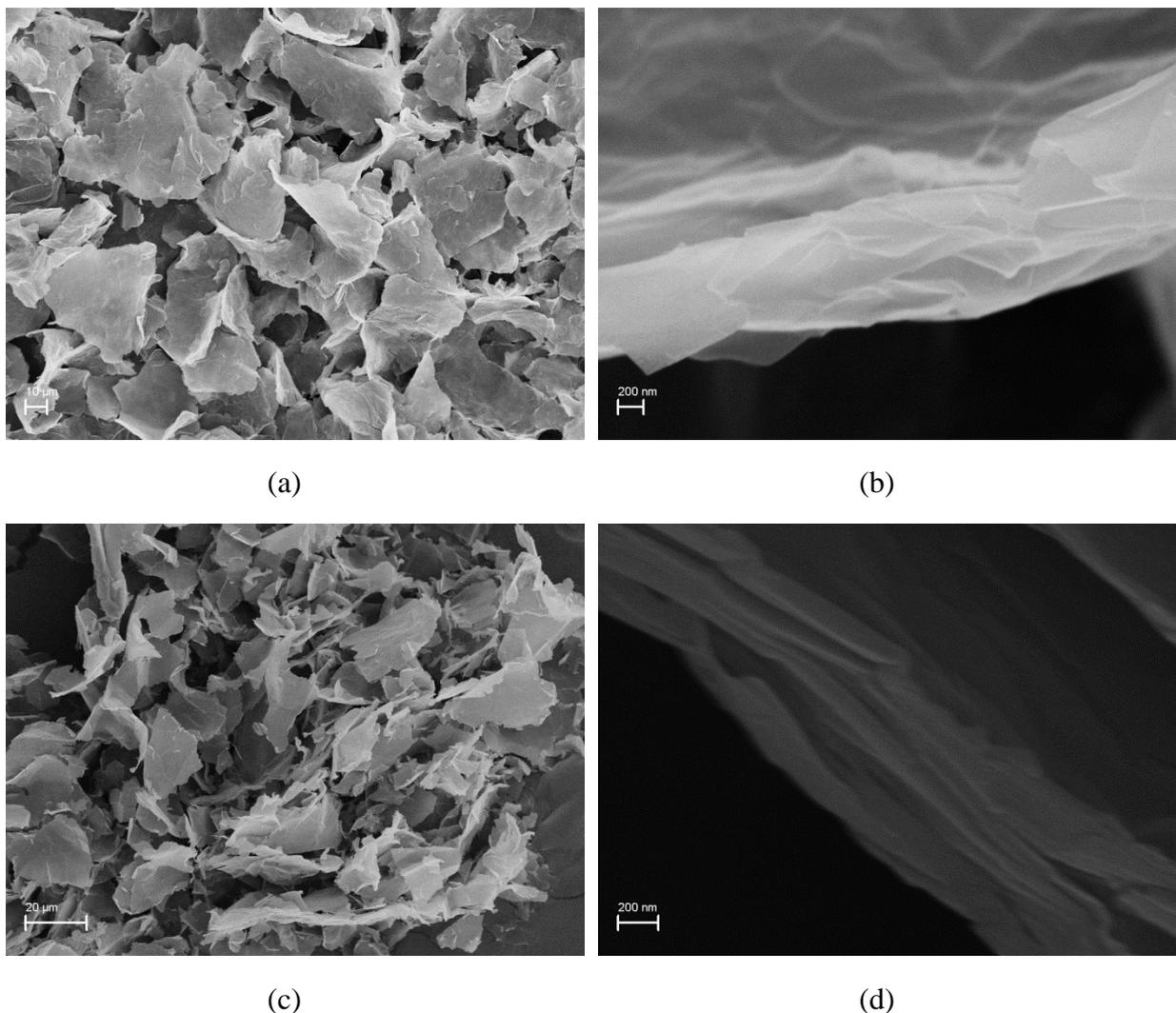


Figura 32. Imagens de MEV dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho. (a) e (b) são do óxido reduzido SFK24H6, (c) e (d) são do SFK24H10.

Na Figura 33 podem-se observar imagens de MEV dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio.

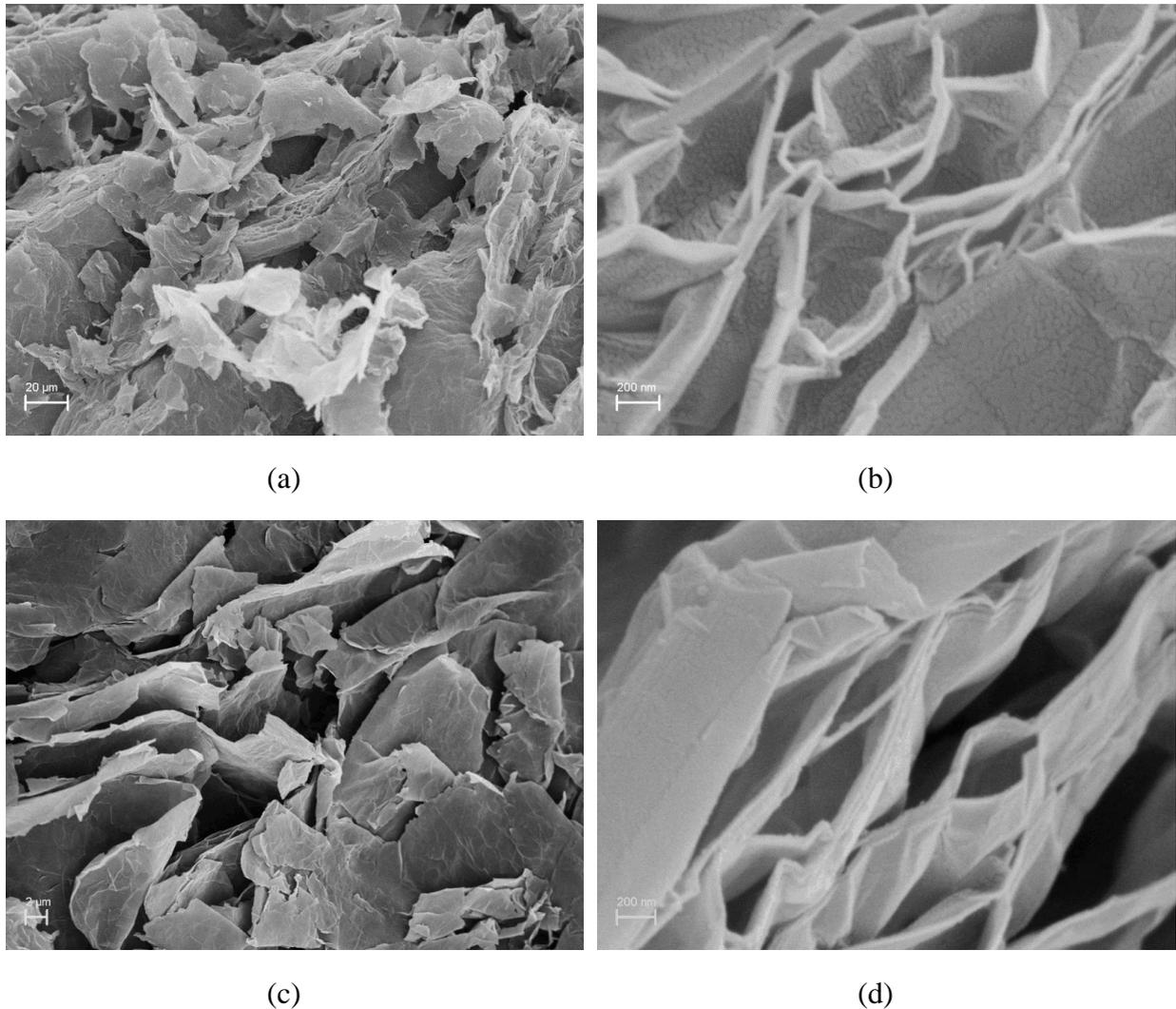


Figura 33. Imagens de MEV dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio. (a) e (b) são do óxido reduzido SFK24H7ATM, (c) e (d) são do SFK24H10ATM.

Na Figura 34 podem-se observar imagens de MEV dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar.

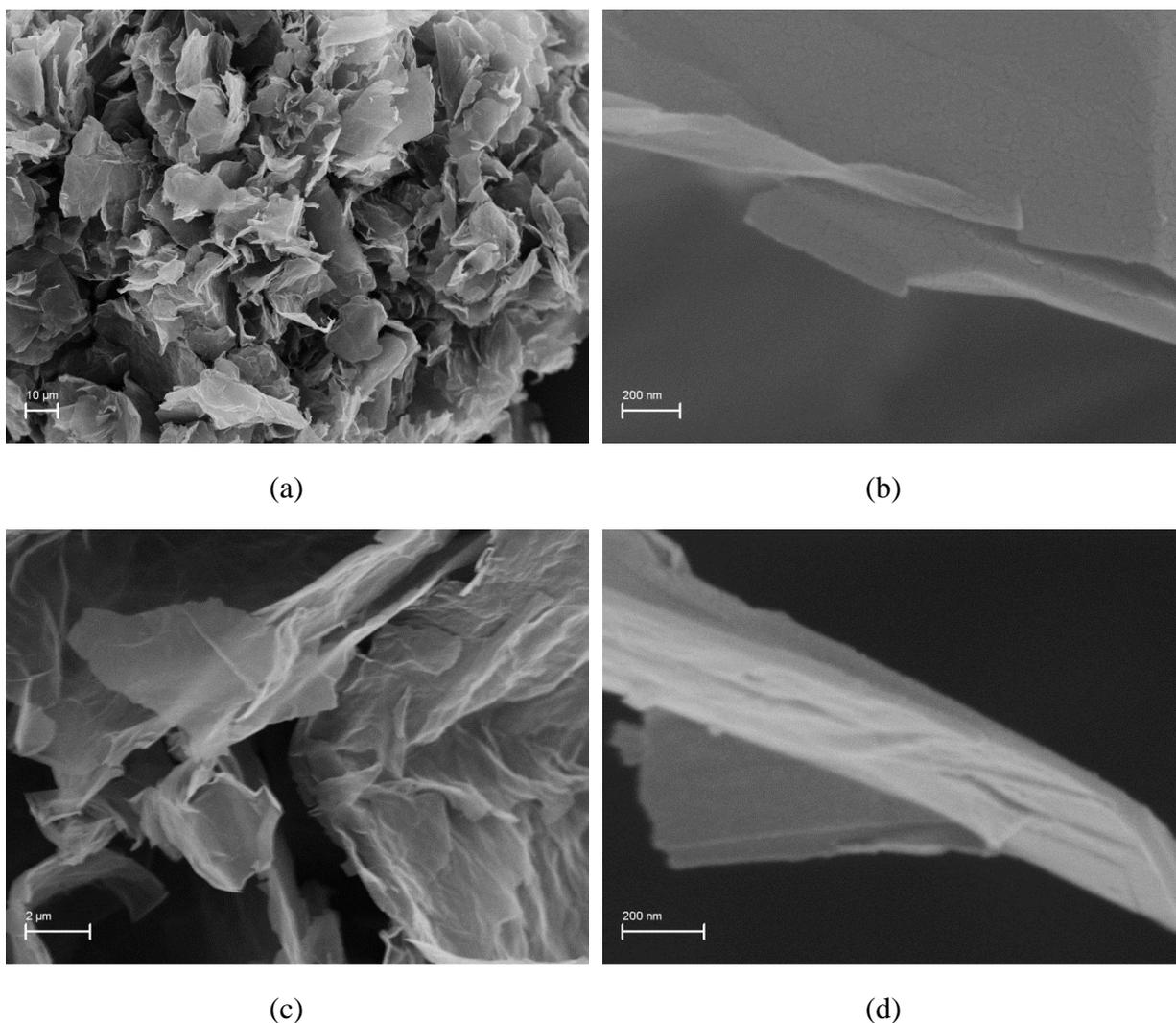


Figura 34. Imagens de MEV dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar. (a) e (b) são do óxido reduzido SFK24H7AP, (c) e (d) são do SFK24H10AP.

Não foi possível achar diferenças nas imagens entre as metodologias de redução. Somente há diferença nas imagens de MEV dos óxidos para os óxidos reduzidos. Enquanto que o óxido é maior e mais compacto (Figura 13), o óxido reduzido é mais fino e possui mais a desordem de folhas de grafite. Esta diferença de morfologia comprova que a redução térmica modifica e separa as lâminas de grafite.

4.3.6 MET dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente

Da mesma maneira que as imagens de MEV as de MET serão apresentadas na sequência das metodologias: redução térmica em cadinho aberto, na ampola fechada com

atmosfera inerte de Argônio e na ampola fechada com ar. Na Figura 35 são mostradas as imagens de MET dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho aberto.

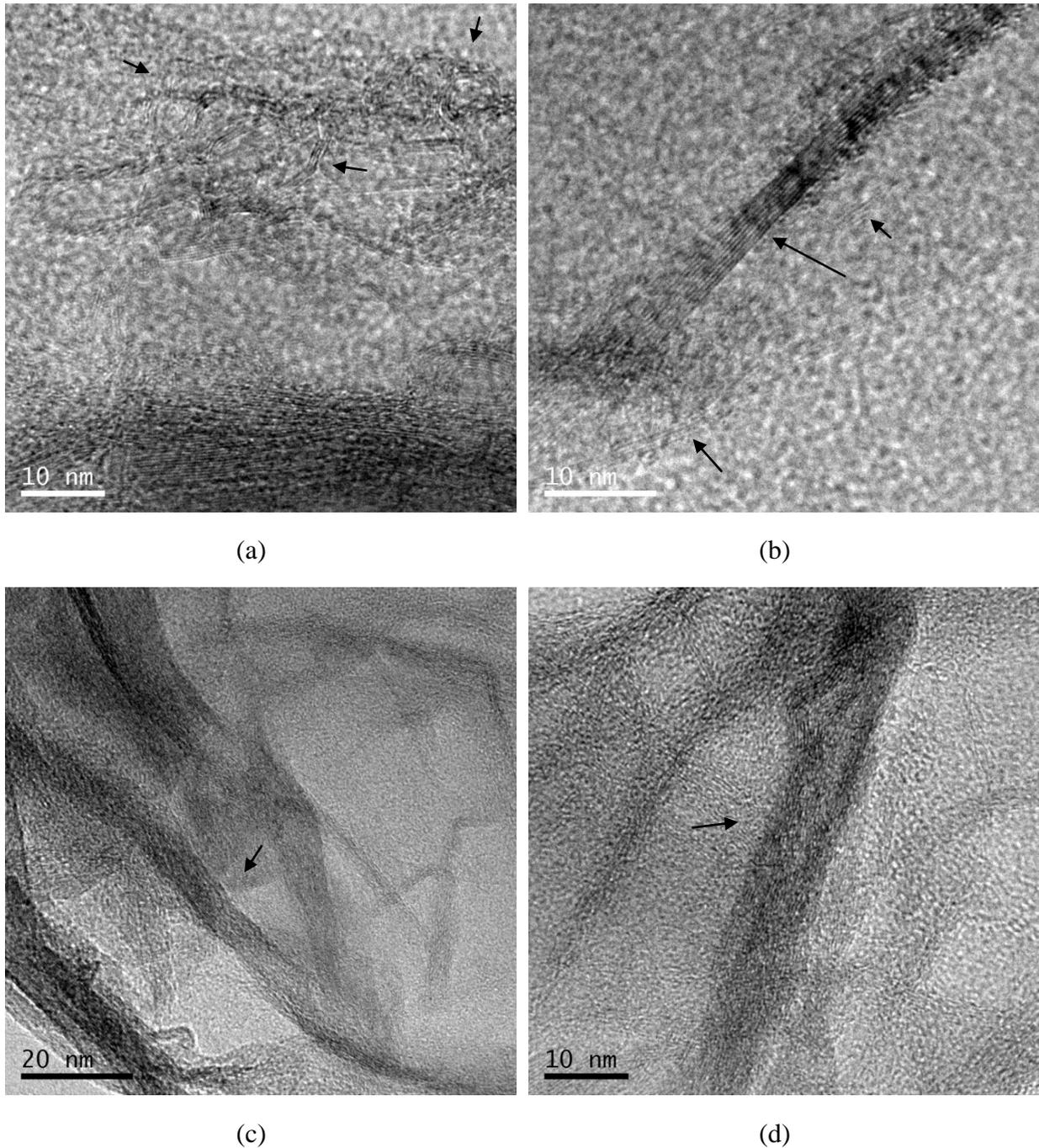


Figura 35. Imagens de MET dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente no cadinho aberto. (a) e (b) são do óxido reduzido SFK24H6, (c) e (d) são do SFK24H7.

Todas as imagens de MET tiveram um mesmo padrão, onde se encontram regiões com mais ou menos lâminas, de diferentes tamanhos. Também não se encontra um padrão de

orientação, mostrando assim que os grafites estão bem esfoliados e que esses processos conseguiram chegar a um pequeno empilhamento de nanolâminas.

É importante chamar a atenção para a imagem (b), onde se conseguiu focar uma nanolâmina de espessura 2,9 nm (medida no programa ImageJ). Nesta mesma imagem, observam-se outras lâminas menores nas extremidades. Nesta imagem é possível contar as linhas (grafenos) que são 8, este é um número próximo à média observada por DRX que foi de 12 para esta amostra.

Na Figura 36 são mostradas as imagens de MET dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio.

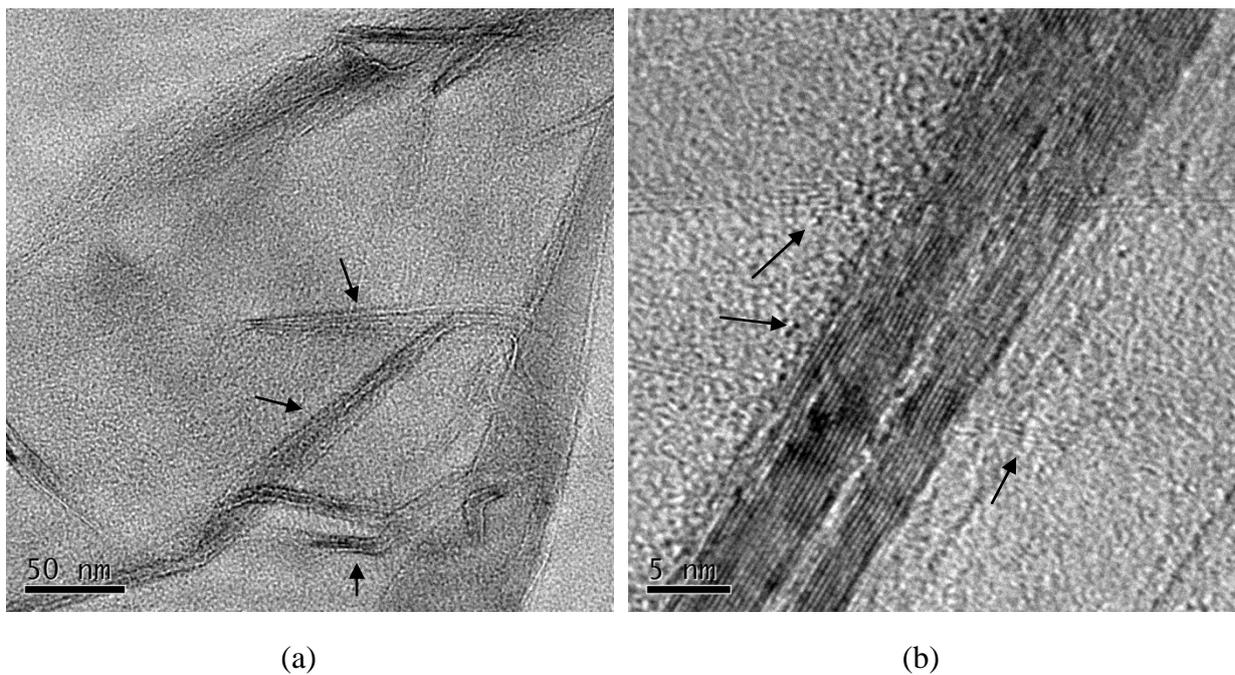
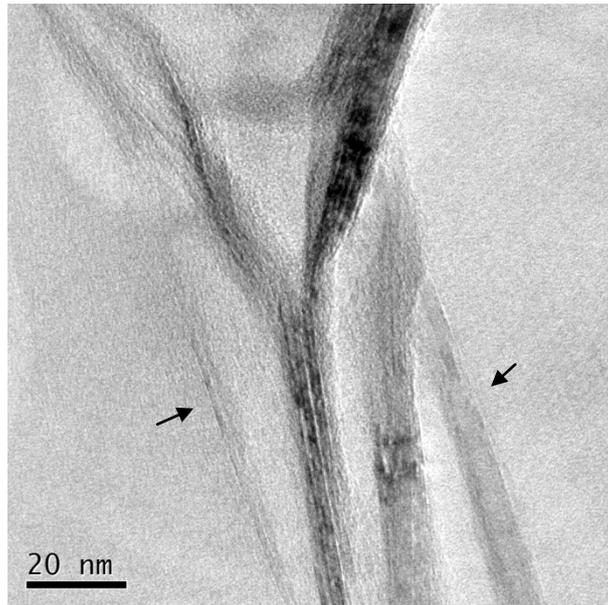


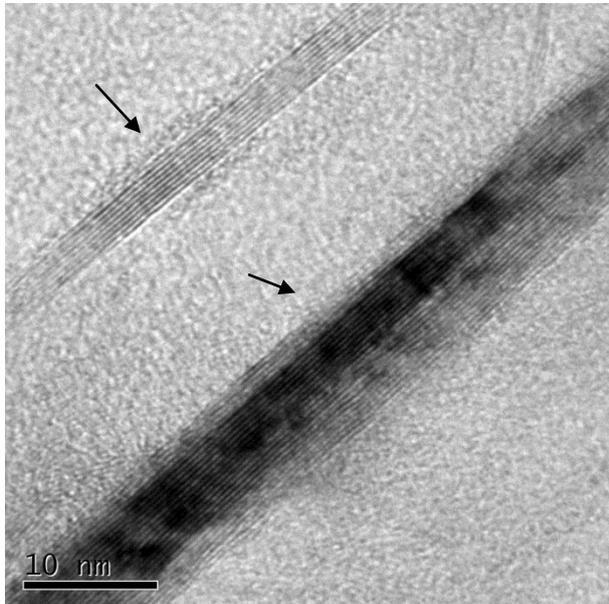
Figura 36. Imagens de MET dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio. (a) e (b) são do óxido reduzido SFK24H10ATM.

Novamente as imagens seguiram o mesmo padrão das anteriores. Com este óxido reduzido não se conseguiu encontrar regiões menores bem focadas, mas, observa-se na Figura 36 (b) que possuem na horizontal um pequeno empilhamento de nanolâminas sem uma orientação definida.

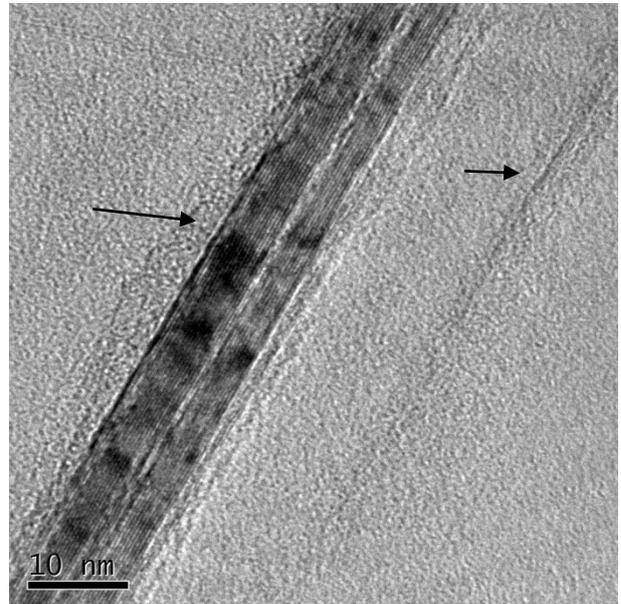
Na Figura 37 são mostradas as imagens de MET dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar.



(a)



(b)



(c)

Figura 37. Imagens de MET dos óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com ar. (a), (b) e (c) são do óxido reduzido SFK24H10AP.

As melhores imagens foram obtidas por esta metodologia da ampola fechada com ar. As lâminas continuam aparecendo com tamanhos variados e sem orientação preferencial. Também como as outras imagens, das outras metodologias, aparecem conjuntos de nanolâminas em separado, mostrando que os processos de oxidação e redução foram apropriados para a obtenção de frações nanométricas de grafite. Na imagem (b) podem ser

observadas duas frações de tamanhos diferentes, nas quais aparecem bem focadas as linhas dos planos do grafite. A fração menor possui uma espessura de 3,0 nm com 9 planos e a fração maior possui espessura de 9,5 nm e mais de 20 planos (medidas obtidas através do programa ImageJ).

A partir das imagens de MET observamos que os óxidos reduzidos apresentam espessuras na escala nanométrica, resultado importante para a preparação dos nanocompósitos.

4.3.7 CHN dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente

Para as análises de CHN, foram escolhidas amostras específicas que obtiveram os melhores resultados nas caracterizações anteriores. Foram selecionadas todas as amostras reduzidas com ampola fechada em atmosfera inerte de Argônio, pois por esta metodologia obteve-se valores de tamanho dos cristais menores, como comprovado por DRX.. Também foi escolhido o óxido reduzido na ampola fechada com ar devido aos seus bons resultados em Raman que mostraram que seus cristais possuem a melhor estrutura sp^2 .

Na Tabela 14 é mostrado o valor de CHN do óxido 24h, já visto na seção 4.1.6 e também são mostrados os valores dos óxidos de Staudenmaier reduzidos na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio nas temperaturas de 600, 700 e 1000°C e o reduzido na ampola fechada com atmosfera de ar, SFK24h10AP.

Tabela 14. Resultados de CHN para os óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio e na ampola fechada com ar.

Grafites	C (%)	H (%)	O (%)
SFK24H	64,6	2,0	32,6
SFK24H6ATM	72,3	0,7	27,0
SFK24H7ATM	85,5	0,3	14,2
SFK24H10ATM	86,7	0,2	13,1
SFK24H10AP	86,3	0,5	13,2

Há uma grande diferença no teor de oxigênio do óxido (32,6 %) para o óxido reduzido (na faixa de 27,0-13,1%), o que é se esperar devido à redução térmica. Conforme o aumento da temperatura de redução diminui a porcentagem de oxigênio, conforme o que já foi comprovado, isto é, na temperatura de 1000°C o processo de redução é mais efetivo.

Os percentuais de oxigênio não tiveram diferença significativa entre os óxidos reduzidos SFK24H10ATM e SFK24H10AP, mas, visto que o Raman da segunda foi melhor e o processo é mais prático (ampola fechada com ar), podemos apontá-la como a mais promissora. Por último, foi necessário a análise de condutividade para comprovar a qualidade das lâminas.

4.3.8 Condutividade por Impedância Elétrica dos Óxidos de Staudenmaier Reduzidos Termicamente

Os resultados de condutividade para o grafite Flake de partida, o óxido de grafite oxidado por 24h e os óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente são mostrados na Tabela 15. Os critérios de escolha das amostras para condutividade foram os mesmos usados na seção anterior 4.3.4.

Tabela 15. Resultados de Condutividade para os óxidos de Staudenmaier reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio e na ampola fechada com ar.

Grafites	Condutividade (S.cm⁻¹)
FKP	6,02 x 10 ⁻²
SFK24H	1,15 x 10 ⁻²
SFK24H6ATM	1,57 x 10 ⁻¹
SFK24H7ATM	2,66 x 10 ⁻¹
SFK24H10ATM	2,73 x 10 ⁻¹
SFK24H10AP	1,73 x 10 ⁻¹

As condutividades dos óxidos reduzidos aumentaram significativamente em relação à condutividade do grafite Flake de partida, mostrando assim, que os processos de oxidação e redução são eficientes para diminuir o empilhamento de lâminas de grafite, obtendo-se um material com melhores propriedades elétricas. A condutividade aumentou conforme aumentou a temperatura de redução, pelo fato de reduzir mais os óxidos de grafites e retornar a estrutura hexagonal sp^2 responsável pela condutividade.

Para a amostra SFK24H10AP com a condutividade de $1,73 \times 10^{-1}$, o FT-IR mostrando que ainda possui resíduos dos grupos funcionais, os quais foram usados para imobilização do catalisador da polimerização. O DRX mostrou uma grande diminuição no tamanho dos cristais. O Raman com excelente estrutura sp^2 dos picos **G** e **G'** e um pequeno pico **D**. Desta forma, o óxido de Staudenmaier reduzido termicamente na ampola fechada com ar (SFK24H10AP) apresentou melhores propriedades para o seu uso como nanocarga na polimerização de nanocompósitos.

4.4 REDUÇÃO QUÍMICA COM HIDRAZINA DOS GRAFITES FLAKE OXIDADOS PELO MÉTODO DE STAUDENMAIER

4.4.1 FT-IR do Óxido de Staudenmaier Reduzidos Quimicamente com Hidrazina

Devido às caracterizações dos óxidos na seção 4.1 o tempo de reação escolhido para realização da redução química foi o de 24h. Assim o óxido reduzido quimicamente com hidrazina foi SFK24HH. Sua nomenclatura tem o mesmo significado que as anteriores, S é o método de oxidação de Staudenmaier, FK é o Grafite Flake estudado nesta pesquisa, 24H é o tempo de reação da oxidação e H significa redução química com hidrazina. O espectro de FT-IR do óxido de Staudenmaier reduzido com hidrazina pode ser observado na Figura 38.

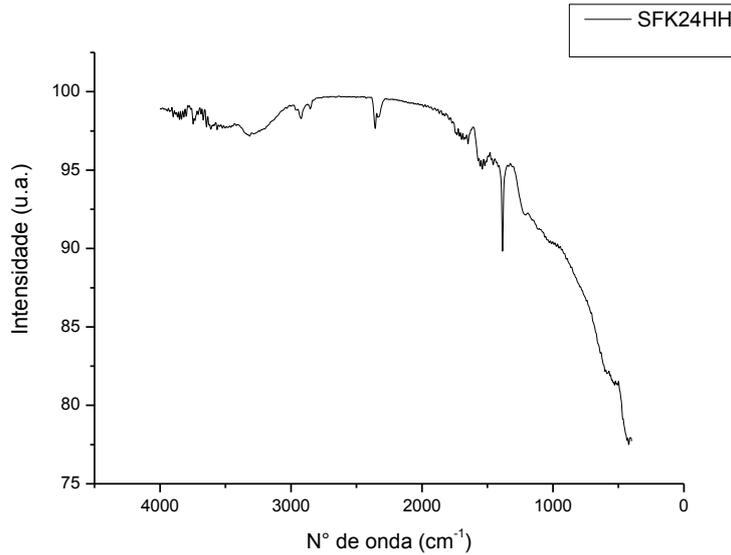


Figura 38. Espectro de FT-IR do óxido de Staudenmaier reduzido quimicamente com hidrazina.

Neste espectro observam-se os mesmos picos referentes à outra metodologia de redução (térmica). O pico de OH de fenol ou álcool (3300 cm^{-1}), ao estiramento da ligação C=O (carbonila 1723 cm^{-1}) e estiramento da ligação C-O (1064 cm^{-1}). Também se observa o pico característico de materiais grafíticos C=C (1622 cm^{-1}). Esta caracterização demonstra que mesmo após a redução ainda sobram resíduos de grupos funcionais incorporado no momento da oxidação.

4.4.2 Raman do Óxido de Staudenmaier Reduzidos Quimicamente com Hidrazina

O espectro Raman do óxido de Staudenmaier reduzido quimicamente com hidrazina pode ser observado na Figura 39.

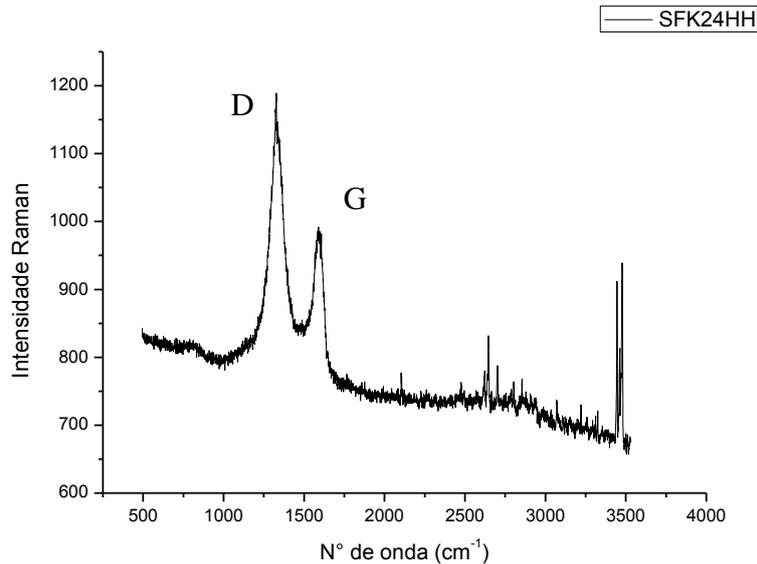


Figura 39. Espectro Raman do óxido de Staudenmaier reduzido quimicamente com hidrazina.

O espectro Raman mostra as bandas **D** e **G**, mas no entanto a banda **D** está mais intensa que a **G** com um $I_D/I_G = 1,2$. Este número somado ao não aparecimento da banda **G'** não demonstra uma boa qualidade nos cristais deste óxido reduzido. Esta má qualidade pode ser ligada a forte reatividade que tem o agente redutor (hidrazina), como ele é perigoso deve-se tomar cuidado com a reação, pois esta pode danificar a estrutura gráfrica dos óxidos.

Assim, podemos afirmar que a redução térmica dos óxidos de Staudenmaier é mais eficiente que a redução química com hidrazina. Não foram feitas outras caracterizações devido a estas constatações.

4.5 REDUÇÃO TÉRMICA DOS GRAFITES FLAKE OXIDADOS PELO MÉTODO DE HUMMERS

4.5.1 FT-IR dos Óxidos de Hummers Reduzidos Termicamente

Os espectros de FT-IR dos óxidos obtidos pela metodologia de Hummers e reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio e na ampola fechada com ar, podem ser vistos na Figura 40. Para as análises de FT-IR foram escolhidos essas duas

metodologias de redução, pois elas obtiveram melhores resultados perante a oxidação de Staudenmaier.

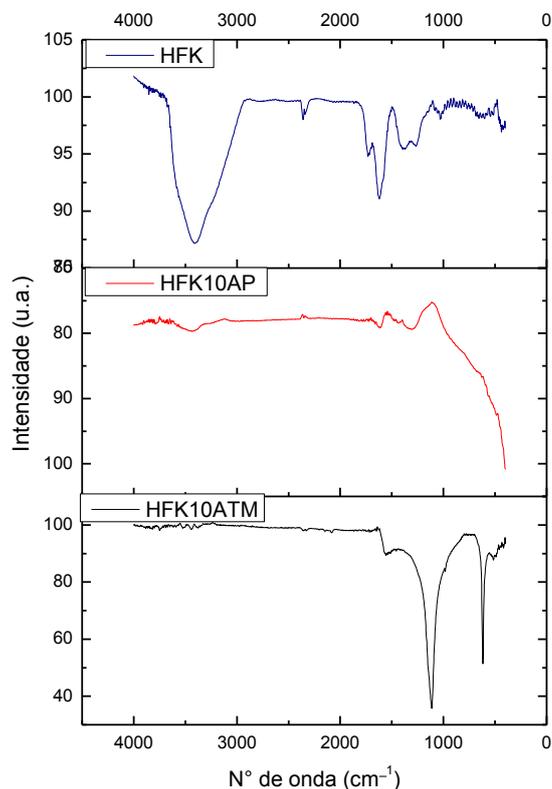


Figura 40. Espectros de FT-IR dos óxidos de Hummers reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio, na ampola fechada com ar e do óxido de Hummers.

Os espectros de FT-IR dos óxidos de Hummers reduzidos seguiram os mesmos padrões anteriores. Aparecendo os picos característicos de OH (3300 cm^{-1}), estiramento da ligação C-O (1064 cm^{-1}). Também se observa o pico característico de materiais gráfiticos C=C (1622 cm^{-1}). No entanto no espectro do óxido reduzido HFK10ATM, não apareceu o pico de OH, isto pode ser explicado, pois, a oxidação de Hummers é um método mais fraco, assim introduz menos grupos funcionais na estrutura gráfitica. Com isso esse material é menos oxidado o que facilita a redução.

4.5.2 Raman dos Óxidos de Hummers Reduzidos Termicamente

Para a análise de Raman foi escolhido o óxido de Hummers reduzido termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio, pois, em seu espectro de FT-IR só apareceram às bandas de C-O (1064 cm^{-1}) e C=C (1622 cm^{-1}). O espectro de Raman do óxido reduzido HFK10ATM pode ser visto na Figura 41, bem como o espectro do óxido HFK e do grafite Flake de partida.

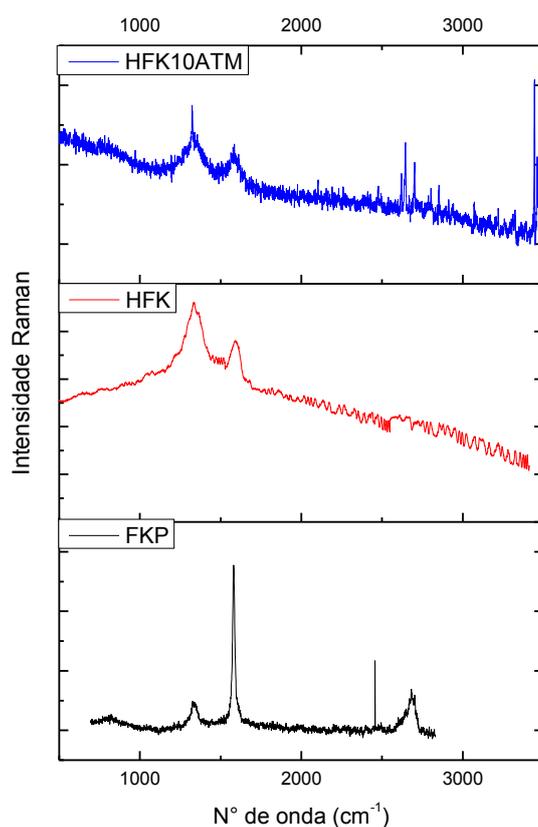


Figura 41. Espectro de Raman do óxido de Hummers reduzidos termicamente na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio, óxido de Hummers e grafite Flake de partida.

A partir dos resultados FT-IR esperava-se um espectro de Raman mais limpo com bandas **G** e **G'** bem salientes confirmando uma ótima estrutura sp^2 , pois, esse grafite não possui muito grupos funcionais na estrutura. Mas, não é isso que foi observado, e sim uma banda **D** maior que a banda **G**. Mostrando um valor de I_D/I_G de 1,02.

4.6 REDUÇÃO QUÍMICA DOS GRAFITES FLAKE OXIDADOS PELO MÉTODO DE HUMMERS

4.6.1 FT-IR dos Óxidos de Hummers Reduzidos Quimicamente com Hidrazina

Para verificar se as ligações características dos grupos funcionais provenientes da oxidação ainda estavam presentes depois da etapa de redução química com Hidrazina do óxido de Hummers, foi realizada a análise de FTIR. Os espectros do óxido de Hummers e do óxido de Hummers reduzido com Hidrazina são mostrados na Figura 42.

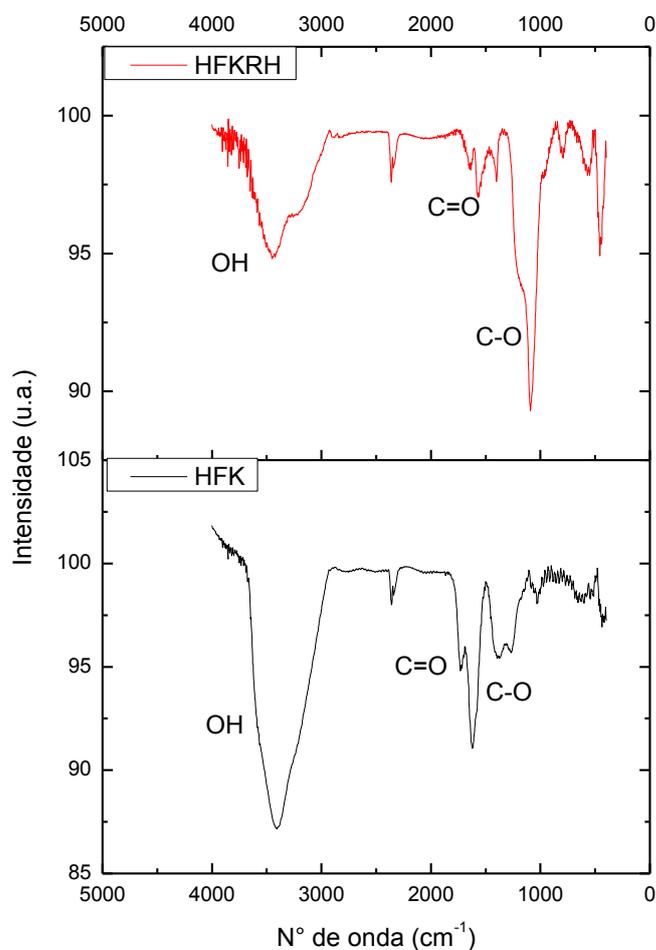


Figura 42. Espectro de FT-IR do grafite Flake oxidado pelo método de Hummers e reduzido quimicamente com Hidrazina.

No espectro de FTIR observa-se que o pico de OH do grafite Flake oxidado é maior que o reduzido, isto confirma a análise de Raman comprovando que a redução com Hidrazina é eficiente para retirar a maior parte dos grupos funcionais, no entanto, ainda sobram resíduos dos mesmos. Apesar dos gráficos de FTIR não possuírem boa qualidade devido à presença de bastante ruído, é possível observar o pico de C=C (hibridização sp^2), bem como C=O e C-O (grupos funcionais). As bandas do óxido reduzido quimicamente estão mais intensas comparadas às bandas do óxido de Hummers reduzido termicamente (Figura 40), no entanto não pode-se afirmar que a redução térmica foi mais eficiente, é preciso averiguar a qualidade da estrutura sp^2 dos óxidos reduzidos (termicamente e quimicamente).

4.6.2 Raman dos Óxidos de Hummers Reduzidos Quimicamente com Hidrazina

Para verificar a qualidade da estrutura sp^2 do óxido de Hummers reduzido com Hidrazina foi feita a análise de Raman. Os espectros do grafite Flake de partida, do óxido de Hummers e do óxido reduzido podem ser observados na Figura 43.

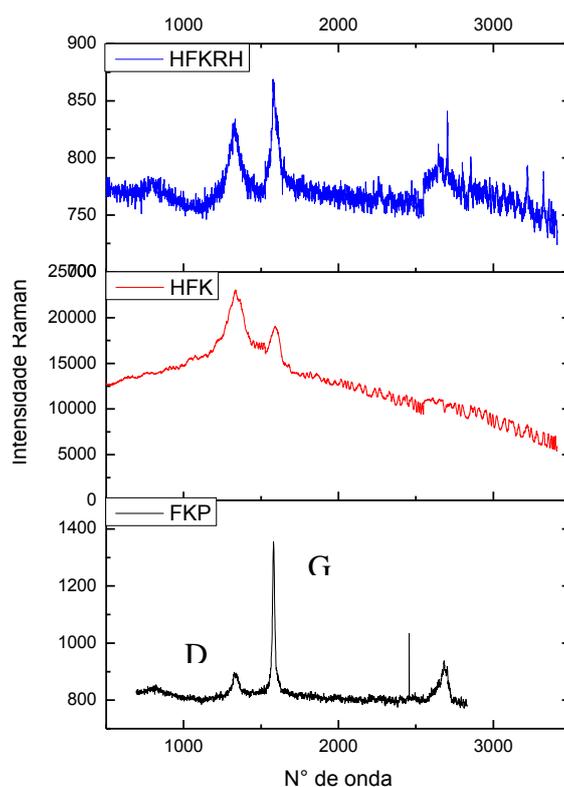


Figura 43. Deslocamento Raman do grafite Flake de partida, oxidado pelo método de Hummers e reduzidos quimicamente com Hidrazina.

Os espectros de deslocamento Raman apresentaram bons resultados para os processos de oxidação e redução. Isto é provado para oxidação Hummer observando o segundo gráfico HFK, nele a banda **D** (defeitos) está mais intensa que a banda **G** (hibridização sp^2 dos carbonos), isto significa que não possui uma estrutura grafítica perfeita, devido ao fato dos grupos funcionais (hidroxido e epóxi) estarem ligados às nanolâminas. Outro fato relevante para o processo de oxidação é o não aparecimento da banda **G'** (referente ao grafeno ou pouco empilhamento de nanolâminas).

O processo de redução química com Hidrazina mostrou-se adequado, pois, observando o terceiro gráfico HFKRH, nota-se que a banda **D** ficou menos intensa que a banda **G**, na relação de I_D/I_G de 0,96. O aparecimento da banda **G'** também demonstra uma maior qualidade dos óxidos reduzidos quimicamente. Assim, o processo de redução consegue retirar a maioria dos grupos funcionais, e também consegue modificar a hibridização dos carbonos (sp^3 para sp^2). O fato dos defeitos serem um pouco maiores que os do grafite de partida é considerado normal, visto que, o processo utiliza reagentes ácidos e básicos fortes, o que pode danificar a estrutura grafítica.

O aparecimento da banda **G'** é um importante aspecto para comprovar a eficácia do processo de redução. Mesmo esta banda sendo menor e mais larga que a banda característica do grafeno, ela demonstra que o número de nanolâminas empilhadas reduziu em relação ao grafite de partida, assim, atingindo parte dos objetivos propostos pela pesquisa.

A partir disso pode-se concluir que os óxidos de Hummers ficam com melhor qualidade na estrutura sp^2 quando reduzidos quimicamente com Hidrazina, diferente dos óxidos de Staudenmaier que apresentam melhores resultados com a redução térmica. Isto pode estar relacionado ao fato da oxidação de Staudenmaier ser mais forte que a de Hummers e a redução térmica ser mais eficiente que a química. Assim a redução química é mais adequada para os óxidos de Hummers, e a redução térmica é mais adequada para os óxidos de Staudenmaier.

4.7 SÍNTESES, CARACTERIZAÇÕES E PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

Para as sínteses dos nanocompósitos foram escolhidas duas cargas, a primeira foi o óxido de grafite oxidado durante 24h pelo método de Staudenmaier, SFK24H (GO) e a

segunda o mesmo óxido reduzido termicamente na ampola fechada com ar, a uma temperatura de 1000°C, SFK24H10AP (RED).

Esperava-se que o GO não apresentasse condutividade elétrica pelo fato de possuir muitos grupos funcionais, porém ele apresentou uma condutividade razoável, apesar de ser 6 vezes menor que a do grafite de partida. Como esta carga apresentou a maior separação entre as camadas, é interessante avaliar o uso na preparação em nanocompósitos. Já a escolha do RED, foi devido as melhores propriedades depois da redução, como, menor tamanho de cristal (DRX), melhor qualidade na estrutura gráfica (Raman, TEM) e condutividade equivalente a do grafite reduzido na ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio. Esta carga também foi escolhida por desprender do menor tempo de oxidação (24h) e ser obtida através de uma metodologia de redução menos complexa que o da atmosfera inerte com Argônio, o que otimiza bem o processo.

O cocatalisador metilaluminoxano, MAO, foi usado no processo de suporte junto a GO e o RED e também no reator, para prevenir que o catalisador metaloceno fosse desativado pelos grupos funcionais presentes na superfície dos grafites ou por outras impurezas. A presença de alguns grupos funcionais contendo oxigênio no suporte é importante para auxiliar as interações químicas e físicas entre o grafite e o sistema catalítico da polimerização.

Um dos problemas da obtenção de nanocompósitos é a dispersão da nanocarga no polímero, e é com este objetivo que a polimerização *in Situ* com o catalisador suportado foi utilizada.

4.7.1 ICP-OES do teor de Zircônio do Grafites Suportados

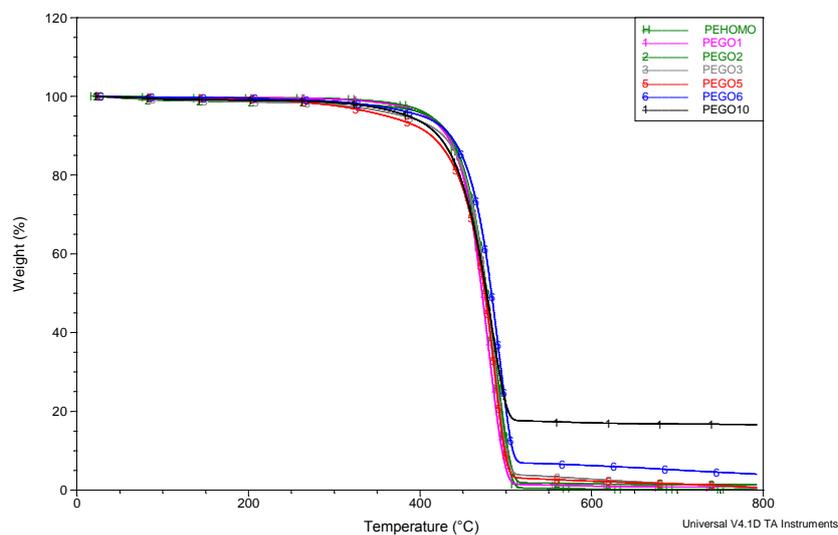
O processo de imobilização que foi descrito na seção 3.3 consistiu em acrescentar 15% (p.p⁻¹) de MAO e 2% (p.p⁻¹) Zr de Cp₂ZrCl₂ em relação ao peso do grafite com posteriores lavagens para eliminar o catalisador não suportado. Para quantificar o Zr suportado nesse processo foi feita a análise de ICP-OES para os dois suportes GO e RED.

Para o GO o valor foi de 1,31% (p.p⁻¹) de Zr em relação ao grafite. Este número é considerado bom, pois, normalmente se espera que somente a metade do catalisador suporte.

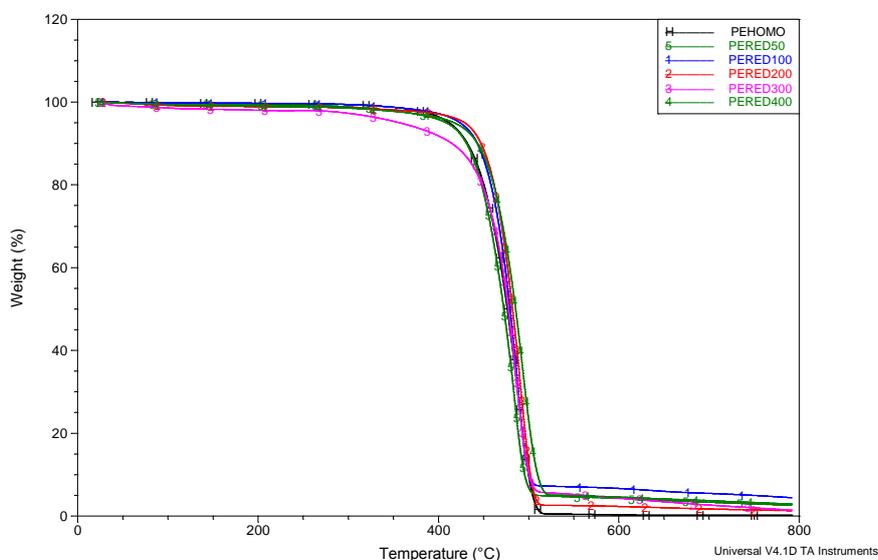
Para o RED o valor foi de 0,36% (p.p⁻¹) de Zr, este menor valor comparado com o GO é esperado, pois, com uma concentração menor de grupos funcionais espera-se que a quantidade de catalisador imobilizado no suporte seja menor.

4.7.2 TGA dos Nanocompósitos

Através das análises de TGA consegue-se retirar informações de estabilidade térmica e porcentagem de carga dos nanocompósitos. Na Figura 44 os gráficos de TGA dos nanocompósitos podem ser observados.



(a)



(b)

Figura 44. Curvas de TGA dos nanocompósitos de polietileno com GO (a) e RED (b).

Na Tabela 16 são mostrados os valores de massa utilizada dos grafites, rendimento dos nanocompósitos, atividade catalítica, percentuais de grafite obtidos usando a massa colocada no reator e o rendimento em polímero (R), percentuais de grafite retirados usando o resíduo dos TGA (T), a diferença entre estes dois percentuais (R-T) que reflete a heterogeneidade da composição dos nanocompósitos⁶¹.

Tabela 16. Valores referentes às quantidades de grafite usado nas reações de polimerização, rendimento do nanocompósito, percentual teórico, percentual real e diferença de percentuais.

Nanocompósitos	Massa dos grafites (g)	Rendimento do polímero (g)	Atividade Catalítica KgPE/[Zr].h. bar	% teórica grafite (rendimento)		R-T
				R	T	
PEHOMO	-	10,90	166	0	0	
PEGO1	0,1	8,935	415	1,1	1,3	-0,2
PEGO2	0,2	7,857	182	2,5	1,8	0,7
PEGO3	0,3	9,872	153	3,0	3,5	-0,5
PEGO5	0,5	5,267	49	9,5	2,7	6,8
PEGO6	0,6	9,259	72	6,5	6,7	-0,2
PEGO10	1	6,356	30	15,9	17,4	-1,5
PERED50	0,05	1,534	518	3,3	2,6	0,7
PERED100	0,1	2,594	438	3,7	4,4	-0,7
PERED200	0,2	9,237	780	2,2	1,3	0,9
PERED300	0,3	9,653	544	3,1	1,4	1,7
PERED400	0,4	10,01	423	3,9	2,9	1

Observando o valor de R-T do nanocompósito PEGO5 nota-se que este polímero ficou muito heterogêneo. Quando foi usado GO, o percentual de carga aumentou conforme aumentaram as massas de grafite adicionadas. Nota-se que enquanto se usou massas menores que 0,2g (0,2 e 0,1) os percentuais ficaram abaixo de 2 (1,8 e 1,3) e o rendimento do polímero obtido manteve-se na mesma faixa de massa dos outros. Assim, pode se concluir que quando se usam massas de 0,1 e 0,2 g de grafite o rendimento em polímero é maior, ou seja, a atividade do catalisador é maior. Após o aumento de 0,3 g esses rendimentos das polimerizações começam a cair. Por outro lado quando observamos o RED, notam-se

percentuais menores quando usados 0,3 e 0,4 g. Assim da mesma forma, as atividades também aumentaram quando se utilizou essas massas.

Conforme se aumentou a massa do GO, observou-se uma diminuição na atividade. Esta diminuição está de acordo com o fato que o GO apresenta um grande número de grupos funcionais que podem desativar o catalisador. Neste caso, mesmo que o percentual de MAO, com respeito ao GO, tenha sido o mesmo (15%), ele não consegue diminuir o efeito do maior número de grupos funcionais. Já as atividades catalíticas do RED se mantêm constantes devido ao menor número de grupos funcionais presentes. Não é possível fazer uma comparação entre a atividade do polímero homogêneo e dos nanocompósitos pelo fato dos processos de polimerização ser em diferentes. Mesmo usando uma razão de Al/Zr de 100 vezes, a quantidade de MAO é diferente.

Com relação à estabilidade térmica espera-se que o polímero homogêneo seja mais instável termicamente que os nanocompósitos, isto porque, as cargas dão sustentação ao polímero assim ficando mais estável.

4.7.3 DSC dos Nanocompósitos

A partir das análises de DSC, podemos obter informações como a temperatura de fusão (T_m) do nanocompósito, temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c). Esses dados podem ser comparados com os dados do polímero homogêneo para averiguar o que as cargas trouxeram de benefício ao nanocompósito.

Na Figura 45 pode-se observar os picos de T_c , T_m e X_c de todos os polímeros (GO e RED).

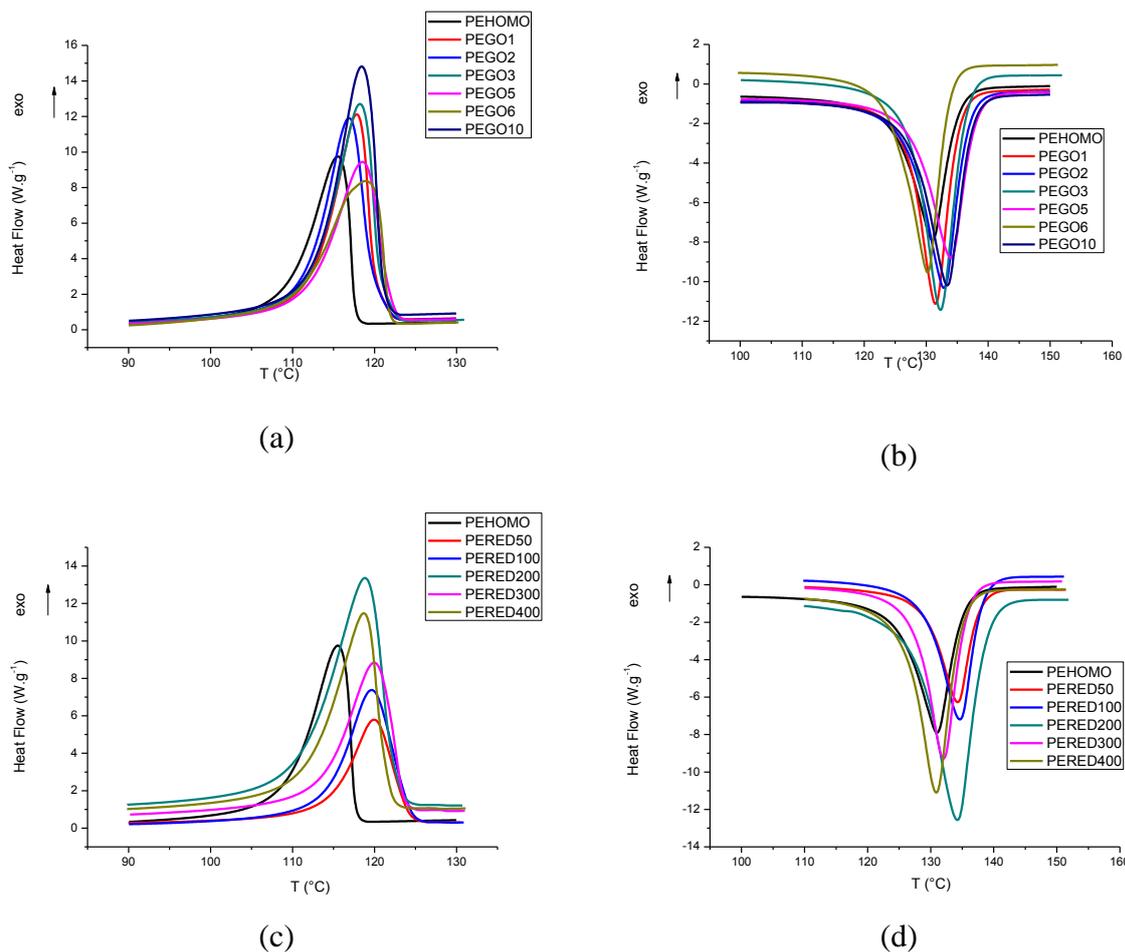


Figura 45. Picos retirados do DSC de temperatura de cristalização (T_c) do polímero com GO (a) e RED (c), temperatura de fusão (T_m) com GO (b) e RED (d).

Os dados provenientes da análise de DSC estão listados na Tabela 17. Por esses dados é possível verificar a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) do polímero homogêneo e dos nanocompósitos.

Tabela 17. Temperatura de fusão (Tm), temperatura de cristalização (Tc) e grau de cristalinidade (Xc).

Nanocompósitos	Tc (°C)	Tm (°C)	Xc (%)
PEHOMO	116	131	69
PEGO1	118	132	78
PEGO2	117	133	84
PEGO3	118	132	90
PEGO5	119	134	78
PEGO6	119	130	42
PEGO10	118	133	91
PERED50	120	134	42
PERED100	120	135	60
PERED200	119	134	-
PERED300	120	132	66
PERED400	119	131	89

Ao sintetizar um novo nanocompósito, espera-se que aumente a temperatura de cristalização. O aumento da temperatura de cristalização do polietileno na presença de uma carga tem uma importância tecnológica, porque isso resulta em um menor ciclo de processamento, aumentando a taxa de produção¹⁵.

Para os nanocompósitos com GO os valores de Tc aumentaram em até 3°C em relação ao polímero homogêneo (PEGO5 e PEGO6). Já para os RED todos os valores aumentaram na faixa de 3-4°C. Este aumento nos valores de Tc com os dois grafites não é surpreendente, pois, os grafites são bons agentes nucleantes que ajudam na cristalização do polímero, porém este efeito não é muito comum quando se usa polietileno. Estudos anteriores usando outro tipo de grafite não mostraram diferenças nesta temperatura com respeito ao polímero homogêneo.¹² E o fato do RED ter ficado 1°C maior pode ser pelo fato dele possuir cristais menores que o GO verificado por DRX e MET. Assim com menores cristais, cresce a área superficial aumentando a eficácia do agente nucleante.

Os valores de Tm não apresentaram uma variação significativa. O percentual de cristalinidade (Xc) variou muito de acordo com o grafite e de acordo com as quantidades de

massa dos grafites. Com exceção de 3 nanocompósitos todos os outros obtiveram um valor de X_c maior que o polímero homogêneo, e é isso que se espera, pois os grafites tem poder de nucleação facilitando nesse aspecto. Esta variação não seguiu um padrão por isso cada valor de X_c deve ser observado separadamente.

4.7.4 DRX dos nanocompósitos

Os difratogramas de DRX do polímero homogêneo e dos nanocompósitos com GO são mostrados na Figura 46. Foram escolhidos os DRX dos nanocompósitos com GO pelo fato dele ser a maior carga em diâmetro, assim podendo interferir melhor na estrutura cristalina.

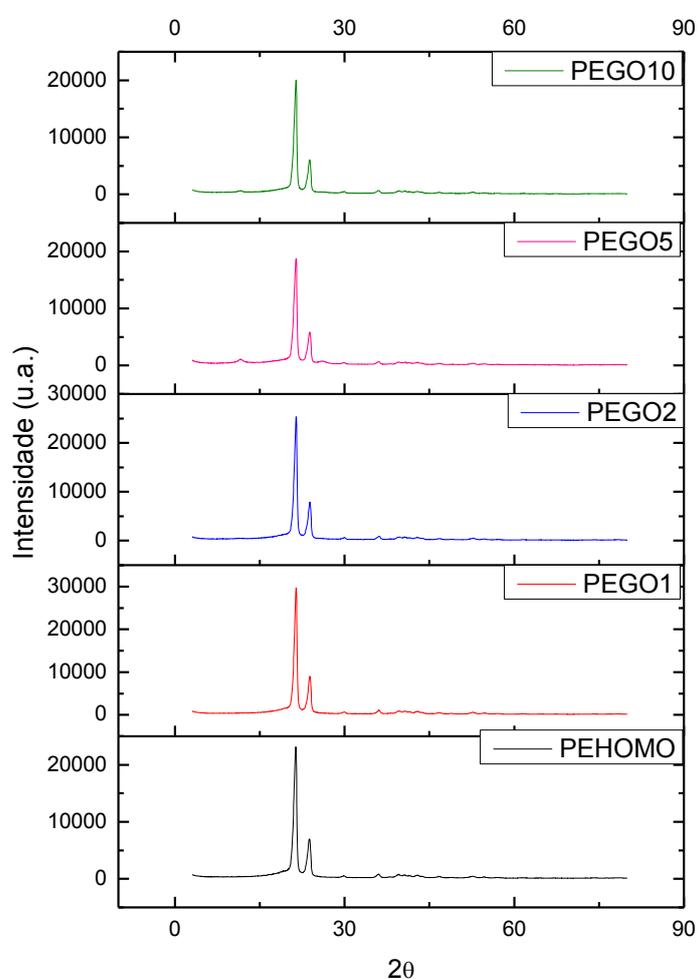


Figura 46. Difratogramas de DRX do polímero homogêneo e dos nanocompósitos com GO.

No difratograma do polietileno homogêneo observa-se os picos referentes aos 2 planos de difração característicos (110) e (200). Os picos para os nanocompósitos não mudam aparentemente em relação ao homogêneo. A única diferença é o aparecimento de um pico a 14° nos nanocompósitos PEGO5 e PEGO10. Este pico está relacionado ao óxido de grafite (GO) utilizado nas polimerizações, e somente aparece nestas duas amostras que possuem maior percentual de carga que são 9,5 e 17,4%, respectivamente.

Na Tabela 18 podem ser observados os valores do ângulo 2θ , d , C e β dos nanocompósitos com GO.

Tabela 18. Valores retirados dos espectros de DRX para os dois planos (110) e (200) dos nanocompósitos.

Nanocompósito	Plano	2θ	d (nm)	C (nm)	β
PEHOMO	(110)	21,27	0,417	15,6	0,009058
	(200)	23,71	0,375	14,5	0,009791
PEGO1	(110)	21,34	0,416	16,5	0,008570
	(200)	23,79	0,374	16,5	0,008604
PEGO2	(110)	21,35	0,416	16,1	0,008744
	(200)	23,79	0,374	15,6	0,009076
PEGO5	(110)	21,31	0,417	15,3	0,009215
	(200)	23,73	0,374	15,3	0,009285
PEGO10	(110)	21,30	0,417	16,2	0,008727
	(200)	23,75	0,374	16,1	0,008814

Como pode observado, não há uma diferença muito acentuada entre os dados de DRX do polietileno puro para os nanocompósitos em relação aos planos (110) e (200). Isso indica que o GO em diferentes proporções mássicas não influenciam a organização das cadeias poliméricas por esse plano.

O aumento do percentual de GO também não aumenta a desordem das cadeias, pois a largura na meia altura também fica na mesma proporção (β). Essa desordem padrão nas

cadeias está relacionada com a cristalinidade das amostras. Sabe-se que quanto mais largo o pico de difração menos cristalina é a amostra.

4.7.5 DMA dos Nanocompósitos

A análise dinâmico-mecânica fornece informações sobre o comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: contribuição elástica e a viscosa. Os parâmetros dinâmico-mecânico são: módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos materiais poliméricos^{5,62}.

4.7.5.1 Módulo de Armazenamento (E')

Esses processos de relaxação correspondem a transições em que ocorre um rearranjo molecular na cadeia polimérica. Normalmente o polietileno apresenta três transições principais. Estas transições são chamadas de α , β e γ em ordem de diminuição da temperatura. A relaxação γ geralmente ocorre entre -110 e -150°C . Essa relaxação corresponde à transição vítrea e está relacionada com movimentos de segmentos de cadeia na fase amorfa da matriz polimérica. A relaxação β é vista apenas no polietileno de baixa densidade (PEBD) por volta de 0°C e se refere à relaxação dos segmentos da cadeia e ramificações na fase amorfa, que têm a movimentação limitada por efeitos estéricos. Entretanto o PEAD não apresenta este pico porque não há ramificações na sua cadeia polimérica. A última relaxação, α , mostra um pico entre 50 e 120°C e está associada com o movimento dos segmentos da cadeia que estão limitados pela vizinhança cristalina^{5,63}.

Na Figura 47 pode-se observar a variação no módulo de armazenamento (E') com a temperatura do polímero homogêneo e dos nanocompósitos com os grafites GO e RED.

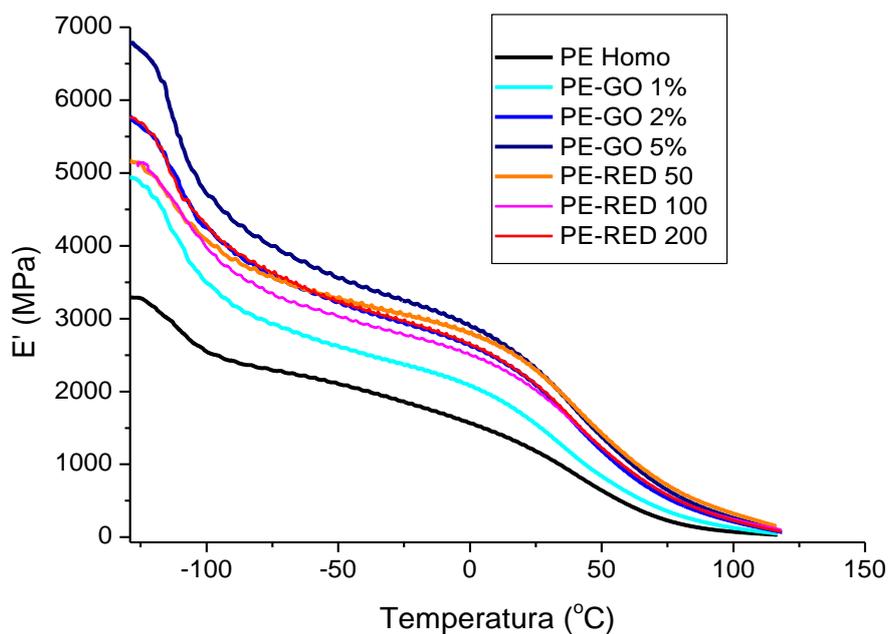


Figura 47. Variação no módulo de armazenamento (E') com a temperatura do polímero homogêneo e dos nanocompósitos com os grafites GO e RED.

Os valores dos módulos de armazenamento (E') nas temperaturas de -130 e 25°C podem ser observadas na Tabela 19, bem como os percentuais de grafites que as amostras obtiveram (R e T).

Tabela 19. Valores de módulos de armazenamento (E') nas temperaturas de -130°C e 25°C para os nanocompósitos com GO e RED.

Nanocompósitos	% de grafite R	% de grafite T	$E'_{-130^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{25^{\circ}\text{C}}$ (MPa)
PEHOMO	0	0	3320	1178
PEGO1	1,1	1,3	5105	1553
PEGO2	2,5	1,8	5810	2082
PEGO5	9,5	2,7	6815	2313
PERED200	2,2	1,3	5817	2097
PERED50	3,3	2,6	5193	2288
PERED100	3,7	4,4	5144	2024

Observando a Figura 47 e seus valores na Tabela 19 pode-se apontar algumas afirmações sobre o módulo de armazenamento (E'). A primeira é que todos os nanocompósitos obtiveram valores E' maiores que o polímero homogêneo, isto é esperado quando se acrescenta grafite na matriz do polímero com uma boa dispersão⁵.

A segunda é referente aos nanocompósitos com GO cujo módulo aumentou com o aumento do teor da carga, mostrando o reforço que o GO confere ao material. Com respeito aos nanocompósitos com RED, estes não apresentaram muita diferença no teor de nanocarga, e isto se reflete nos módulos que não apresentam diferenças muito significativas. De qualquer forma existe um leve decréscimo do módulo com o aumento do teor de RED, o que poderia indicar uma dispersão não tão boa, para maiores concentrações, como apresentada pelo GO. Isto pode estar relacionado a natureza do grafite (GO e RED). Foi observado por MET e DRX que o GO é maior que o RED, e com maior espaçamento entre as lâminas, portanto com mais espaço para o polímero penetrar, assim, é justificável que possa dispersar-se mais na matriz polimérica e por consequência possua maiores valores de E' .

4.7.5.2 Módulo de Perda (E'') e Amortecimento Mecânico ($\text{Tan } \delta$) dos nanocompósitos

Na Figura 48 podem ser observados os gráficos de módulo de perda (E'') e amortecimento mecânico ($\text{Tan } \delta$) dos nanocompósitos com GO.

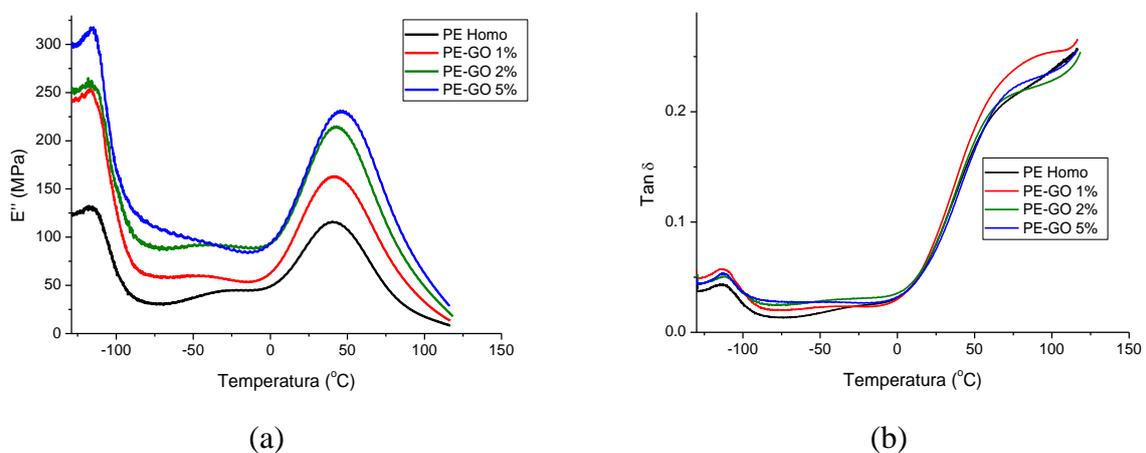


Figura 48. Gráficos de módulo de perda (E'') (a) e amortecimento mecânico ($\text{Tan } \delta$) (b) dos nanocompósitos com GO.

A curva da Figura 48 (a) mostra as duas transições que o polietileno de alta densidade apresenta, transição γ e transição α . Todos os valores de E'' foram maiores para os nanocompósitos do que para o polímero homogêneo. O valor de módulo de perda maior nos nanocompósitos (nas duas transições) indica uma restrição na mobilidade da cadeia polimérica^{5,60}, como consequência da adição de grafite na matriz polimérica. Este aumento de E'' aumenta a rigidez, pois, restringe os movimentos das cadeias. Outra observação relevante é o aumento de E'' conforme o aumento do teor de GO. Com isso é natural que os movimentos ficassem cada vez mais limitados.

O amortecimento mecânico fornece a razão entre o módulo de perda (contribuição viscosa) e o módulo de armazenamento (contribuição elástica)⁵. Os materiais com alto amortecimento são capazes de dissipar mais energia do que aquela usada para provocar a deformação. Na Tabela 20 pode se observar a variação da temperatura de transição vítrea e os valores de $\text{Tan } \delta$ dos nanocompósitos com GO.

Tabela 20. Variação da temperatura de transição vítrea e os valores de $\text{Tan } \delta$ dos nanocompósitos com GO.

Nanocompósito	T_g (°C)	$\text{Tan } \delta$ (-112°C)
PEHOMO	-113,2	0,0431
PEGO1	-111,1	0,0569
PEGO2	-111,6	0,0530
PEGO5	-111,2	0,0506

A temperatura de transição vítrea foi calculada a partir da curva $\text{tan } \delta$ Figura 48 (b). Como pode ser visto na Tabela 18, houve um leve aumento no valor da T_g dos nanocompósitos de 2°C. O deslocamento do pico da T_g para valores maiores indica mobilidade restrita das cadeias da matriz polimérica^{5,64}. Esta é outra indicação do efeito de reforço que o GO fornece ao polietileno.

Os nanocompósitos mostraram valores de $\text{tan } \delta$ praticamente iguais ao do polietileno puro na temperatura de transição vítrea (transição γ), isto significa que os nanocompósitos dissipam a mesma energia do que o polímero puro, assim, nessa temperatura (-112°C) não se observa o efeito da introdução da carga no valor de $\text{Tan } \delta$, só se observa o efeito da carga no aumento da T_g como foi visto anteriormente.

No entanto, mesmo parecido com o polímero homogêneo os valores de $\tan \delta$ foram baixos, e isso é atribuído às boas interações entre carga e polímero.^{5,65}

Na Figura 49 podem ser observados os gráficos de módulo de perda (E'') e amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos nanocompósitos com RED.

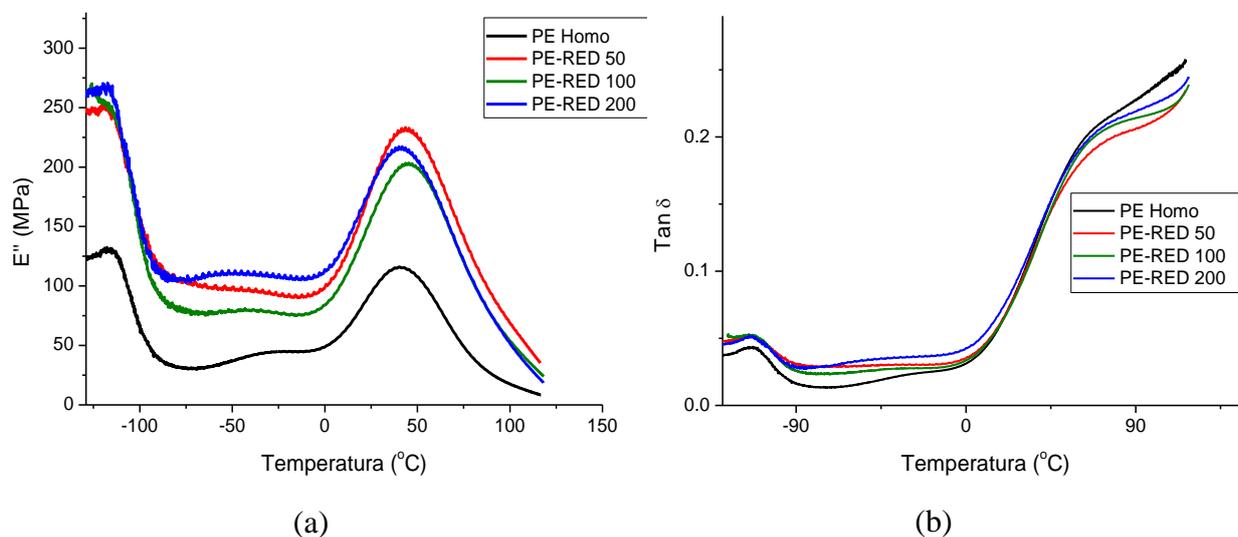


Figura 49. Gráficos de módulo de perda (E'') (a) e amortecimento mecânico ($\tan \delta$) (b) dos nanocompósitos com RED.

A curva da Figura 49 (a) mostra novamente as duas transições que o polietileno de alta densidade apresenta, (γ e α). Todos os valores de E'' foram maiores para os nanocompósitos quando comparados com o valor do polímero homogêneo, o mesmo comportamento, foi observado para o GO como discutido anteriormente. Assim mostrando que esses nanocompósitos com RED possuem restrições na mobilidade da cadeia polimérica devido ao acréscimo do RED.

O amortecimento mecânico ($\tan \delta$) e a variação da temperatura de transição vítrea relativos à Figura 49 (b) são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21. Variação da temperatura de transição vítrea e os valores de Tan δ dos nanocompósitos com RED.

Nanocompósito	T_g (°C)	Tan δ (-112°C)
PEHOMO	-113,2	0,0431
PERED50	-112,6	0,0511
PERED100	-111,5	0,0518
PERED200	-111,5	0,0502

Os valores de T_g e Tan δ dos nanocompósitos com RED mantiveram os mesmos padrões de quando usado GO. Aumento da T_g de 1 a 2°C, mostrou mobilidade restrita das cadeias da matriz polimérica e valores de tan δ praticamente iguais ao do polietileno puro na temperatura de transição vítrea (transição γ), indicaram que os nanocompósitos dissipam a mesma energia do que o polímero puro na temperatura (-112°C).

A diferença do uso de RED para GO aparece nos valores de Tan δ nas temperaturas acima de 50°C, onde os valores dos nanocompósitos são menores que do polímero puro. Assim esses dois fatores (T_g e Tan δ) nessas temperaturas confirmam a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas e o aumento da interação entre os grafites e os polímeros.

4.7.6 GPC dos Nanocompósitos

Na Tabela 22 são mostrados os valores de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão (M_w/M_n) do polietileno puro e dos nanocompósitos polimerizados com GO.

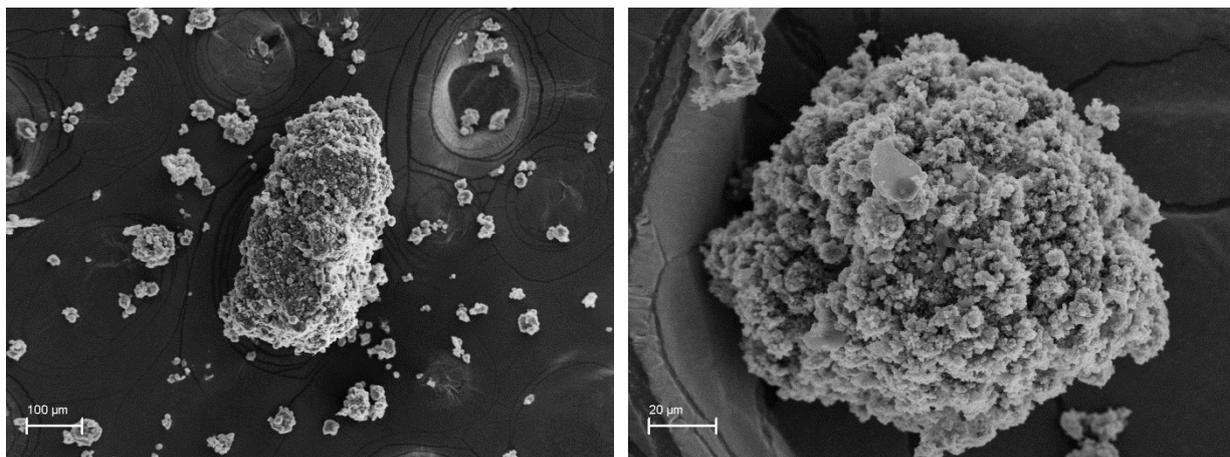
Tabela 22. Valores de Mn, Mw e Mw/Mn do polietileno puro e dos nanocompósitos polimerizados com GO.

Nanocompósito	Mw	Mn	Mw/Mn
PEHOMO	27618	9219	3,0
PEGO1	49995	24655	2,0
PEGO2	33834	12135	2,8
PEGO5	50574	21206	2,4
PEGO10	49491	19225	2,6

As amostras de nanocompósitos foram extraídas em um aparelho de Soxhlet usando decalina como solvente e re-precipitadas com etanol, para eliminar a carga e poderem ser analisadas no GPC. Todos os pesos moleculares dos nanocompósitos foram maiores (quase o dobro) que o peso molecular do polietileno sem carga. Isto é um indicativo que o catalisador ficou imobilizado sobre o grafite. As polidispersões se mantiveram perto de 2 o que é típico de um catalisador com um único sitio ativo, como são os catalisadores metalocênicos.

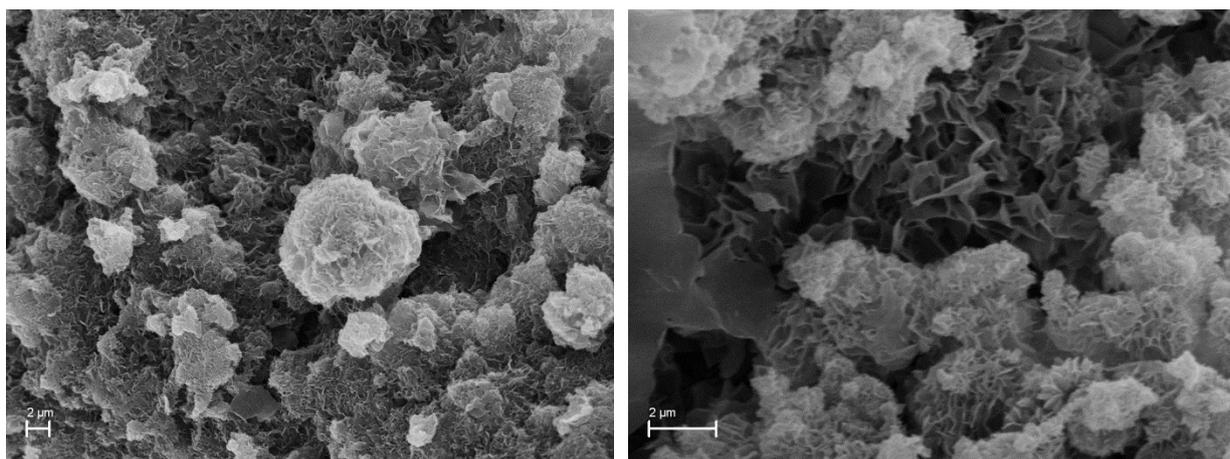
4.7.7 MEV dos Nanocompósitos

Para verificar a morfologia dos polímeros foram obtidas imagens de MEV dos nanocompósitos PEGO2 (1,8%) e PERED200 (1,3%). Na Figura 50 podem ser observadas as imagens do nanocompósito PEGO2.



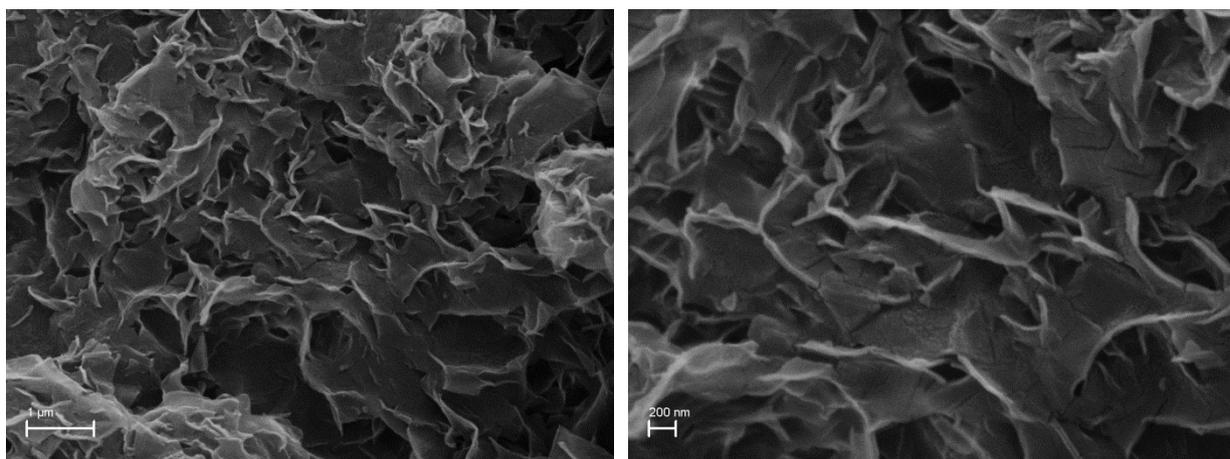
(a)

(b)



(c)

(d)

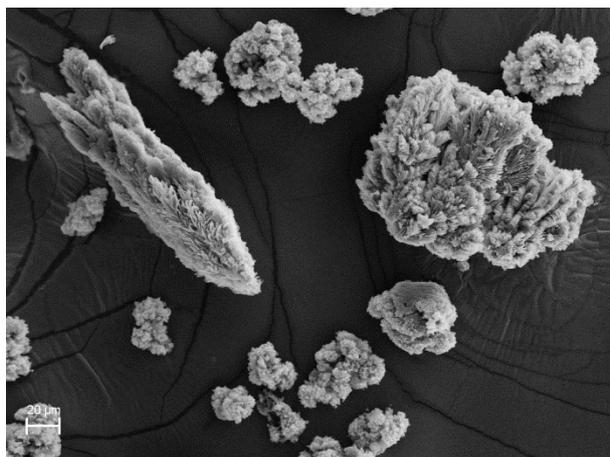


(e)

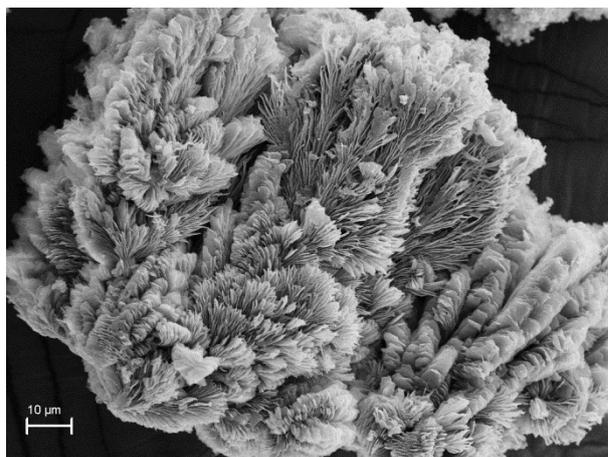
(f)

Figura 50. Imagens de MEV do nanocompósito PEGO2 (1,8% de GO/PE).

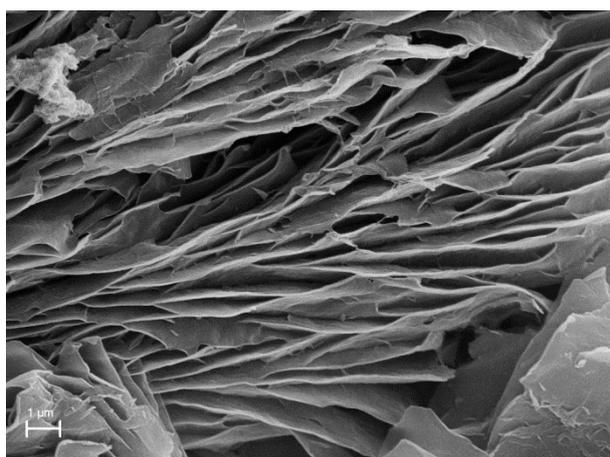
Na Figura 51 podem ser observadas imagens de MEV do nanocompósito PERED200.



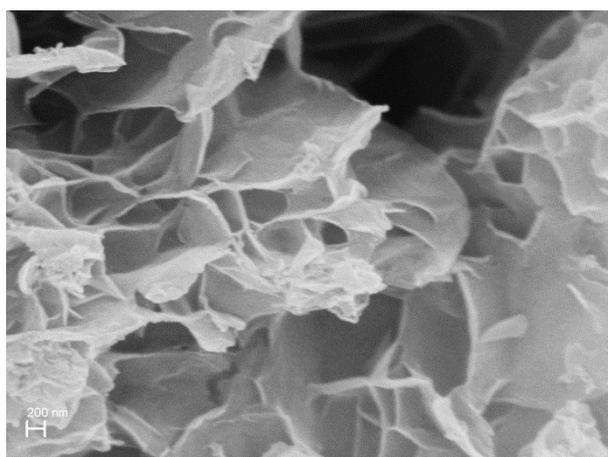
(a)



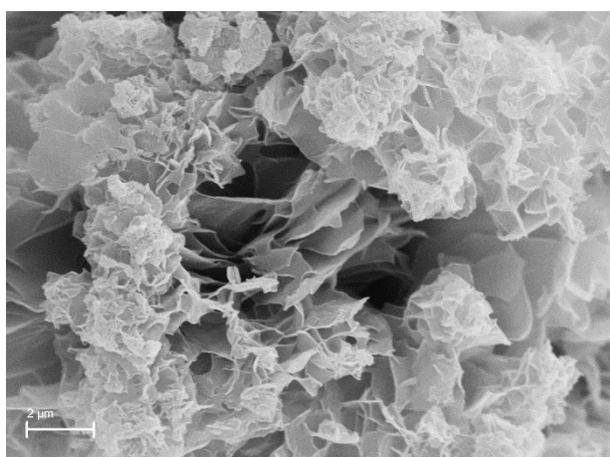
(b)



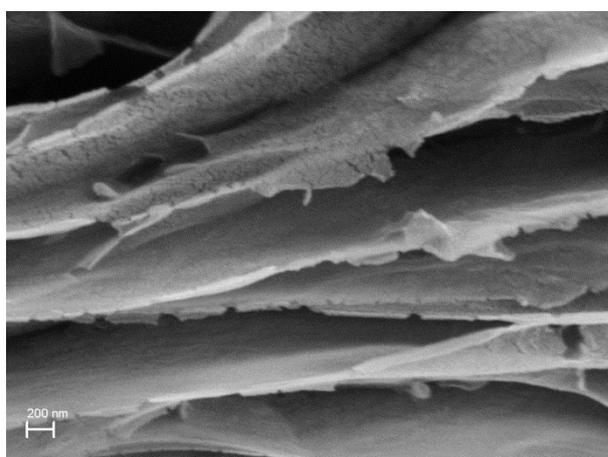
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 51. Imagens de MEV do nanocompósito PERED200 (1,3% de RED/PE).

Pode-se observar que ambos nanocompósitos são formados por pequenas esferas. Essas esferas são padrão para as outras polimerizações também. Essa morfologia é positiva para a síntese, pois assim é mais fácil a polimerização evitando o entupimento (fouling) do reator.

Comparando as imagens da Figura 50 e 51 observa-se que as morfologias internas das esferas são diferentes entre os nanocompósitos GO e RED, apesar de que nos dois observa-se que o polímero cresceu com a morfologia dos grafites (estrutura com lâminas).

Com o GO o polímero cresceu recobrando as lâminas com uma desordem maior, sem nenhum tipo de orientação. Já para o RED o polímero cresceu em suas lâminas mais ordenadas e com alguns lugares orientados, o que pode ser melhor para as propriedades elétricas.

4.7.8 MET dos Nanocompósitos

Imagens de MET foram tiradas para observar melhor a dispersão dos grafites nos polímeros. Na Figura 52 pode-se observar imagens de MET dos nanocompósitos PEGO2 e PERED200.

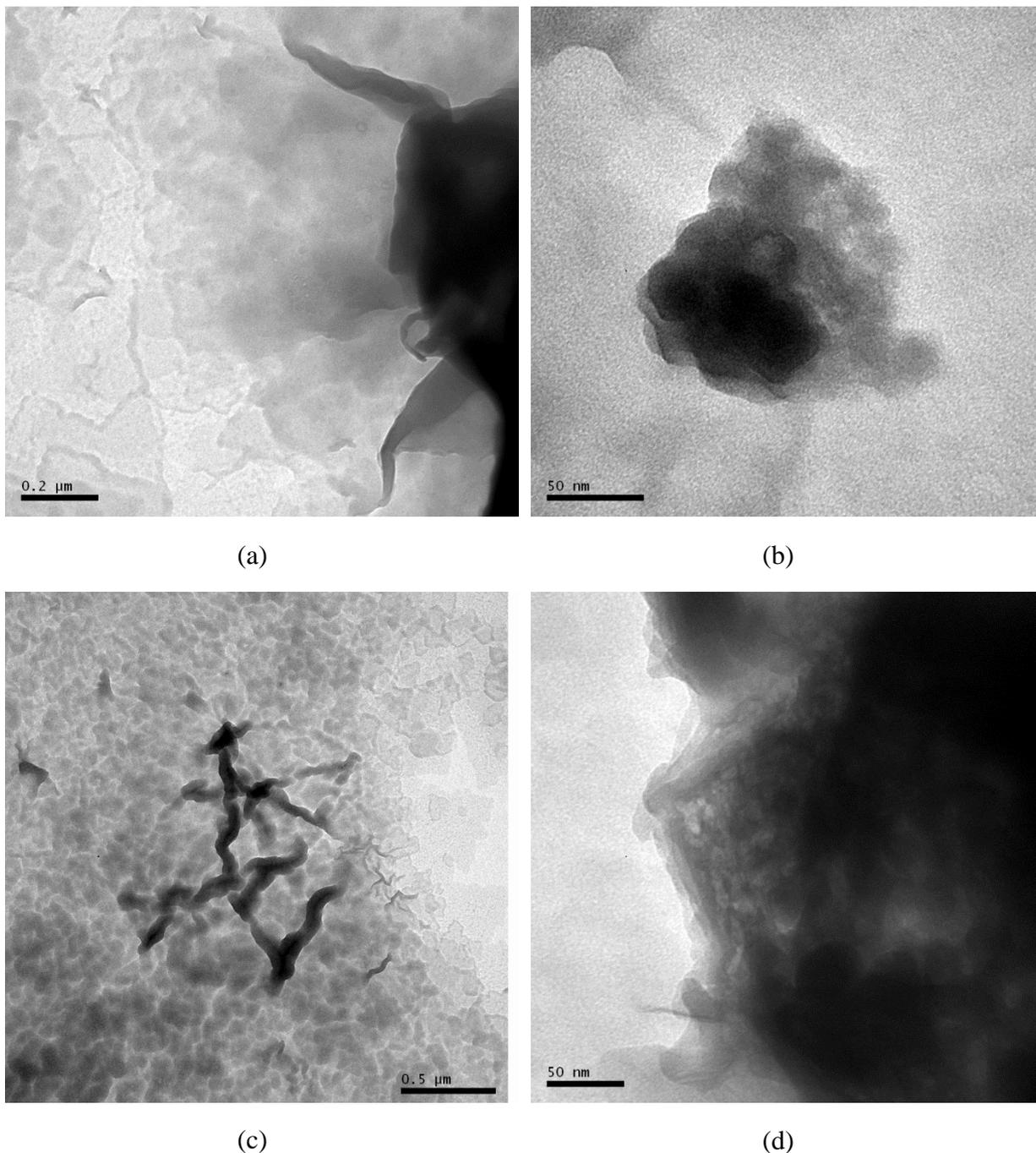


Figura 52. Imagens de MET dos nanocompósitos PEGO2 (a) e (b), PERED200 (c) e (d).

Não se pode apontar diferenças entre os dois nanocompósitos nas imagens de MET. Ambas tem regiões mais transparentes, o que parece ser somente polímero (a) e (c), e também aparecem regiões com várias camadas, vários planos (b) e (d) que ficam mais claros ou escuro dependendo do foco e do trajeto do feixe de elétrons no microscópio de transmissão.

Não aparecem aglomerados de grafite em nenhuma das micrografias com o que pode se concluir que os grafites parecem estar bem dispersos.

4.7.9 EIE dos nanocompósitos

As medidas de condutividade a partir da impedância eletroquímica podem ser vistas na Tabela 23. (Anexo 1)

Tabela 23. Medidas de condutividade dos nanocompósitos a partir de impedância eletroquímica.

Nanocompósito	% grafite (TGA) T	Condutividade (S.cm ⁻¹)
PEHOMO	0	1,4 x 10 ⁻¹³
PEGO1	1,3	ND ^a
PEGO2	1,8	ND
PEGO3	3,5	ND
PEGO5	2,7	1,53 x 10 ⁻¹²
PEGO10	17,4	
PERED50	2,6	3,18 x 10 ⁻¹⁰
PERED100	4,4	1.59 x 10 ⁻⁸
PERED200	1,3	8.51 x 10 ⁻⁸
PERED300	1,4	1,1 x 10 ⁻⁵
PERED400	2,9	1,5 x 10 ⁻⁶

^aNão detectado.

Pode-se verificar que quando foi usado GO para as polimerizações, o valor da condutividade apenas mudou quando foi utilizado a massa de 500 mg de GO no polímero, correspondente a um teor de grafite de 2,7 ou 9,5%, dependendo a técnica de cálculo, já que esta amostra se mostrou heterogênea.

Já para os nanocompósitos com RED, o comportamento da carga é totalmente diferente ao do GO. Observa-se um aumento grande no valor condutividade, mesmo quando se utilizou a menor massa do nanocarga RED, que foi de 50 mg correspondente a um teor de 2,6% de RED/PE. A condutividade aumentou com o aumento do percentual de RED adicionado.

Assim, quando usado RED, devido a sua natureza mais condutora que o GO e o seu tamanho menor conseguiu formar uma rede de percolação permitindo que passasse a condutividade entre o nanocompósito. Esse aumento na condutividade fez com que o polietileno deixasse de ser isolante para ser considerado semicondutor.⁵ A condutividade maior conseguida neste estudo foi de $1,5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ para um teor de RED no polietileno de 1,4%. Este resultado é muito promissor pois em estudos anteriores¹², quando utilizou-se uma grafite expandida o valor obtido de condutividade elétrica foi de $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ quando se utilizou 12,2% de grafite no polietileno.

5 CONCLUSÃO

Testes foram feitos no grafite Flake para redução de tamanho (empilhamento das nanolâminas) sem a perda das propriedades. Foram testados dois métodos de oxidação (Staudenmaier e Hummers) e dois de redução (térmica e química). A metodologia de Staudenmaier se mostrou mais adequada, pois, os resultados de DRX apontaram que diminuiu o tamanho dos cristais e se conseguiu aumentar consideravelmente o espaçamento entre as nanolâminas. Por Raman observou-se que a estrutura sp^2 foi modificada devido a introdução de grupos funcionais durante a reação de oxidação. Diferentes tempos de reação de oxidação (24, 48, 72 e 96h) usando a metodologia de Staudenmaier foram avaliados. Verificou-se que o melhor tempo de oxidação é o de 24h, conforme os resultados de FT-IT que evidenciaram a presença dos grupos funcionais oxigenados, os dados de DRX que mostraram a diminuição no tamanho dos cristais e a espectroscopia de Raman que confirmou a perturbação na rede sp^2 devido à introdução dos grupos funcionais.

Com o processo de redução térmica foi possível retirar mais grupos funcionais e restaurar melhor a estrutura grafítica comparado com o método de redução química. Provou-se por DRX que o tamanho dos cristais diminuiu mais ainda e que o espaçamento característico do grafite foi recuperado. A partir disso a metodologia de redução térmica foi estudada. Estudou-se 3 processos e 3 temperaturas diferentes de redução. Os óxidos obtidos pelo método de Staudenmaier foram reduzidos em um cadinho aberto, em uma ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio e em uma ampola fechada com ar. As temperaturas foram de 600, 700 e 1000°C. Este estudo mostrou que o uso da ampola é indispensável. O DRX e o Raman confirmaram que com o cadinho aberto se perdia para o ambiente frações leves. Assim, a metodologia com a ampola fechada com ar foi escolhida como metodologia para preparo de óxidos reduzidos. A temperatura de redução escolhida foi de 1000°C, pois, novamente através de DRX, Raman, FT-IR e CHN foi evidenciado que as temperaturas de 600°C e 700°C não eram capazes de fazer uma boa redução dos óxidos.

Para a síntese dos nanocompósitos, os grafites escolhidos foram o óxido de grafite obtido pelo método de Staudenmaier com 24h de oxidação (GO) e o reduzido termicamente a 1000°C (RED). O processo de suporte do catalisador nas lâminas do GO e de RED mostrou-se eficiente, como foi provado por ICP-OES. A polimerização suportada *in situ* mostrou-se eficaz, obtendo-se um rendimento de nanocompósitos considerável, por consequência bons valores de atividade catalítica. Através do DSC observou-se um aumento da temperatura de

cristalização dos nanocompósitos com respeito ao polímero puro. Analisando o DMA observou-se um aumento da Tg e aumento no módulo de armazenamento e módulo de perda, comprovando que a introdução de nanolâminas de grafite restringe o movimento das moléculas do polímero, deixando-o mais rígido.

Através da técnica de GPC comprovou-se que os nanocompósitos possuem um maior peso molecular que o polietileno homogêneo. Imagens de MEV verificaram que os nanocompósitos apresentam uma morfologia de esferas, mas, que a morfologia é diferente quando se usa óxido ou óxido reduzido. Com o óxido, o polímero cresce sobre as lâmina desordenadamente sem nenhuma orientação, já quando usado o óxido reduzido o polímero cresce sobre as lâminas com uma certa ordem e orientação. A condutividade do polímero também foi afetada pelo grafite utilizado. Quando feito com óxido, a condutividade só começa a mudar quando se usa quantidades em massa muito grande. Já quando se usa óxido reduzido, todos os percentuais aumentaram sua condutividade e quando se aumenta a quantidade em massa de óxido reduzido aumenta por consequência a condutividade.

Este estudo conseguiu verificar através do uso de matéria-prima barata e simples e abundante (grafite) que é possível a obtenção de nanolâminas de grafite para uso em nanocompósitos poliméricos.

6 REFERÊNCIAS

1. http://www.mme.gov.br/portalmme/opencms/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT41_Perfil_da_Grafita.pdf. Acesso em: 16 Mar. 2013.
2. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A.; *Science*. **2004**, 306, 666-669.
3. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/. Acesso em: 04 jan. 2012.
4. Salavagione, H.J., Martinez, G., Ellis, G.; *Macromolecular Rapid Communications*. **2011**, 32, 1771-1789.
5. FIM, F.C., Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização *in situ*. **2012**. 90 f. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande Do Sul. 2012.
6. Hirata, M., Gotou, T., Horiuchi, S., Fujiwara, M., Ohba, M.; *Carbon*. **2004**, 42, 2929-2937.
7. Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., Cheng, H. M.; *Carbon*. **2009**, 47, 493-499.
8. Schniewpp, H. C., Li, J.L., McAllister, M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H., Prud'homme, R.K., Car, R., Saville, D.A., Aksay, I.A.; *J. Phys. Chem B*. **2006**, 110, 8535-8539.
9. Becerril, H.A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R.M., Bao, Z., Chen, Y. ; *ACS NANO*. **2008**, 2(3), 463-470.
10. Fim, F.C., Guterres, J.M., Basso, N.R.S., Galland, G.B.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 692-698.
11. Milani, M.A., Quijada, R., Basso, N.R.S., Graebin, A.P., Galland, G.B.; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. **2012**, 50, 3598-3605.
12. Fim, F.C., Basso, N.R.S., Graebin, A.P., Azambuja, D.S., Galland, G.B.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**, 128(5), 2630-2637.
13. Lee, J. H., Kuilla, T., Bhadrab, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S.; *Progress in Polymer Science*. **2010**, 35, 1350-1375.
14. George, J.J., Bhowmick, A.K.; *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 702.
15. Gopakumar, T.G., Pagé, D.J.Y.S.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 1162.

-
16. Pan, Y., Yu, Z., Ou, Y., Hu, G.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 1626.
 17. Araia, E.; *Planeta*. **2012**, *472*, 48-51.
 18. Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.N.; *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902.
 19. Lee, C., Wei, X., Kysar J.W., Hone, J.; *Science*. **2008**, *321*, 385.
 20. Chae, S.J., Günes, F., Kim, K.K., Pribat, D., Lee, Y.H.; *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2328.
 21. Sutter, P.W., Flege, J.I., Sutter, E.A.; *Nature Mater.* **2008**, *7*, 406.
 22. Kim, C.D., Min, B.K., Jung, W.S.; *Carbon*. **2009**, *47*, 1610.
 23. Li, N., Wang, Z., Zhao, K., Shi, Z., GuZ., Xu, S.; *Carbon*. **2010**, *48*, 255.
 24. Kim, H., Abdala, A.A., Macosko, C.W.; , *Macromolecules*. **2010**, *43*, 6515.
 25. Chen, G., Wu, C., Weng, W., Wu, D., Yan, W.; *Polymer*. **2003**, *44*, 1781.
 26. Debelak, B., Lafdi, K.; *Carbon*. **2007**, *45*, 1727.
 27. Yakovlev, A.V., Finaenov, A.I., Zabud'kov, S.L., Yakovleva, E.V.; *Russ. J. Appl. Chem.* **2006**, *79*, 1741.
 28. Li, J., Liu, Q., Da, H.; *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1832.
 29. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.
 30. Brodie, B.C.; *Philos. Trans. R. Soc. London*. **1859**, *149*, 249.
 31. Staudenmaier, B.; *Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481.
 32. Hofmann, U., König, E.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *234*, 311.
 33. Hummers, W.S., Offeman, R.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1898**, *80*, 1339.
 34. Poh, H.L., Sanek, F., Ambrosio, A.; *Nanoscale*. **2012**, *4*, 3515.
 35. Wang, G., Shen, X., Shen, B., Yao, J., Park, J.; *Carbon*. **2009**, *47*, 1359.
 36. Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Ruoff, R.S.; *Nature*. **2006**, *442*, 282.
 37. Si, Y., Samulski, E.T.; *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1679.
 38. Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Yoa, J.; *J. Phys. Chem. C*. **2008**, *112*, 8192.
 39. McAllister, M. J., Li, J., Adansom, D. H., Schniepp, H. C., et al. ; *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4396-4404.

-
40. Jung, I., Dikin, D. A., Piner, R. D., Ruoff, R. S.; *Nano Letters*. **2008**, 8 (12), 4283-4287.
 41. Pei, S., Cheng, H.; *Carbon*. **2012**, 50(9), 3210-3228.
 42. Machadoab, B.F., Serpha, P.; *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 54–75.
 43. Wang, Q., Zhou, Z., Song, L., Xu, H., Wang, L.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2004**, 42, 38.
 44. Hu, Z., Liu, C.; Zhang Hu & Chengbin Liu. *J Polym Res*. **2013**, 20, 39.
 45. Qaiss, A., Achaby, M., *Materials and Design*. **2012**, 44, 81-89.
 46. Huang, Y., Qin, Y., Zhou, Y., Niu, H., Yu, Z., Dong, Y.; *J. Chem. Mater.* **2010**, 22, 4096–4102.
 47. Stürzel, M., Mülhaupt, F.K.R.; *Macromolecules*. **2012**, 45, 6878–6887.
 48. Hu, Z., Liu, C.; *J. Polym. Res*. **2013**, 20, 39.
 49. Amarego, W., Perrin, D.; *Purification of Laboratory Chemicals*, **1997**, 4° ed.
 50. Lu, Y., Jiang, Y., Wei, W., Wu, H., Liu, M., Niu, L., Chen, W. ; *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 2929.
 51. Stankovich, S., Dikin, D.A., Ruoff, R.S.; *Carbon*. **2007**, 45, 1558–1565.
 52. Alaswkomo, J.B., Bragg, R,H; *Carbon*. **1990**, 6 (28), 897-906.
 53. Minick, J., Moet, A., Baer, E. **1995**, 36, 1923-1932.
 54. Qian, X., Gu, N., Cheng, Z., Yang, X., Wang, E., Dong, S.; *Electrochim. Acta*. **2001**, 46, 1829.
 55. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S.; *Polymer*. **2011**. 52 (1), 5-25.
 - 56 . Iwashita, N., Park, C.R., Fujimoto, H., Shiraishi, M., Inagaki, M. *Carbon*. **2004**. 42, 701-714.
 57. Ferrari, A.; *Solid State Communications*. **2007**, 143, 47-57.
 58. Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., Shen, Z.; *Nano Res*. **2008**, 1, 273.
 59. Malarda, L.M., Pimentaa, M.A., Dresselhaus, G., *M.S. Dresselhaus Physics Reports*. **2009**, 473(51), 87.
 60. Shin, Y., Jung, S., Jeon, Y., Baek, J.; *Carbon*. **2013**, 52, 493-498.
 61. Pluta, M., Alexandre, M., Blacher, S., Dubois, P., Jerome, R.; *Polymer*. **2001**, 42, 9293.
 62. Lozano, K., Barrera, E.V.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79, 125.

-
63. Yang, S., Taha-Tijerina, J., Serrato-Diaz, V., Hernandez, K., Lozano, K.; *Compos: Part B* **2007**, *38*, 228.
64. Jayanarayanan, K., Thomas, S., Joseph, K.; *Compos.: Part A*. **2008**, *39*, 164.
65. Kar, S., Maji, P.K., Bhowmick, A.K.; *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 64.
66. Stauffer, D., Aharony, A.; *Introduction to Percolation Theory*. Philadelphia: Taylor e Francis, **2003**.
67. Zallen, R.; *The Physics of Amorphous Solids*. New York: John Wiley, **1998**.

7 ANEXOS

7.1 ANEXO A: TEORIA DA PERCOLAÇÃO

O conceito da Teoria da Percolação proposto por Broadbent e Hammersly na década de 50 para estudar a passagem de um fluido em um meio desordenado, é utilizado para compreender os mecanismos de condução em compósitos poliméricos condutores⁶⁶. A Teoria da Percolação explica satisfatoriamente a mudança na condutividade elétrica de polímeros isolantes com a incorporação de cargas condutoras na matriz polimérica.

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

Limite de Percolação

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

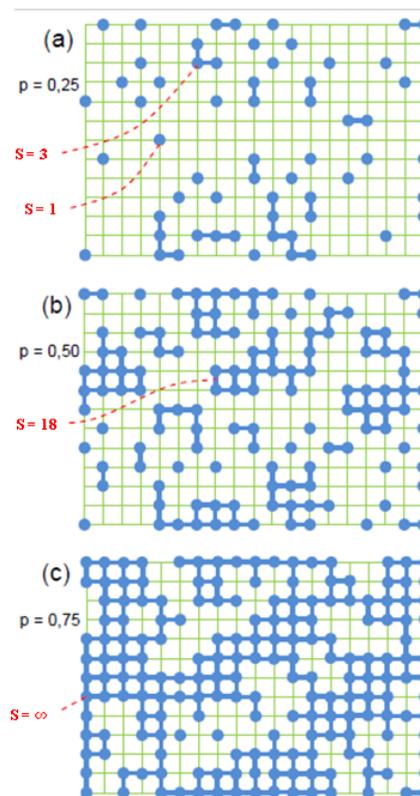


Figura A-1: Sistema de percolação com diferentes concentrações de carga: a) $p = 0,25$; b) $p = 0,50$ e c) $p = 0,75$.⁶⁷

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

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

Cálculo do limite crítico de percolação

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

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

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