

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

TATIANE JOTZ JACOB

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE
COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) REFORÇADOS
COM DIFERENTES ESTRUTURAS CARBONOSAS

CAXIAS DO SUL

2020

TATIANE JOTZ JACOB

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE
COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) REFORÇADOS
COM DIFERENTES ESTRUTURAS CARBONOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado como requisito para obtenção
da aprovação da disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso II de Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto.

Coordenação: Prof^a. Dr^a Janete Eunice
Zorzi.

CAXIAS DO SUL

2020

TATIANE JOTZ JACOB

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE
COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) REFORÇADOS
COM DIFERENTES ESTRUTURAS CARBONOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado como requisito para obtenção
da aprovação da disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso II de Engenharia
Química.

Aprovado em 01 de dezembro de 2020.

Orientador:

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Me. Tomás Augusto Polidoro
Universidade de Caxias do Sul – UCS

RESUMO

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos tem sido o foco de pesquisas e tem apresentado um crescente interesse no meio industrial. A incorporação de estruturas carbonosas à matriz polimérica oferece a oportunidade de melhora das propriedades mecânicas e térmicas de polímeros. Neste trabalho foram preparados nanocompósitos poliméricos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com grafite(G) e reforçados óxido de grafeno (GO). O GO foi obtido a partir do grafite comercial pelo método de micro esfoliação química para posterior incorporação à matriz polimérica. As concentrações de G e GO adicionadas ao polímero foram de 0,25, 0,50 e 1,0 % (m/m). O processamento dos nanocompósitos PEAD/G e PEAD/GO ocorreu em misturador termocinético, seguido de moldagem por compressão. A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, a estabilidade térmica por análise termogravimétrica e as propriedades mecânicas por meio dos ensaios de resistência à flexão e resistência ao impacto. Por meio das análises morfológicas foi verificada a boa dispersão das cargas na matriz de PEAD proporcionada pelo método de mistura utilizado, e também foi verificada a fraca adesão das cargas junto à matriz polimérica. As propriedades mecânicas de flexão dos nanocompósitos foram semelhantes ao do PEAD. Por outro lado, de maneira geral, os nanocompósitos reforçados com GO tendem a apresentar maior resistência à flexão e módulo de flexão que os reforçados com G, com o aumento dos teores de carga no polímero. A amostra com adição de 0,5 % (m/m) de GO apresentou maior rigidez quando comparada a todas as amostras avaliadas. Os termogramas dos nanocompósitos e do PEAD apresentaram comportamento semelhante e a estabilidade térmica do polímero não foi influenciada pela adição das cargas. Os teores de cinzas obtidos a 800 °C evidenciam certa homogeneidade entre as amostras de iguais teores de carga. De modo geral pode-se concluir que, dentre as estruturas carbonosas estudadas, o GO apresentou melhor desempenho nas propriedades mecânicas avaliadas em relação ao G.

Palavras-chave: nanocompósitos poliméricos, polietileno de alta densidade, óxido de grafeno, grafite, propriedades.

ABSTRACT

The development of polymeric nanocomposites has been the focus of research and has shown increasing interest in the industrial environment. The incorporation of carbonaceous structures in the polymeric matrix offers the opportunity to improve the mechanical and thermal properties of polymers. In this work, polymeric nanocomposites of high density polyethylene (HDPE) were reinforced with graphite (G) and reinforced graphene oxide (GO). GO was obtained from commercial graphite by the method of chemical micro exfoliation for later incorporation into the polymeric matrix. The concentrations of G and GO added to the polymer were 0.25, 0.50 and 1.0 % (w/w). The processing of the HDPE/G and HDPE/GO nanocomposites took place in a thermokinetic mixer, followed by compression molding. The morphology was evaluated by scanning electron microscopy, the thermal stability by thermogravimetric analysis and the mechanical properties through the flexural strength and impact resistance tests. Through the morphological analysis, the good dispersion of the charges in the HDPE matrix provided by the mixing method used was verified, and the weak adhesion of the charges near the polymer matrix was also verified. The flexural mechanical properties of the nanocomposites were similar to that of HDPE. On the other hand, in general, nanocomposites reinforced with GO tend to present greater resistance to flexion and flexural modulus than those reinforced with G, with an increase in the load levels in the polymer. The sample with the addition of 0.5 % (m/m) of GO showed greater rigidity when compared to all evaluated samples. The nanograms and HDPE thermograms showed similar behavior and the thermal stability of the polymer was not influenced by the addition of the charges. The ash contents obtained at 800 °C show a certain homogeneity among samples of equal load levels. In general, it can be concluded that, among the carbonaceous structures studied, GO showed better performance in the mechanical properties evaluated in relation to G.

Keywords: polymeric nanocomposites, high density polyethylene, graphene oxide, graphite, properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicação dos nanomateriais em setores da economia mundial	13
Figura 2- Estruturas de alótropos do carbono	15
Figura 3 - Estrutura química do grafite	16
Figura 4 - Estrutura do óxido de grafeno proposta por Lerf e Klinowski	18
Figura 5 - Processo de obtenção do óxido de grafeno pelo método de	20
Figura 6 - Reação de polimerização do polietileno.....	21
Figura 7 - Ilustração de como o número de partículas aumenta e a distância entre as partículas diminui à medida que o tamanho das partículas diminui	24
Figura 8 - Diferentes tamanhos e formas de uma nanocarga	25
Figura 9 - Modelo de multicamadas para interface matriz/fase dispersa	26
Figura 10 - Estruturas que podem ser vistas em nanocompósitos.....	27
Figura 11 - Fluxograma de processo de obtenção dos nanocompósitos PEAD/G e PEAD/GO.....	34
Figura 12 - Micrografias de MEV-FEG das nanoplaquetas de GO: (a) com magnificação de 20.000x e (b) com magnificação de 50.000x.....	38
Figura 13 – Espectros do FTIR das amostras de grafite e óxido de grafeno	39
Figura 14 - Micrografia de MEV-FEG do PEAD com magnificação de 1.000x e micrografia mostrada em detalhe com magnificação de 5.000x.....	40
Figura 15 - Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos: (a) PEAD/0,25G, (b) PEAD/0,5G e (c) PEAD/1,0G com magnificação de 1.000x e micrografias mostradas em detalhe com magnificação de 5.000x	41
Figura 16 - Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos: (a) PEAD/0,25GO, (b) PEAD/0,5GO e (c) PEAD/1,0GO com magnificação de 1.000x e micrografias mostradas em detalhe com magnificação de 5.000x	43
Figura 17 - Resistência à flexão do PEAD e dos nanocompósitos.....	45
Figura 18 - Deformação sob flexão do PEAD e dos nanocompósitos.....	47
Figura 19 - Módulo de flexão do PEAD e dos nanocompósitos	48
Figura 20 - Resistência ao impacto do PEAD e dos nanocompósitos.....	49
Figura 21 - Curvas termogravimétricas do PEAD e das amostras de PEAD/G.....	51
Figura 22 - Curvas termogravimétricas do PEAD e das amostras de PEAD/GO	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do PEAD à temperatura ambiente	22
Tabela 2 - Porcentagens de aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos PEAD/TEGO em relação ao PEAD	29
Tabela 3 - Teores de grafite e de óxido de grafeno incorporados ao PEAD	33
Tabela 4 - Tipo e número de corpos de prova por ensaio mecânico.....	36
Tabela 5 - Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica: temperatura de 3 % de perda de massa (PD); temperatura de pico e teor de cinzas a 800 °C	53

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ClO ₂	Dióxido de cloro
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
G	Grafite
GO	Óxido de grafeno (do inglês: <i>graphene oxide</i>)
GPa	Gigapascal
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
J/m	Joule/metro
KClO ₃	Clorato de potássio
KMnO ₄	Permanganato de potássio
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (do inglês: <i>Scanning Electron Microscopy by Field Emission Gun</i>)
m/m	Fração mássica
MPa	Megapascal
nm	Nanometro
NaNO ₃	Nitrato de sódio
PEAD	Polietileno de alta densidade
rpm	rotações por minuto
STM	Microscópio de varredura por tunelamento (do inglês: <i>Scanning Tunneling Microscope</i>)
s	Segundo
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês: <i>Thermogravimetric analysis</i>)
USGS	<i>United States Geological Survey</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVO GERAL.....	11
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1	NANOTECNOLOGIA.....	12
2.2	GRAFITE	14
2.3	ÓXIDO DE GRAFENO	17
2.3.1	Síntese do óxido de grafeno pelo método de micro esfoliação química.....	19
2.4	POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)	20
2.5	COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS	23
2.6	NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE E ÓXIDO DE GRAFENO EM PEAD	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	MATERIAIS	32
3.2	MÉTODOS	32
3.2.1	Síntese do óxido de grafeno.....	32
3.2.2	Processamento dos nanocompósitos.....	33
3.2.3	Caracterização	35
3.2.3.1	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo.....	35
3.2.3.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	36
3.2.3.3	Ensaio mecânicos.....	36
3.2.3.4	Análise Termogravimétrica	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO	38
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	38
4.1.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	39
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	40
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura	40

4.2.2	Ensaio mecânico	45
4.2.3	Análise termogravimétrica.....	50
5	CONCLUSÕES	55
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia se refere ao estudo, controle e aplicações de dispositivos e materiais que apresentam uma ou mais de suas dimensões físicas na faixa de 1-100 nm. Materiais em escala nanométrica tem sido o foco das atividades de pesquisadores devido ao fato de apresentarem propriedades diferentes das que são observadas em escala macroscópica para os mesmos materiais. A partir dos estudos que são desenvolvidos nesta área é possível obter novos materiais e estruturas que apresentem características adequadas à utilização desejada. Com aplicações em diversas áreas, como medicina, eletrônica, física, química, biologia, ciência da computação e engenharia dos materiais, a nanotecnologia não transforma apenas produtos, mas também a indústria (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013; PISCOPO *et al.*, 2014).

O grafite é formado pelo empilhamento de camadas constituídas por átomos de carbono interligados entre si em estrutura hexagonal. Cada camada que constitui o grafite é uma lâmina de grafeno. A estrutura do grafite tem despertado interesse de pesquisadores para diversas aplicações devido às propriedades que este material apresenta em particular, como excelente condutividade térmica e elétrica, e resistência a altas temperaturas. Além disso o grafite pode ser utilizado para produzir grafeno e seus derivados como por exemplo o óxido de grafeno (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

O óxido de grafeno (GO, do inglês: *graphene oxide*) trata-se de um material planar contendo grupos oxigenados, como hidroxilas, carbonilas, carboxilas e grupos epóxi, que dão a sua estrutura hidrofiliçidade, dispersibilidade e compatibilidade com diferentes materiais (DRAYER, 2010). A síntese do GO a partir da grafite pode ser realizada usando diversas abordagens baseadas em diferentes oxidantes de clorato e permanganato. Entre elas, a técnica mais comumente usada para sintetizar GO é a de Hummers e Hoffman (JARA *et al.*, 2019; OLIVEIRA; POLETTTO; SEVERO, 2018).

A demanda por materiais compósitos que possam oferecer alto desempenho, atender requisitos específicos de projeto, que possuam diferentes funcionalidades e baixo custo tem sido crescente para atender os mais diversos setores da indústria (CHEN *et al.*, 2015). Devido aos benefícios, como boa resistência à tração, resistência à fadiga, melhor módulo elástico, compósitos poliméricos reforçados com cargas gráficas são um dos produtos mais populares do mercado global de compósitos. De acordo com a *Transparency Market Research*, o mercado global de compósitos

movimentou em torno de US\$ 47,3 bilhões em 2016, com expectativa de crescimento de US\$ 102 bilhões até 2025 (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2020). Neste contexto, o presente trabalho tem como proposta a incorporação de cargas gráficas na matriz de PEAD para obtenção de um material com melhores propriedades térmicas e mecânicas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da incorporação de grafite e óxido de grafeno nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de PEAD/grafite e PEAD/óxido de grafeno.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Incorporar os teores de 0,25, 0,5 e 1,0 % em massa de grafite e de óxido de grafeno no PEAD utilizando um misturador termocinético.

Verificar a morfologia e a dispersão do grafite e do óxido de grafeno na matriz de PEAD por meio de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

Comparar o comportamento mecânico dos compósitos PEAD/grafite e PEAD/óxido de grafeno avaliando propriedades de flexão e resistência ao impacto.

Investigar por análise termogravimétrica (TGA) se a incorporação de diferentes teores de grafite e óxido de grafeno influencia a estabilidade térmica da matriz de PEAD.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 NANOTECNOLOGIA

Nanotecnologia é a área do conhecimento que se dedica a caracterização, produção e ao estudo da aplicabilidade de materiais, estruturas, dispositivos em que pelo menos uma das dimensões está em escala nanométrica. Um nanometro correspondente a um bilionésimo de metro (10^{-9} m) e tem sido utilizado como base de medida para pesquisas da área devido as características particulares que os materiais apresentam nesta ordem de grandeza (PISCOPO *et al.*, 2014).

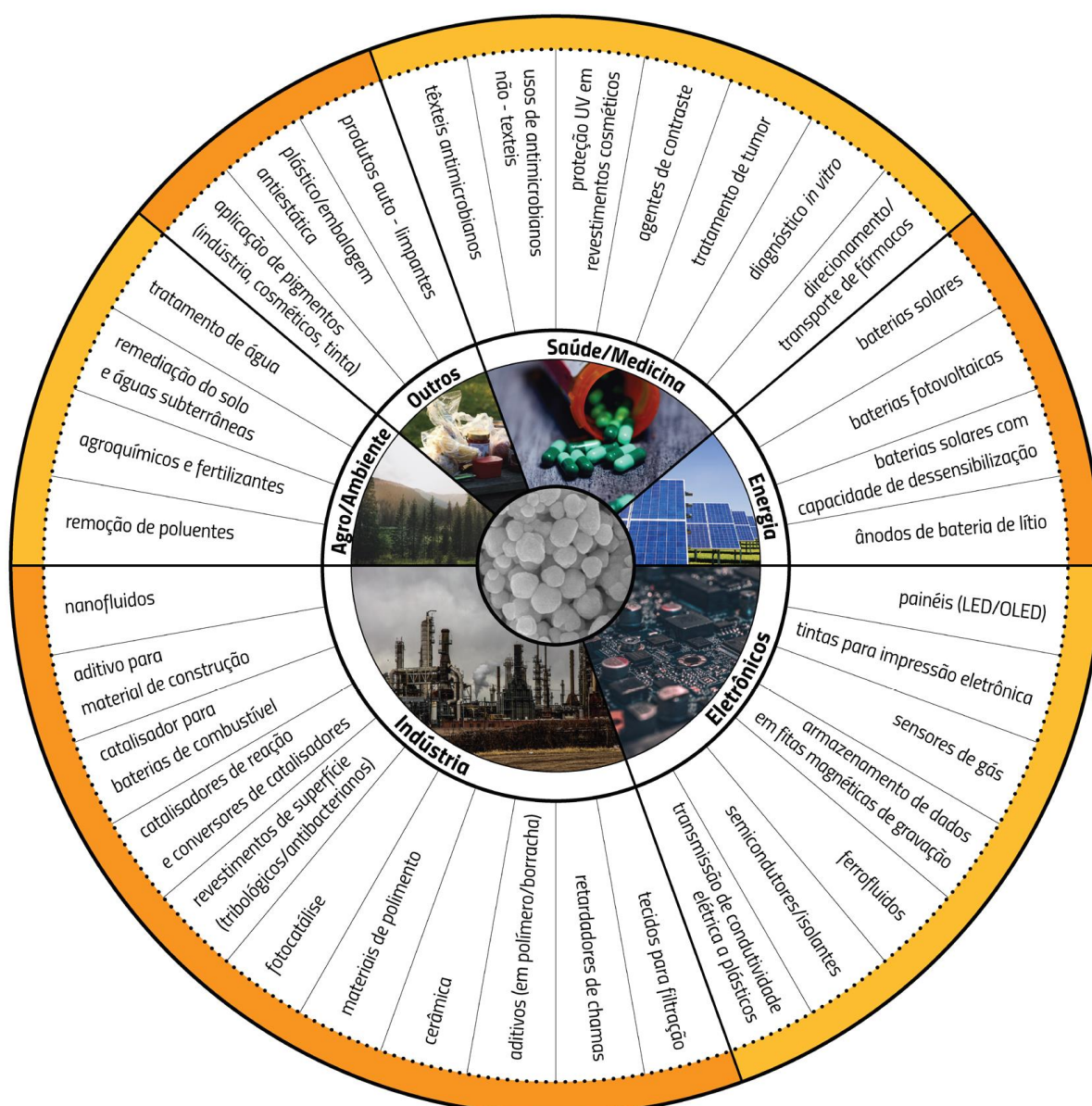
A nanotecnologia é uma área interdisciplinar constituída por um conjunto de técnicas baseada nos conhecimentos da física, química, biologia, ciência e engenharias. A nanociência e a nanotecnologia são uma combinação sinérgica de diferentes áreas do conhecimento, sustentada no fato de que as propriedades da matéria não dependem somente da sua estrutura e composição, mas também de seu formato e tamanho. Enquanto que a nanociência manipula e estuda os fenômenos dos materiais em escala nanométrica, a nanotecnologia utiliza-se das novas propriedades que surgem nesta escala para desenvolver produtos e dispositivos para diferentes tipos de aplicações tecnológicas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013; PISCOPO *et al.*, 2014).

O termo nanotecnologia foi introduzido no meio científico em 1959, no encontro anual da Sociedade Americana de Física, pelo físico norte americano Richard Feynman. Em sua palestra intitulada “*There’s a plenty of room at the bottom*” (Há muito espaço lá embaixo), Feynman sugeriu a possibilidade de manipular a matéria em escala atômica para criar novas estruturas. Na ocasião, o físico argumentou que perante as leis da física não havia impedimentos para tal possibilidade, que a manipulação de arranjos atômicos não somente seria possível como resultaria em infinitas possibilidades de aplicações em todas as áreas do conhecimento. No entanto, a seu ver, a principal barreira para a manipulação em dimensões nanométrica seria a impossibilidade de vê-la (SCHULZ, 2018).

De fato, os avanços na nanotecnologia se deram principalmente a partir da evolução dos microscópios atômicos. Criado no início da década de 80 o microscópio de varredura por tunelamento (STM, do inglês: *Scanning Tunneling Microscope*) foi o primeiro que permitiu que um único átomo fosse visualizado, comprovando ser

possível a manipulação de nanoestruturas. O controle do tamanho e a forma de materiais permite a geração de produtos com aplicações em potenciais em vários ramos da atividade humana: meio ambiente, saúde e medicina, construção civil, energia, cosméticos, têxtil são apenas alguns exemplos. Os nanoproductos estão inseridos em importantes setores da economia mundial, como mostra a Figura 1 (CNPM, 2019; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Figura 1 - Aplicação dos nanomateriais em setores da economia mundial



Fonte: CNPEM (2019).

Estima-se que a nanotecnologia esteja presente em produtos de mais de 12 mil empresas de 53 países, cujo faturamento global estimado para 2020 é da ordem de

pouco mais de US\$ 3 trilhões. De acordo com a estimativa da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), os insumos nanotecnológicos presentes no mercado mundial, considerando nanomateriais e nanodispositivos, foi avaliado em US\$ 7,24 bilhões em 2017 e estimado em US\$ 24,56 bilhões em 2025 (CNPEM, 2019).

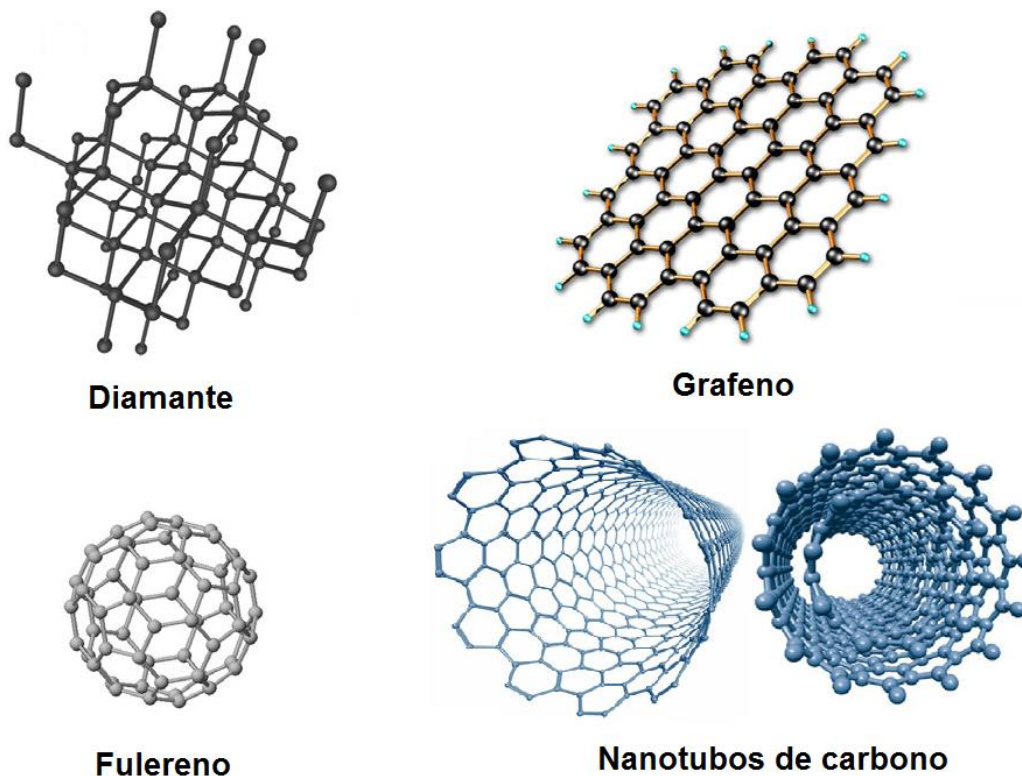
A descoberta das nanoespécies de carbono, como os fulerenos, nanotubos de carbono e o grafeno são de grande importância devido suas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas diferenciadas. Uma das aplicações em potencial para os nanotubos de carbono e para o grafeno está na área de materiais compósitos. A adição dessas nanoestruturas em polímero leva a materiais com melhores propriedades térmicas e aumento da resistência mecânica (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

2.2 GRAFITE

Devido a sua valência, os átomos de carbono são capazes de se unir para formar diferentes estruturas moleculares, essa propriedade é conhecida como alotropia. Dentre as muitas formas alotrópicas conhecidas do carbono incluem-se o diamante, o grafite, as formas de carbono amorfo e o grafeno. Outros materiais alótropos do carbono são provenientes do grafeno, como por exemplo, os fulerenos e os nanotubos de carbono (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Algumas estruturas de alótropos do carbono estão representadas na Figura 2. O diamante é constituído por átomos de carbono com hibridização sp^3 interligados covalentemente em um arranjo tetraédrico. Já o grafeno é um material bidimensional formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 interligados entre si de forma hexagonal. Os fulerenos são nanomoléculas de formato esférico constituídos por átomos de carbono de hibridização sp^2 . O C_{60} (*buckminsterfulereno*) é um exemplo clássico dessa classe de materiais. O nanotubos de carbonos são formados por uma ou mais folhas de grafeno enroladas, que dão origem a uma estrutura cilíndrica com diâmetro na faixa de nanômetros (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Figura 2- Estruturas de alótropos do carbono

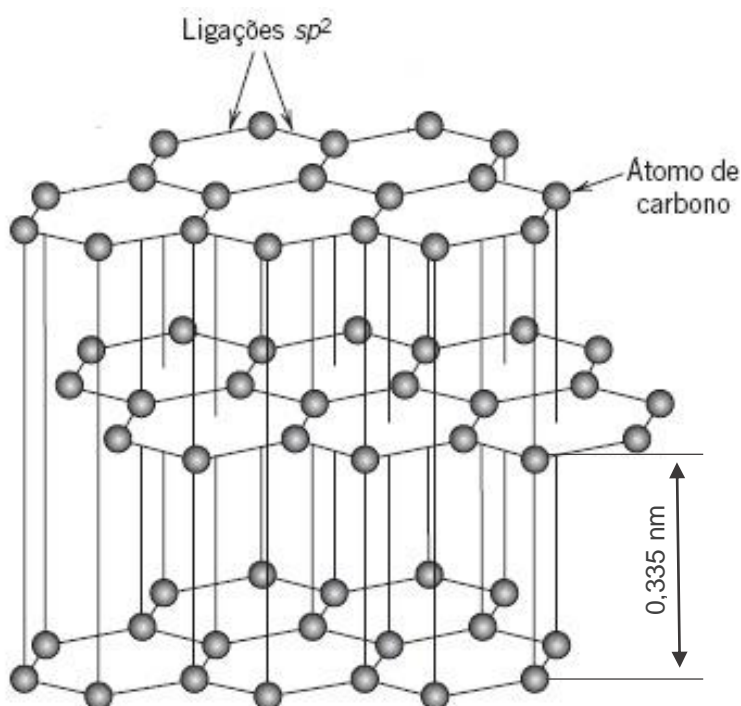


Fonte: Adaptado de Zarbin e Oliveira (2013).

O grafite é encontrado na natureza na forma de flocos, veios ou pós de diferentes granulometrias. Trata-se de um mineral não metálico e macio, que apresenta coloração cinza escuro (BELÉM, 2018). Sua estrutura, ilustrada na Figura 3, é composta por átomos de carbono com hibridização sp^2 , interligados por ligações covalentes de forma hexagonal, formando folhas bidimensionais semelhantes a uma colmeia. Sua estrutura tridimensional consiste no empilhamento dessas folhas bidimensionais, conhecidas como folhas de grafeno. Na estrutura que forma o grafite, o distanciamento entre as folhas é de 0,335 nm e estão interligadas por meio de forças de van der Waals (ZARBIN; ORTH, 2019).

É um material com excelentes propriedades lubrificantes, compressível, com inércia química e resistência à corrosão. Ainda apresenta estabilidade térmica a altas temperaturas e excelente condutividade térmica e elétrica (BELÉM, 2018). As fracas ligações entre as folhas, interações π - π resultantes da hibridização sp^2 , garantem as propriedades lubrificantes ao mineral, bem como a condutividade elétrica e térmica do mesmo (FIM, 2012).

Figura 3 - Estrutura química do grafite



Fonte: Adaptada de Callister Jr e Rethwisch (2018).

O grafite é um material anisotrópico. Suas propriedades como expansão térmica, compressibilidade, condutividade elétrica e térmica, variam conforme a direção dos planos que compõem sua estrutura cristalográfica (JARA *et al.*, 2019). Em termos de condutividade elétrica, é considerado um condutor no sentido paralelo ao plano e um semicondutor no sentido perpendicular ao plano (FIM, 2012).

As propriedades especiais do grafite o tornam um material com ampla aplicação industrial, no desenvolvimento de materiais compósitos para indústria aeroespacial e na produção de refratários utilizados nas indústrias do aço e do vidro. Além disso, é utilizado em eletrodos de baterias e células a combustível, como reforço em polímeros e cerâmicas, lonas de freio, lubrificantes, entre outras aplicações, correspondendo a um material de alta tecnologia (JARA *et al.*, 2019).

Estimadas pelo United States Geological Survey (USGS) (2020), as reservas mundiais de grafite somam o valor de 300 milhões de toneladas em 2019. Desse valor, a Turquia possui o maior percentual (30 %), seguido pela China (24,3 %) e Brasil (24,0 %). Embora a Turquia tenha o maior volume de reservas de grafite do planeta, a China é líder mundial em produção do minério. O relatório da USGS indica uma

produção mundial de grafite de 1,1 milhões de toneladas em 2019. A China foi responsável por 63,6 % dessa produção, seguida por Moçambique com 9,1 % e o Brasil com 8,7 %.

O mercado do grafite está passando por uma grande revolução impulsionada pelos avanços tecnológicos (JARA *et al.*, 2019). Seu consumo mundial tem aumentado constantemente entre 2013 e 2019. Ainda é interessante observar que no Brasil encontra-se uma das maiores reservas de grafite natural do mundo (USGS, 2020). Visto isso, o Brasil se torna um potencial fornecedor de grafite para atender a demanda proveniente dos avanços tecnológicos.

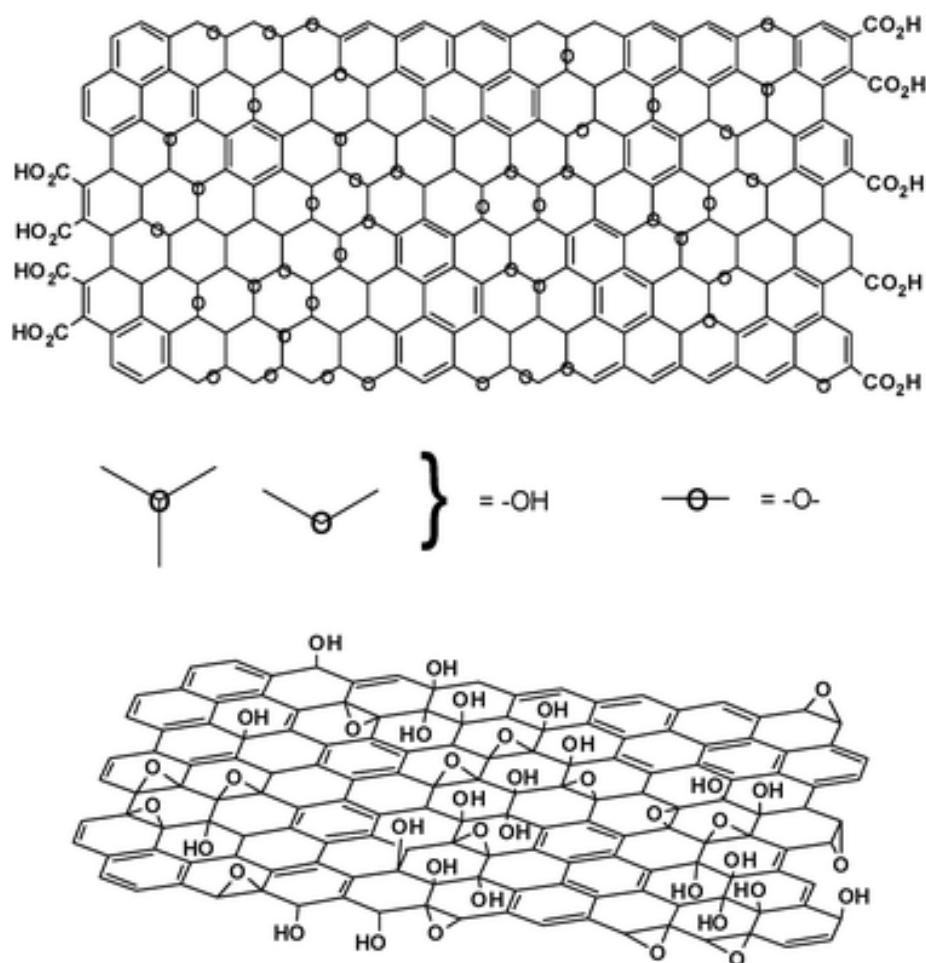
O grafite é um material abundante e facilmente funcionalizável para permitir várias aplicações. Tem sido utilizado para produzir nanocompósitos poliméricos, sendo aplicado em diversas matrizes, como as de resina epóxi, polietileno e polipropileno. O aumento das propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos depende do estado de dispersão da carga gráfitica na matriz polimérica (CRUZ, 2010). Neste contexto, métodos para modificar a estrutura do grafite têm sido estudados para permitir uma maior compatibilidade com a matriz polimérica, melhorando a sua dispersão. Uma das formas clássicas de grafite modificado é o óxido de grafeno (MOKHENA *et al.*, 2018).

2.3 ÓXIDO DE GRAFENO

O grafeno oxidado é conhecido como óxido de grafeno. Sua estrutura é composta por anéis aromáticos e por regiões alifáticas contendo grupos oxigenados, como hidroxilas, carbonilas, carboxilas e grupos epóxi. O empilhamento dessas folhas com espaçamento entre camadas de 0,840 nm formam a estrutura do óxido de grafite. Lef e Klinowski propuseram a descrição mais provável da estrutura do óxido de grafeno, que está ilustrada na Figura 4 (DREYER *et al.*, 2010; TRIPATHI *et al.*, 2017).

A estrutura do GO apresenta bordas essencialmente hidrofílicas e plano basal essencialmente hidrofóbico, que lhe confere o caráter anfifílico. Dando ao GO hidrofiliidade, dispersibilidade e compatibilidade com diferentes materiais, incluindo matrizes poliméricas (BOTAS *et al.*, 2013). É solúvel em solventes polares, como por exemplo, água. Além de outros solventes, incluindo fluidos sintéticos e naturais (TIWARI *et al.*, 2020).

Figura 4 - Estrutura do óxido de grafeno proposta por Lerf e Klinowski



Fonte: Adaptado de Dreyer *et al.* (2010).

O grafite em flocos, comercialmente conhecido como grafite do tipo “flake” (> 85 % de carbono), é a fonte mais comum de grafite usada na obtenção do GO. É um mineral de baixo custo e de ampla oferta no país, visto que o Brasil está entre os principais produtores mundiais (BRASIL, 2018; DREYER *et al.*, 2010).

Métodos para a obtenção do grafeno são amplamente estudados, sendo que três deles são abordados com frequência na literatura. Um deles é a micro esfoliação mecânica, que consiste no uso de fitas adesivas para retirada de camadas de grafite. Outro é através da deposição química a vapor, em altas temperaturas, com formação de filmes finos sobre substratos metálicos. Por fim a micro esfoliação química, a qual tem sido amplamente utilizada devido ao baixo custo. Apesar de ser um método trabalhoso, permite obter uma maior quantidade do material. Além disso, esse método pode ser utilizado para produzir outro material bidimensional, o óxido de grafeno (CAMARGOS *et al.*, 2017; LÓPEZ *et al.*, 2016).

2.3.1 Síntese do óxido de grafeno pelo método de micro esfoliação química

A síntese do óxido de grafeno, pelo método de micro esfoliação química, consiste basicamente em duas etapas. A primeira consiste na oxidação do grafite em óxido de grafite, por meio de agentes oxidantes fortes. Na segunda etapa, folhas de óxido de grafeno são obtidas a partir da esfoliação do óxido de grafite (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Os primeiros relatos sobre a síntese do óxido de grafeno foram reportados por Brodie em 1859. Ao estudar as propriedades do grafite e sua estrutura, o cientista descobriu casualmente um novo composto formado por carbono, hidrogênio e oxigênio. Ao adicionar KClO_3 (clorato de potássio) e HNO_3 (ácido nítrico) fumegante ao grafite, Brodie deu origem a primeira amostra de óxido de grafite (CHUA; PUMERA, 2014).

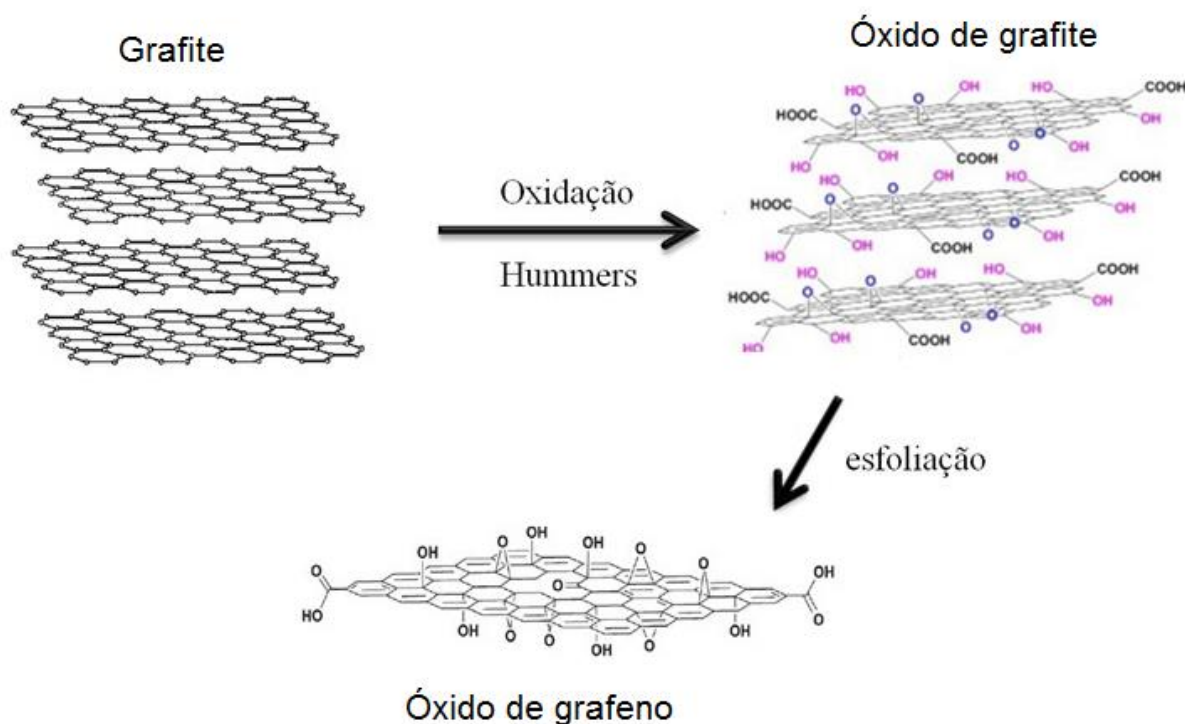
Em 1898 Staudenmaier melhorou o método de Brodie, aumentando a acidez da mistura com a adição H_2SO_4 (ácido sulfúrico) concentrado e com a adição do KClO_3 em pequenas dosagens. O resultado foi a diminuição do tempo de reação e a obtenção de um grafite com alto teor de carbono. Em termos de tempo de processo, a metodologia proposta por Staudenmaier se tornou mais conveniente, reduzindo as etapas de oxidação de quatro para apenas uma única etapa (PAVOSKI, 2014).

O método proposto por Hummers e Offeman (1958) é o mais utilizado na obtenção do óxido de grafeno. Esse método utiliza como agentes oxidantes H_2SO_4 concentrado, KMnO_4 (permanganato de potássio) e NaNO_3 (nitrito de sódio) para oxidar o grafite a óxido de grafite (OLIVEIRA; POLETTO; SEVERO, 2018). Essa metodologia apresenta algumas vantagens em relação aos métodos propostos por Brodie e o Staudenmaier. Entre elas está o uso de H_2SO_4 como agente oxidante forte, que garante uma reação rápida. Outra é a ausência de gases explosivos de ClO_2 (dióxido de cloro) que antes eram provenientes do uso do KClO_3 . Por último, a substituição de HNO_3 por NaNO_3 garante a diminuição de névoas ácidas (CHEN *et al.*, 2015).

A obtenção do óxido de grafeno pelo método de Hummers e Offeman está representada na Figura 5. Primeiramente ocorre a oxidação do grafite, onde átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 e grupos oxigenados são inseridos na estrutura do grafite, ampliando o espaçamento entre as camadas obtendo-se o óxido de grafite (PAVOSKI, 2014). Em seguida o óxido de grafite é esfoliado, por meio de ultrassom

ou agitação mecânica é possível desfazer a estrutura do óxido de grafite em folhas individuais de óxido de grafeno (MEHL *et al.*, 2014; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Figura 5 - Processo de obtenção do óxido de grafeno pelo método de Hummers e Offeman



Fonte: Adaptado de Zarbin e Oliveira (2013).

Modificações na etapa de oxidação geram óxidos de grafenos com diferentes quantidades de defeito, teores de oxidação e tamanhos de folhas. Maiores temperaturas e tempo de reação podem resultar em materiais mais oxidados (LIMA, *et al.*, 2016; MEHL *et al.*, 2014). Um maior número de grupos oxigenados melhora a dispersibilidade aquosa e estabilidade térmica do óxido de grafeno. Por outro lado, também aumenta os defeitos na estrutura, tornando-o eletricamente isolante. Desta forma, suas propriedades podem ser manipuladas com a adição ou retirada de oxigênio de sua estrutura (FIM, 2012; MEHL *et al.*, 2014).

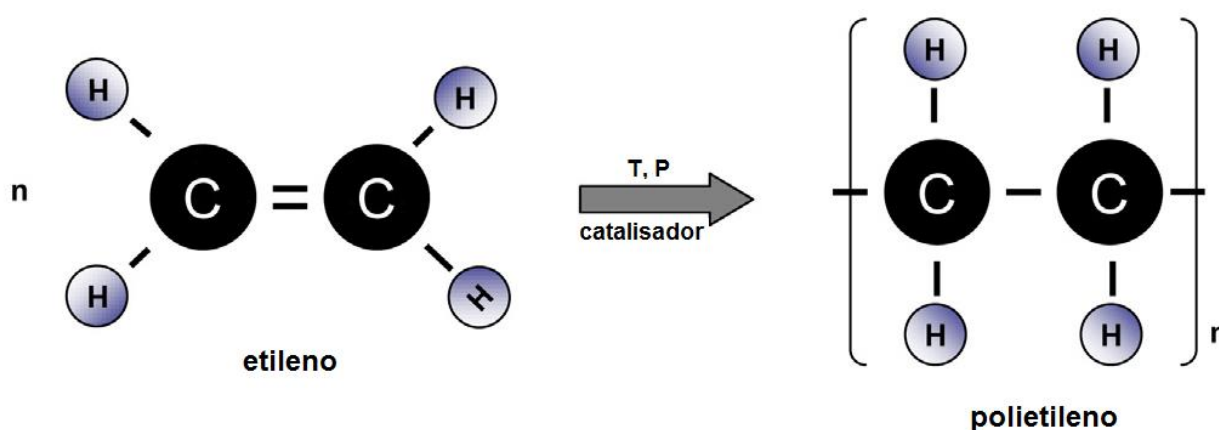
2.4 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

Um polímero é uma macromolécula formada pela repetição dos meros ou unidades repetitivas. O monômero é uma molécula simples a partir da qual um

polímero é sintetizado, podendo ser de origem natural ou sintética (NUNES; LOPES, 2014).

O polietileno é um polímero termoplástico facilmente encontrado no meio comercial devido a sua fácil processabilidade, capacidade de reciclagem e versatilidade. É sintetizado através da polimerização por adição do monômero etileno, podendo ser obtido a partir de catalisadores Ziegler-Natta e catalisadores metalocênicos (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2018; FIM, 2012). A Figura 6 ilustra a reação de polimerização do polietileno.

Figura 6 - Reação de polimerização do polietileno



Fonte: A Autora (2020).

Existem diferentes tipos de polietileno, sendo classificados em: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade, polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD). Esta divisão está relacionada com as condições reacionais e com sistema catalítico empregado na polimerização, que fornece polímeros de diferentes densidades e números de ramificações (COUTINHO *et al.*, 2003).

O PEAD apresenta baixo teor de ramificações e alta massa molecular. Apresenta cadeia linear e de maior densidade devido ao baixo teor de ramificações. Em razão disso, as forças intermoleculares (van der Waals) agem mais intensamente, aumentando sua cristalinidade (até 95 %) e sua temperatura de fusão (COUTINHO *et al.*, 2003). Suas temperaturas de fusão cristalina e de transição vítrea são

respectivamente de 137 °C e de - 90 °C, e possui densidade relativa na faixa de 0,952 - 0,965 (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2018).

As propriedades elétricas do PEAD são pouco afetadas pela sua massa molecular. Por outro lado, suas propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pela sua estrutura, massa molecular, orientação da cadeia polimérica e também do teor de ramificações (COUTINHO *et al.*, 2003). Algumas das propriedades mecânicas do PEAD podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do PEAD à temperatura ambiente

Propriedade	Valor
Módulo em tração	1,06 - 1,09 GPa
Limite de Resistência à tração	22,1 - 31,0 MPa
Limite de escoamento	26,2 - 33,1 MPa
Alongamento na ruptura	10 - 1200 %

Fonte: Adaptado de Callister Jr e Rethwisch (2018).

O PEAD apresenta elevada resistência à tração em relação à outros tipos de polietileno. É um excelente isolante elétrico, quimicamente resistente e oferece uma boa barreira à umidade. Este polímero é de fácil processamento e apresenta alta ductibilidade. No entanto, o PEAD oferece alta permeabilidade a gás, sendo facilmente permeado pelo oxigênio (FIM, 2012).

Devido a suas propriedades o PEAD encontra várias aplicações na indústria de transformação de polímeros, abrangendo o processamento por injeção, extrusão e moldagem por sopro. Bombonas para produtos químicos, embalagens para cosméticos e produtos de limpeza, revestimento de fios e cabos elétricos, tubos para rede de saneamento, além de baldes e tampas para garrafas são alguns exemplos de aplicação do polímero (BRASKEM, 2020).

Algumas aplicações exigem que o PEAD apresente propriedades as quais não possui em sua forma pura. Condutividade elétrica e o incremento de suas propriedades mecânicas e térmicas podem ser adquiridas por meio da preparação de

um nanocompósito, adicionando-se cargas à estrutura do PEAD (FIM, 2012; LENTZ, 2016).

2.5 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

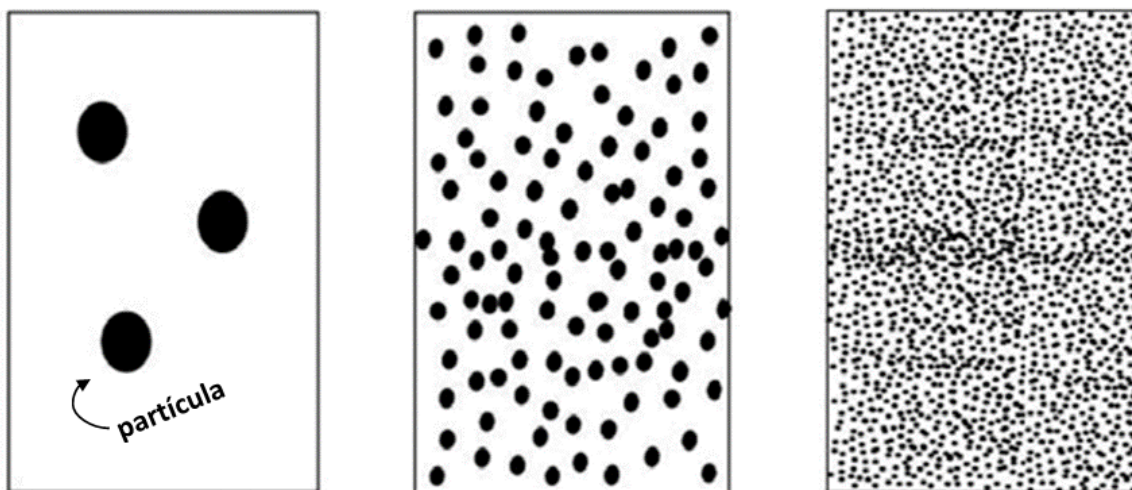
A Norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D3878-16 define compósito como sendo um material formado por dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material de engenharia útil, que possua certas propriedades não encontradas em seus constituintes. Ainda que em escala macroscópica possa ser caracterizado como homogêneo, um material compósito é tipicamente heterogêneo em escala microscópica.

Um material compósito é formado por duas fases denominadas matriz e fase dispersa. A matriz é contínua e geralmente em maior quantidade podendo ser de material polimérico, cerâmico ou metálico. Ela confere a estrutura ao compósito e envolve os constituintes da fase dispersa também chamada de reforço (LEVY NETO; PARDINI, 2018). As propriedades que um compósito apresenta são dependentes das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas, da geometria da fase dispersa, e ainda, do estado de dispersão e das interações interfaciais entre as fases matriz e dispersa (KARAK, 2019). Os materiais compósitos podem ser classificados em três grupos principais: compósitos particulados (incluindo as nanopartículas), compósitos fibrosos e compósitos estruturais (KARAK, 2019; LEVY NETO; PARDINI, 2018).

Ao contrário dos compósitos convencionais, os nanocompósitos possuem a fase dispersa com pelo menos uma de suas dimensões (diâmetro de grão, espessura da camada, diâmetro da seção cilíndrica, por exemplo) na faixa de 1 a 100 nm e são caracterizados por possuir elevada área superficial. Isso permite que propriedades sejam modificadas com uma menor fração de volume da fase dispersa quando comparado ao compósito convencional (BRANDENBURG *et al.*, 2017; Hu *et al.*, 2010). De acordo com Michler (2015) esse fato está associado a dois aspectos inerentes a partícula. Primeiramente ao tamanho da partícula que fornece alta área superficial. Isso permite criar uma maior área de interface, que resulta em uma forte interação com a fase matriz. O segundo é o aumento da razão entre a área e o volume da fase dispersa. Para um dado volume, o número de partículas aumenta

consideravelmente com a diminuição de seu tamanho, conforme ilustra a Figura 7, diminuindo a distância entre as partículas.

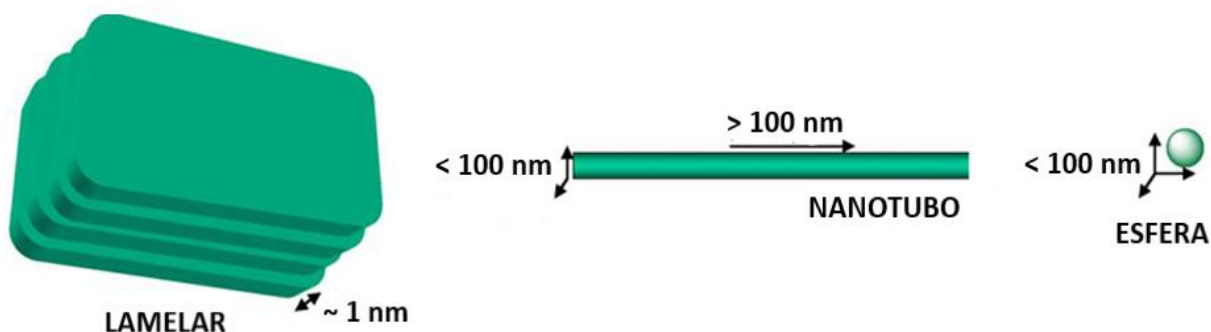
Figura 7 - Ilustração de como o número de partículas aumenta e a distância entre as partículas diminui à medida que o tamanho das partículas diminui



Fonte: Adaptado de Michler (2015).

As nanocargas podem ser classificadas de acordo com suas dimensões nanométricas, podendo apresentar formato esférico, tubular ou lamelar, como ilustra a Figura 8. São isodimensionais quando as partículas possuem as três dimensões em escala nanométrica, como as nanopartículas esféricas de sílica e alumina. São unidimensionais quando a carga possui uma estrutura alongada, com largura e espessura em dimensões nanométricas, mas comprimento maior que 100 nm. Nanotubos de carbono e as nanofibras são exemplos dessa classe. Por último as nanocargas bidimensionais, apresentam apenas uma de suas dimensões em escala nanométrica. Neste caso, a carga apresenta forma lamelar, como argilas, grafeno e óxido de grafeno (HU *et al.*, 2010; KARAK, 2019).

Figura 8 - Diferentes tamanhos e formas de uma nanocarga

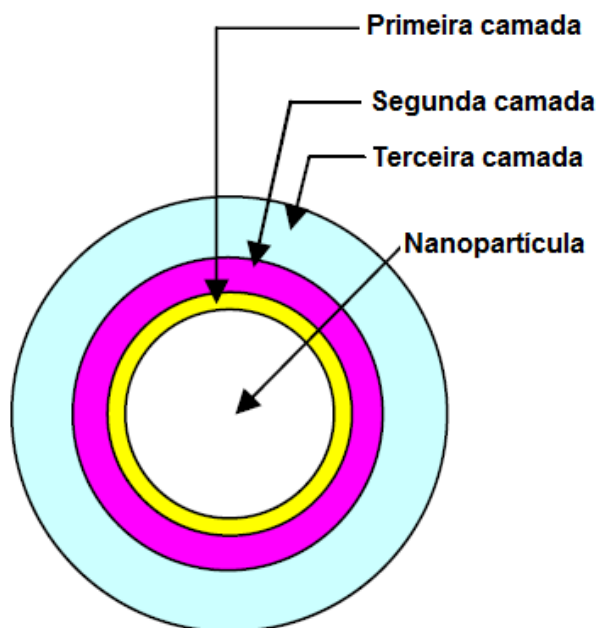


Fonte: Adaptado de Hu *et al.* (2010).

As nanopartículas apresentam grandes áreas superficiais por volume, no geral em torno de 1000 vezes maiores que em compósitos convencionais. A área de superfície e a proporção das nanopartículas são cruciais na transferência de tensões entre as fases matriz e dispersa. Uma dispersão homogênea das nanopartículas pode levar a formação de uma região chamada interface, promovendo modificações nas propriedades do nanocompósito em relação à matriz pura (BRANDENBURG *et al.*, 2017). Por outro lado, uma baixa dispersão, nem a geometria da carga em escala nanométrica, tampouco o aumento da razão de aspecto são explorados. Neste caso, apesar do tamanho da carga, o compósito obtido é classificado como compósito convencional e pouca ou nenhuma melhora nas suas propriedades é observada (PASSADOR *et al.*, 2015).

O modelo de multicamadas proposto por Tanaka *et al.* (2005), ilustrado na Figura 9, mostra que a interface entre uma nanopartícula inorgânica e um material polimérico é composta por três camadas. A primeira camada consiste no contato entre o polímero e a nanopartícula por agentes de acoplamento como silanos. Já a segunda e a terceira camada apresentam modificações de mobilidade e/ou de conformação da cadeia polimérica. Segundo os autores, o tamanho da camada e a existência das mesmas depende da interação das fases constituintes.

Figura 9 - Modelo de multicamadas para interface matriz/fase dispersa



Fonte: Tanaka *et al.* (2005).

Os principais fatores que influenciam na interface e estão associados às três camadas são: a mobilidade da cadeia, que altera a temperatura de transição vítrea; a conformação da cadeia polimérica e as interações químicas entre as camadas. Desta forma, para que haja uma maior adesão interfacial, além de uma dispersão adequada, é necessário que a tensão superficial entre as fases sejam semelhantes, bem como a afinidade química das fases, a qual pode ser verificada através do fator de solubilidade das fases (TANAKA *et al.*, 2005).

É sabido que a dispersão de nanocargas em matrizes poliméricas normalmente é difícil, devido à alta viscosidade do polímero e à baixa densidade aparente das nanocargas, pois tendem a se formar aglomerados (SILVA *et al.*, 2014). Esfoliar e/ou dispersar as partículas na matriz polimérica se torna um desafio na preparação de nanocompósitos poliméricos. Em vista disso, muitos esforços têm sido feitos para se obter um sistema homogêneo e bem disperso (TRIPATHI *et al.*, 2017). Existem diferentes métodos para dispersar a nanocarga em matrizes poliméricas, entre eles: polimerização *in situ*, mistura em solução e mistura por fusão (TRIPATHI *et al.*, 2017; PASSADOR *et al.*, 2015).

O método de polimerização *in situ* consiste em dispersar a nanocarga no momento da polimerização da matriz polimérica, com posterior precipitação do

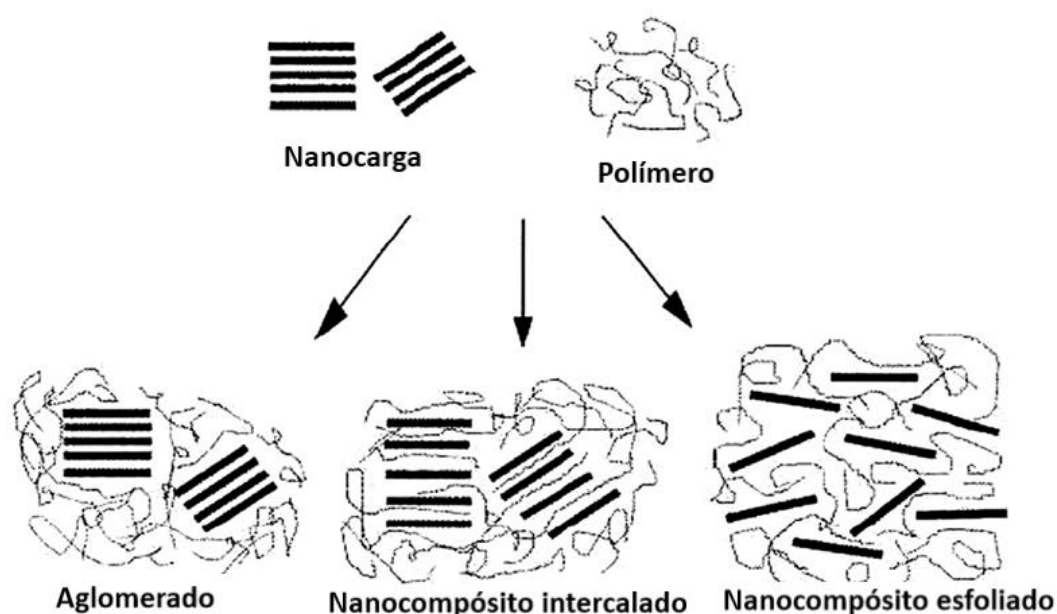
nanocompósito em solvente apropriado, seguindo-se com a lavagem e secagem do material (FIM *et al.*, 2014).

A mistura em solução consiste na dispersão das nanopartículas em uma solução contendo a matriz polimérica solubilizada. A baixa viscosidade da solução, facilita a dispersão da nanocarga na matriz polimérica, que pode ou não estar associada ao uso de técnicas de agitação (BRANDENBURG *et. al*, 2017).

A mistura por fusão é o método mais utilizado para dispersar as nanopartículas na matriz polimérica. Este método oferece maior facilidade de preparação e não requer solvente, sendo ambientalmente viável e o mais utilizado industrialmente para produção de nanocompósitos de poliolefinas. Por meio de técnicas convencionais como moldagem por extrusão e injeção, a nanocarga é dispersa na matriz polimérica no estado fundido por ação de cisalhamento mecânico (BRANDENBURG *et. al*, 2017, SILVA *et al.*, 2014, TRIPATHI *et al.*, 2017).

Dependendo da natureza da carga e do método do processo utilizado, diferentes interações entre o polímero e carga podem ser observadas na obtenção de nanocompósito polimérico. Quando uma nanocarga lamelar é adicionada ao polímero, o compósito obtido pode apresentar três estruturas diferentes: aglomerada, intercalada e esfoliada, conforme ilustra a Figura 10 (MICHLER, 2015; PASSADOR *et al.*, 2017).

Figura 10 - Estruturas que podem ser vistas em nanocompósitos



Fonte: Adaptado de Passador *et al.* (2017).

Quando ocorre a incompatibilidade da matriz com a fase dispersa, formam-se um material constituído de agregados de carga. Neste caso, não há a separação das lâminas e sua estrutura é semelhante a de um compósito convencional. Outra estrutura é observada em nanocompósitos intercalados, onde o polímero consegue entrar entre as lâminas da nanocarga, aumentando o espaçamento entre elas, mantendo a estrutura lamelar da carga. A última estrutura apresentada pode ser observada em nanocompósitos esfoliados. As lâminas da nanocarga se encontram dispersas e distribuídas de forma uniforme na matriz polimérica. É a estrutura almejada em nanocompósitos poliméricos, uma vez que assegura que o material apresente o mesmo desempenho ao longo de toda amostra (PASSADOR *et al.*, 2017).

A adição de nanocargas gráficas à matriz polimérica oferece a oportunidade para a melhoria de poliolefinas, como PEAD. Geralmente, a inserção de pequenas quantidades da nanocarga à matriz polimérica são o suficiente para melhorar as propriedades físicas, mecânicas e térmicas das poliolefinas, para aplicações avançadas de engenharia (TRIPATHI, 2017).

2.6 NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE E ÓXIDO DE GRAFENO EM PEAD

O desenvolvimento e a aplicação de materiais compósitos e nanocompósitos poliméricos tem sido de grande interesse no meio industrial. Novas aplicações requerem materiais cada vez mais sofisticados, que apresentem alto desempenho e sejam multifuncionais. Geralmente elevada resistência térmica e mecânica são procuradas nesses materiais, principalmente em sistemas poliméricos. A introdução de materiais gráficos como carga na matriz polimérica oferece a oportunidade de melhora das propriedades mecânicas e térmicas do PEAD.

Okan (2017) avaliou nanocompósitos de PEAD reforçados com 0,5, 1,0 e 2,0 % em massa de óxido de grafeno esfoliado termicamente (TEGO) obtidos pelo processo de mistura por fusão. Para tanto, foi utilizando um misturador termocinético operando a uma velocidade de mistura de 5500 rotações por minuto (rpm) a 215 °C pelo tempo de 45 s. Altas taxas de cisalhamento proporcionaram a esfoliação e dispersão adequada do óxido de grafeno na matriz polimérica. Por análise termogravimétrica (TGA) verificou-se uma maior estabilidade térmica dos nanocompósitos PEAD/TEGO em relação ao polímero puro. A temperatura inicial de degradação para o PEAD puro foi de 230 °C, enquanto para os nanocompósitos de 0,5, 1,0 e 2,0 % em massa de

TEGO as temperaturas iniciais de degradação foram de 305, 315 e 320 °C, respectivamente. A presença de TEGO, que é um material altamente estável, aumenta a estabilidade térmica do PEAD, provavelmente devido a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos também foram avaliadas. O autor verificou o aumento nos valores de módulo de Young e resistência à tração em todas as amostras em relação ao polímero puro. Esse resultado foi atribuído à boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica. Os melhores valores obtidos foi para a amostra PEAD/TEGO 2 % em massa, conforme ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Porcentagens de aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos PEAD/TEGO em relação ao PEAD

Amostra	Aumento no Módulo de Young	Aumento na Resistência à tração
PEAD/TEGO 0,5 % em massa	16,5 %	14,8 %
PEAD/TEGO 1,0 % em massa	12,9 %	6,9 %
PEAD/TEGO 2,0 % em massa	36,5 %	45,7 %

Fonte: Adaptado de Okan (2017).

Lin *et al.* (2018) estudaram a morfologia e as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PEAD contendo 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 e 1,50 % em massa de GO. Os nanocompósitos foram obtidos pelo método de mistura por fusão utilizando uma extrusora de dupla rosca. A morfologia dos nanocompósitos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise revelou uma estrutura constituída de aglomerados para todas as amostras com diferentes % GO, os quais ficavam mais evidentes com o aumento da concentração de GO no PEAD. Os autores atribuíram o fato ao caráter hidrofílico do GO e à baixa dispersão da nanocarga, que resulta na incompatibilidade com a matriz polimérica altamente hidrofóbica. Apesar da baixa dispersão, melhoras nas propriedades mecânicas foram observadas nos nanocompósitos PEAD/GO. Os autores verificaram o aumento do Módulo de Young e resistência a tração em todas as amostras PEAD/GO em relação ao PEAD. O

aumento mais expressivo foi verificado no nanocompósito PEAD/GO 0,05 % em massa, com um aumento de 31,6 % no Módulo de Young e 10 % de aumento na resistência a tração, devido à melhor dispersão da nanocarga quando comparado aos nanocompósitos com maiores % GO. Também observou-se que a tensão na ruptura apresentou uma tendência decrescente com o aumento do conteúdo de carga.

Aguilar *et al.* (2018) avaliaram a morfologia de nanocompósitos de PEAD e óxido de grafeno funcionalizado com grupos vinil silanos. Por polimerização *in situ*, usando um sistema catalítico metalloceno/MAO (metil aluminoxano), os nanocompósitos foram obtidos. Por meio da análise MEV foi observada uma estrutura lamelar que se estendia ao longo de toda matriz polimérica para os nanocompósitos contendo 1,0 e 3,7 % em massa de GO. O estado de dispersão também foi avaliado por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração de Raios X (DRX), onde se verificou uma boa esfoliação e dispersão da nanocarga no PEAD/GO 3,7 %. De acordo com os autores, o uso do agente de acoplamento (silanos) associado à polimerização em *in situ* permite uma maior interação entre as fases dispersa e matriz.

Pandey, Singh e Kar (2017) estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de PEAD e grafite (PEAD/GR). Os compósitos foram preparados pelo método de fusão com diferentes concentrações, variando de 0 a 50 % em volume de GR, utilizando uma extrusora dupla rosca. Por TGA a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada. Observou-se que o aumento da carga resulta no aumento da temperatura de degradação dos compósitos em relação ao polímero puro devido à alta estabilidade térmica do grafite. Os compósitos apresentaram termogramas com comportamento semelhante, com temperatura de degradação a partir 400 °C em uma única etapa. Os teores de cinzas dos compósitos foram determinados a uma temperatura de 500 °C. Foi observado um comportamento linear crescente dos teores de cinzas, iniciando com PEAD até PEAD/GR 50 %. Em termos de propriedades mecânicas, os autores verificaram um crescente aumento da resistência à tração até a concentração de 30 % em volume de GR nos compósitos. Depois disso, o aumento do teor de GR resulta em um compósito frágil. A dureza aumentou com a adição da carga no PEAD até o teor de 20 % em volume de GR. Um aumento de 28 % na resistência à flexão foi verificado nos compósitos PEAD/GR 30 % em relação ao PEAD. A adição de GR na matriz de PEAD limita o movimento das cadeias poliméricas aumentando as propriedades mecânicas do compósito. No entanto, um alto teor de GR pode levar a obtenção de um compósito frágil.

Liu *et al.* (2018) avaliaram a influência do tamanho das partículas e do teor de grafite nas propriedades térmicas de compósitos de PEAD. Os compósitos de diferentes teores e tamanhos de partículas de grafite foram preparados pelo processo de mistura por fusão utilizando uma extrusora parafuso duplo. Por meio da análise de TGA foi verificado que a temperatura inicial de degradação dos compósitos variavam entre 450 e 500 °C (intervalo de degradação do PEAD), enquanto que as temperaturas finais de degradação ficaram acima de 500 °C, evidenciando a influência da adição da grafite na estabilidade térmica do PEAD. Comparando as curvas de degradação dos compósitos verificou-se a influência do tamanho de partícula e do teor da carga no PEAD. Compósitos com maiores teores de carga, com mesmo tamanho de partícula, levam a uma maior estabilidade térmica. Assim como compósitos com menor tamanho de partícula, com mesmo teor de carga, também apresentaram maior estabilidade térmica. De acordo com os autores o processo de mistura por fusão utilizado apresenta melhores resultados quando os teores de carga no polímero são altos, isto é, quando o teor de carga é similar ao da matriz polimérica o processo de dispersão é favorecido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo, são apresentados os materiais e as metodologias empregadas na obtenção do óxido de grafeno e dos nanocompósitos de polietileno de alta densidade reforçados com grafite e óxido de grafeno. Também são apresentadas as técnicas utilizadas para a análise das propriedades mecânicas e térmica dos nanocompósitos.

3.1 MATERIAIS

A matriz termoplástica utilizada nesse trabalho é o polietileno de alta densidade de nome comercial DOWLEX IP 10262, fornecido pela DOW, com índice de fluidez de 10 g/10 min (190 °C / 2,16 kg).

O grafite foi fornecido pela empresa Nacional de Grafite, com nome comercial *Micrograph* 99835HP, apresentando grau de pureza $\geq 99,8$ % e diâmetro médio de partícula de 24,8 μm .

O óxido de grafeno foi sintetizado com base em um trabalho anterior de Oliveira, Poletto e Severo (2018) e Zhang *et. al* (2010), onde os autores obtiveram óxido de grafeno pelo método de micro esfoliação química.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi preparado pelo método de Hummers e Offeman¹ (1958 *apud* OLIVEIRA; POLETTO; SEVERO, 2018; ZHANG *et al.*, 2010), utilizando ácido H_2SO_4 , NaNO_3 e KMnO_4 .

Primeiramente foram pesados 1,000 g de pó de grafite e 0,520 g de NaNO_3 , esses sólidos foram adicionados em 24 mL de H_2SO_4 95 % sob agitação magnética constante, a 500 rpm, em banho de gelo, por 30 minutos. Em seguida, foram

¹ HUMMERS JR., W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v.80, n. 6, p. 1339, Mar. 1958.

adicionados 3,000 g de KMnO_4 , mantendo-se a agitação constante por mais 8 horas a uma temperatura entre 25 °C e 30 °C.

Em um segundo momento foi adicionada água deionizada, a rotação de mistura foi aumentada para 1300 rpm e a agitação foi mantida por mais 2 horas. Após o período de 2 horas foi adicionado 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com agitação por 30 minutos. Em seguida foi adicionado 50 mL de ácido clorídrico (HCl) 5 % e a agitação foi mantida por mais 30 minutos para eliminação do H_2O_2 .

Ao final a solução passou pelo processo de filtração a vácuo, para a separação do sobrenadante do precipitado. O sólido obtido foi lavado com água deionizada até pH neutro utilizando-se o mesmo sistema de filtração. Frente ao pH neutro o sólido foi seco em estufa a temperatura de 100 °C por 30 minutos.

3.2.2 Processamento dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados pelo método de mistura por fusão em diferentes concentrações de carga de grafite e óxido de grafeno. Os nanocompósitos foram divididos em dois grupos, os reforçados com grafite nas concentrações de 0,25, 0,5 e 1,0 % (m/m) e os reforçados com óxido de grafeno nas concentrações de 0,25, 0,5 e 1,0 % (m/m). Na Tabela 3 está apresentada a nomenclatura utilizada na discussão deste trabalho, bem como os percentuais em fração mássica de grafite e óxido de grafeno no PEAD.

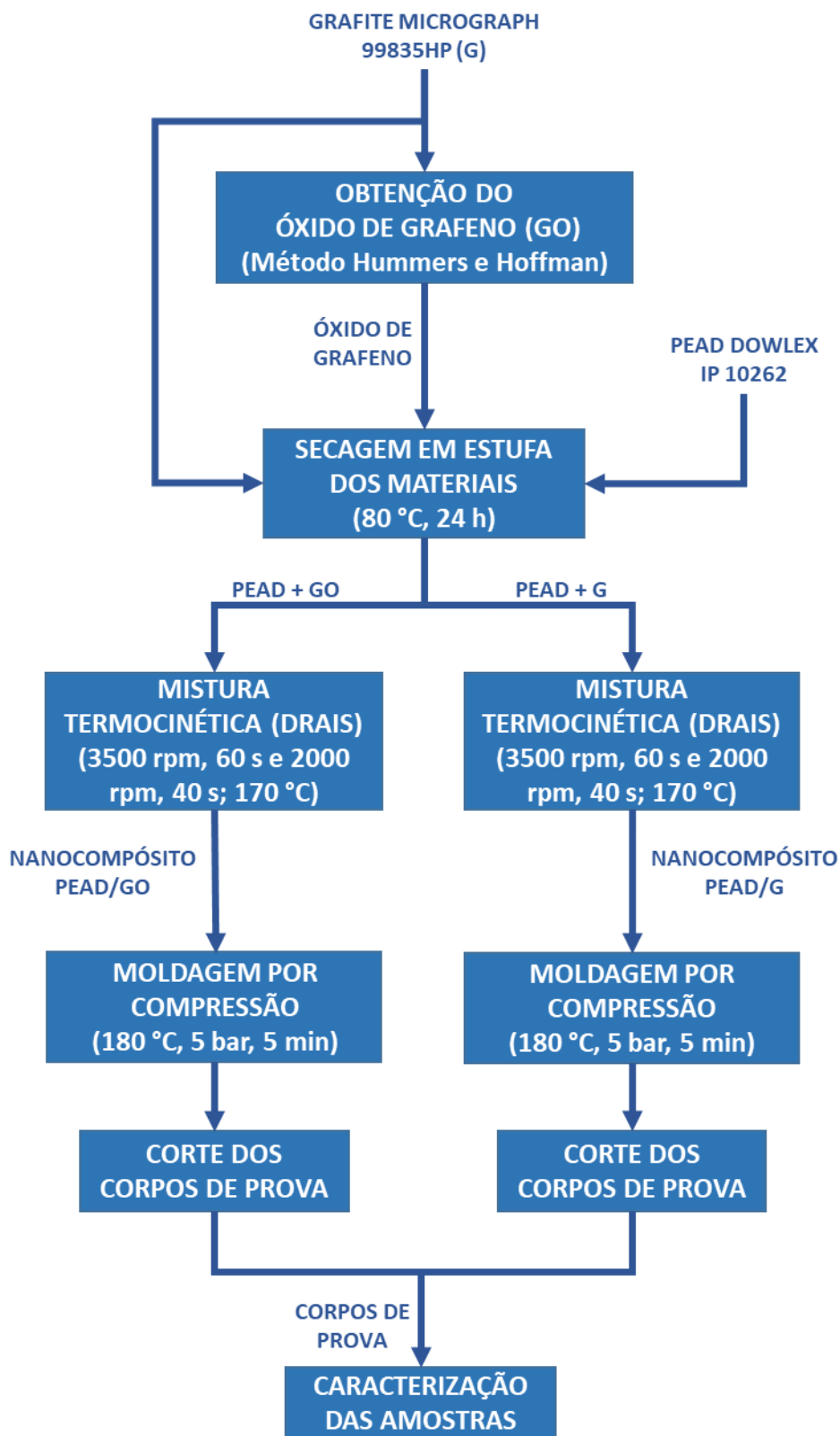
Tabela 3 - Teores de grafite e de óxido de grafeno incorporados ao PEAD

Composição	Nomenclatura amostra	G (% m/m)	GO (% m/m)
1	PEAD	0,00	0,00
2	PEAD/0,25G	0,25	0,00
3	PEAD/0,5G	0,50	0,00
4	PEAD/1,0G	1,00	0,00
5	PEAD/0,25GO	0,00	0,25
6	PEAD/0,5GO	0,00	0,50
7	PEAD/1,0GO	0,00	1,00

Fonte: A Autora (2020).

A metodologia utilizada na obtenção dos nanocompósitos está representada pelo fluxograma ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma de processo de obtenção dos nanocompósitos PEAD/G e PEAD/GO



Primeiramente o grafite, o óxido de grafeno e o PEAD foram secos em estufa a temperatura de 80 °C por 24 horas. Depois os materiais foram pesados em balança analítica conforme composição vista na Tabela 3. Então foi feita uma prévia mistura física das amostras e, em seguida, os nanocompósitos de PEAD/G e PEAD/GO foram processados em um misturador termocinético tipo DRAIS modelo MH-100 da MH Equipamentos. O processamento foi realizado a uma temperatura de 170 °C, com velocidade de alta rotação de 3500 rpm, por 60 segundos, e velocidade de baixa rotação de 2000 rpm, por 40 segundos, para não degradar o PEAD durante o processamento. Por fim, os nanocompósitos obtidos foram moldados por compressão em uma prensa a temperatura de 180 °C por 5 minutos a uma pressão de 5 bar, na forma de placas. Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram obtidos por meio do corte das placas.

3.2.3 Caracterização

A morfologia dos nanocompósitos foi verificada por microscopia eletrônica de varredura. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram avaliadas por meio dos ensaios mecânicos de flexão e resistência ao impacto, e a estabilidade térmica foi verificada por análise termogravimétrica. Para fins comparativos, os ensaios também foram aplicados ao PEAD.

A fim de verificar a conversão do grafite à oxido de grafeno, a amostra sintetizada foi submetida as análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

3.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, utilizando um microscópio da marca Tescan - modelo FEG Mira 3 (República Tcheca). A tensão de aceleração utilizada nessa análise foi de 15 kV e as amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS.

3.2.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Realizou-se a análise no modo de reflexão total atenuada (ATR), em um espectrofotômetro Nicolet IS10 Termo Scientific (EUA), através da média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , para o grafite e também para o óxido de grafeno.

3.2.3.3 Ensaaios mecânicos

As amostras para os ensaios mecânicos foram previamente acondicionadas no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS, a uma temperatura de 23 °C e umidade relativa do ar de 50 % por 48 horas. Os testes foram realizados sob as mesmas condições de temperatura e umidade. A Tabela 4 apresenta o número de corpos de provas submetidos em cada um dos ensaios mecânicos, para cada uma das amostras.

Tabela 4 - Tipo e número de corpos de prova por ensaio mecânico

Amostra	Ensaio de flexão (ASTM D790-03)	Ensaio de impacto (ASTM D256-04)
PEAD	5	10
PEAD/0,25G	5	10
PEAD/0,5G	5	10
PEAD/1,0G	5	10
PEAD/0,25GO	5	10
PEAD/0,5GO	5	10
PEAD/1,0GO	5	10

Fonte: A Autora (2020).

Os ensaios de flexão foram realizados em máquina universal de ensaios EMIC DL3000, seguindo a norma ASTM D790-03. A velocidade de ensaio utilizada foi de 1,5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados em equipamento CEAST Resil 25 com martelo de 1,0 J, seguindo a norma ASTM D256-04, em corpo de prova com entalhe.

3.2.3.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de nitrogênio (N₂), com um fluxo de gás de 50 mL.min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 0 a 810 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e utilizando-se 10 mg de amostra. Essa análise foi efetuada em um equipamento Shimadzu (Japão), modelo TGA-50 que se encontra no Laboratório de Polímeros da UCS.

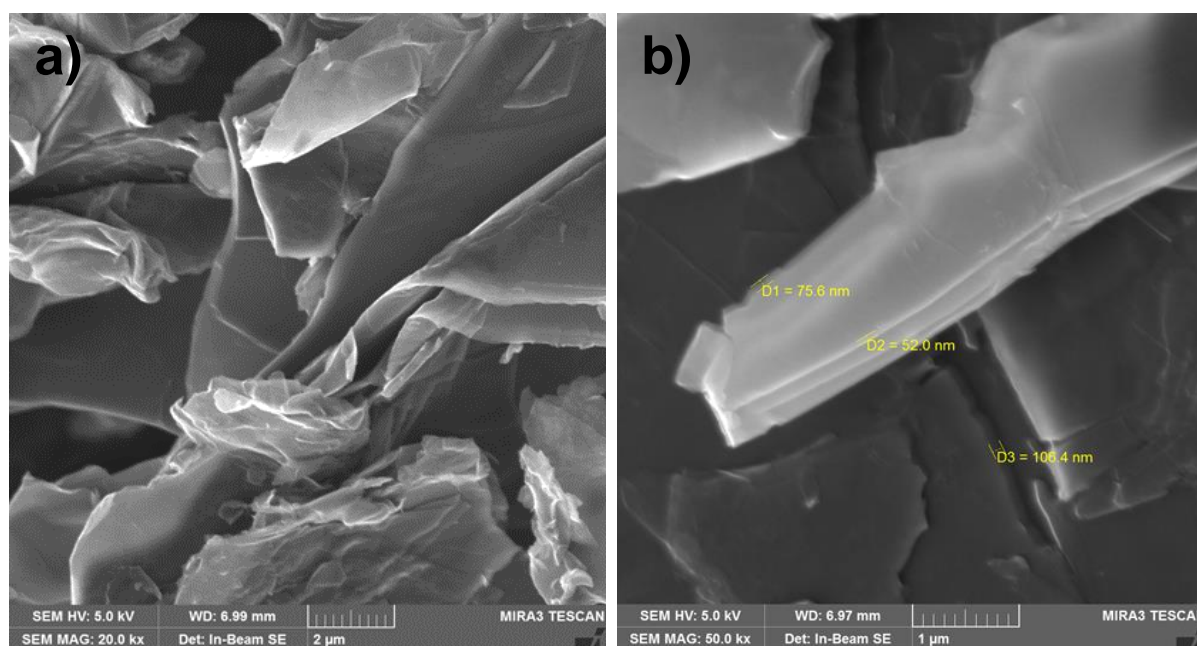
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do óxido do grafeno, sintetizado pelo método de micro esfoliação química, foi caracterizada utilizando microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 12 (a) está apresentada a morfologia do óxido de grafeno após tratamento químico da amostra de grafite e na Figura 12 (b) destaca-se a estrutura lamelar do óxido obtido.

Figura 12 - Micrografias de MEV-FEG das nanoplaquetas de GO: (a) com magnificação de 20.000x e (b) com magnificação de 50.000x



Fonte: A Autora (2020).

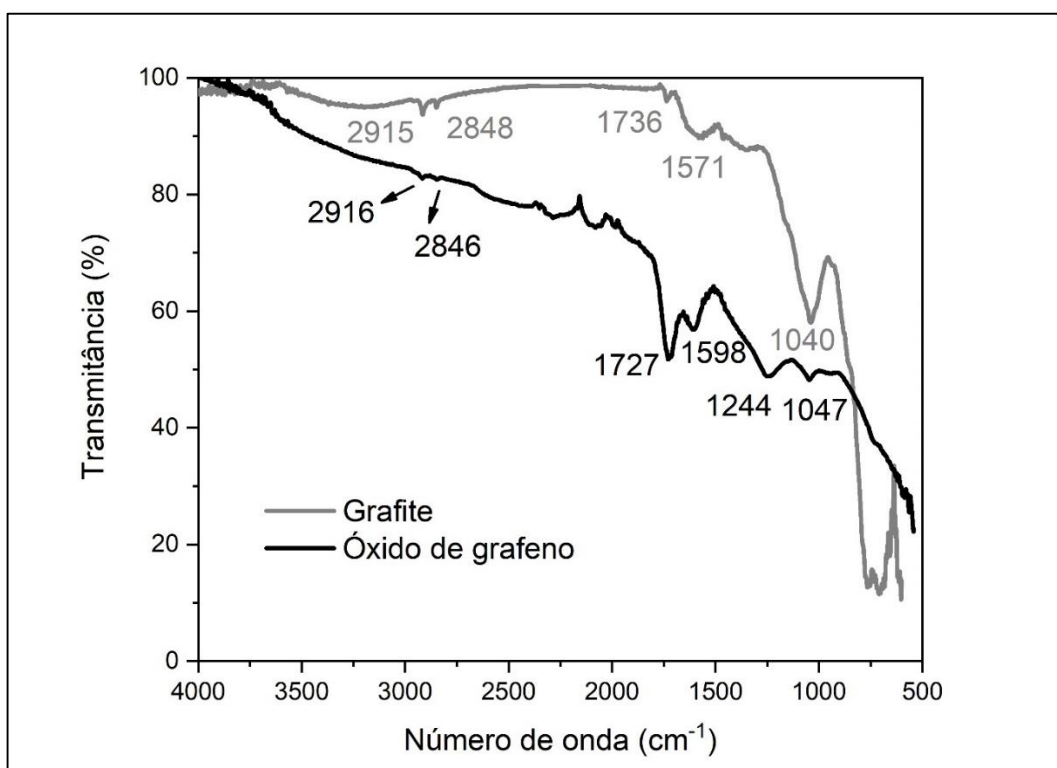
Na Figura 12 (a) observa-se a separação das camadas na forma de lâminas onduladas, com bordas irregulares e superfície rugosa. A separação das camadas ocorre devido ao processo de oxidação, que introduz grupos funcionais oxigenados à estrutura gráfitica separando as lâminas (PAVOSKI, 2014). Já a Figura 12 (b) fornece informações sobre o tamanho das lâminas de GO. Pode-se observar agregados de lâminas de GO com espessuras da ordem de 106,4 nm e 75,6 nm, sendo este último

construído por algumas lâminas da ordem de 52,0 nm. Acredita-se que a existência de agregados de lâminas de diferentes espessuras esteja fortemente relacionado com o método empregado e as condições de operação na obtenção do GO, o qual levou a grafenos mais oxidados e conseqüentemente à esfoliação em lâminas de espessuras nanométricas (FIM, 2012; LIMA *et al.*, 2016; MEHL *et al.*, 2014). As duas imagens obtidas para a amostra em análise apresentam características típicas do óxido de grafeno, que também foram observadas por Fim (2012), Mehl *et al.* (2014), Oliveira, Poletto e Severo (2018), Pavoski (2014) e Zhang *et al.* (2010).

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A estrutura do GO foi verificada por meio da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Através do espectro apresentado na Figura 13 pode-se identificar os grupos funcionais nas amostras de grafite e GO.

Figura 13 – Espectros do FTIR das amostras de grafite e óxido de grafeno



Fonte: A Autora (2020).

Para o grafite observam-se as bandas 2915-2848 cm⁻¹, 1736 cm⁻¹, 1571 cm⁻¹ e 1040 cm⁻¹ e correspondem, respectivamente as vibrações químicas dos grupos

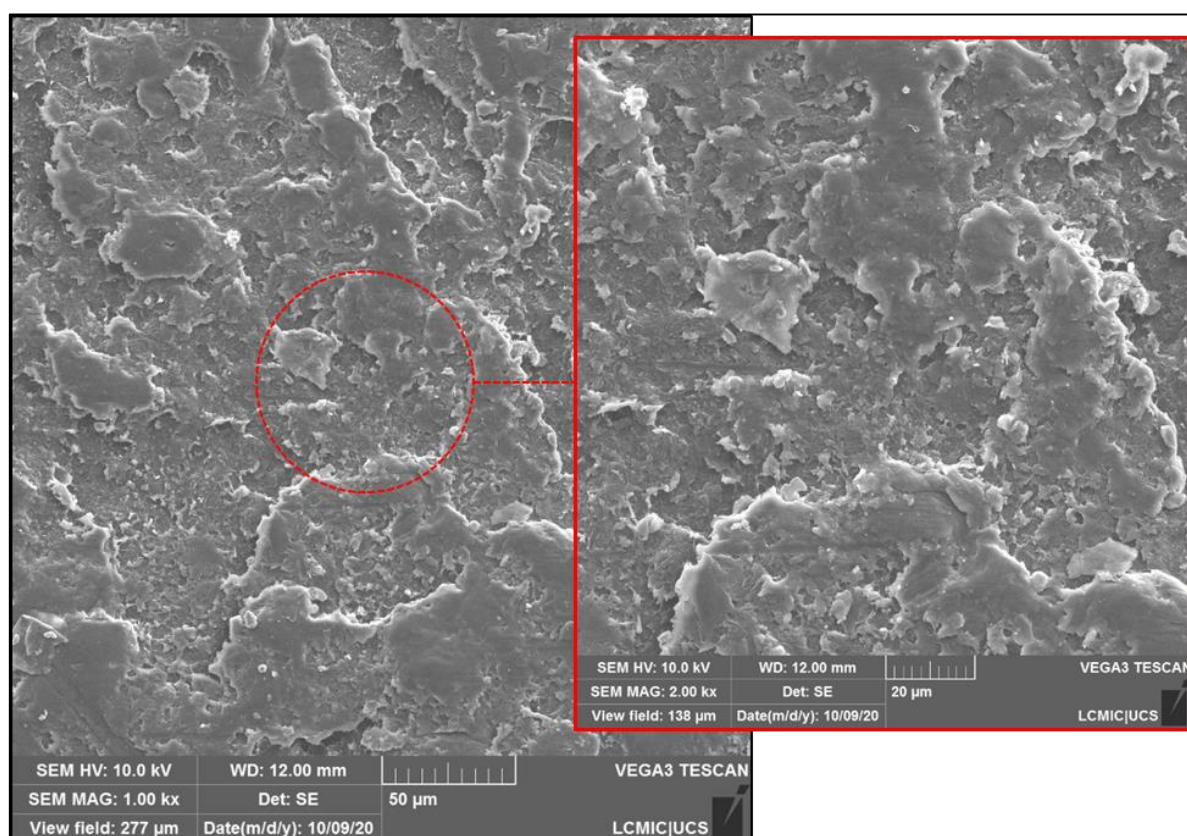
funcionais C-H alifáticos (carbonos primários e terciários), grupamento C=O, grupos CH₂ e por fim o grupamento C-OH, associado a álcoois e fenóis, bandas também encontradas por Oliveira, Poletto e Severo (2018). A princípio a oxidação do grafite ocorreu principalmente pela formação da banda em 1727 cm⁻¹, que pode estar relacionada às vibrações das ligações C=O de COOH (MEHL *et al.*, 2014) e cetonas (OLIVEIRA; POLETTTO; SEVERO, 2018), que também evidenciam a característica hidrofílica do GO.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 14 apresenta a micrografia de MEV-FEG do PEAD. É possível verificar que o polímero apresenta uma morfologia de superfície irregular e não foi visualizada a presença de vazios.

Figura 14 - Micrografia de MEV-FEG do PEAD com magnificação de 1.000x e micrografia mostrada em detalhe com magnificação de 5.000x

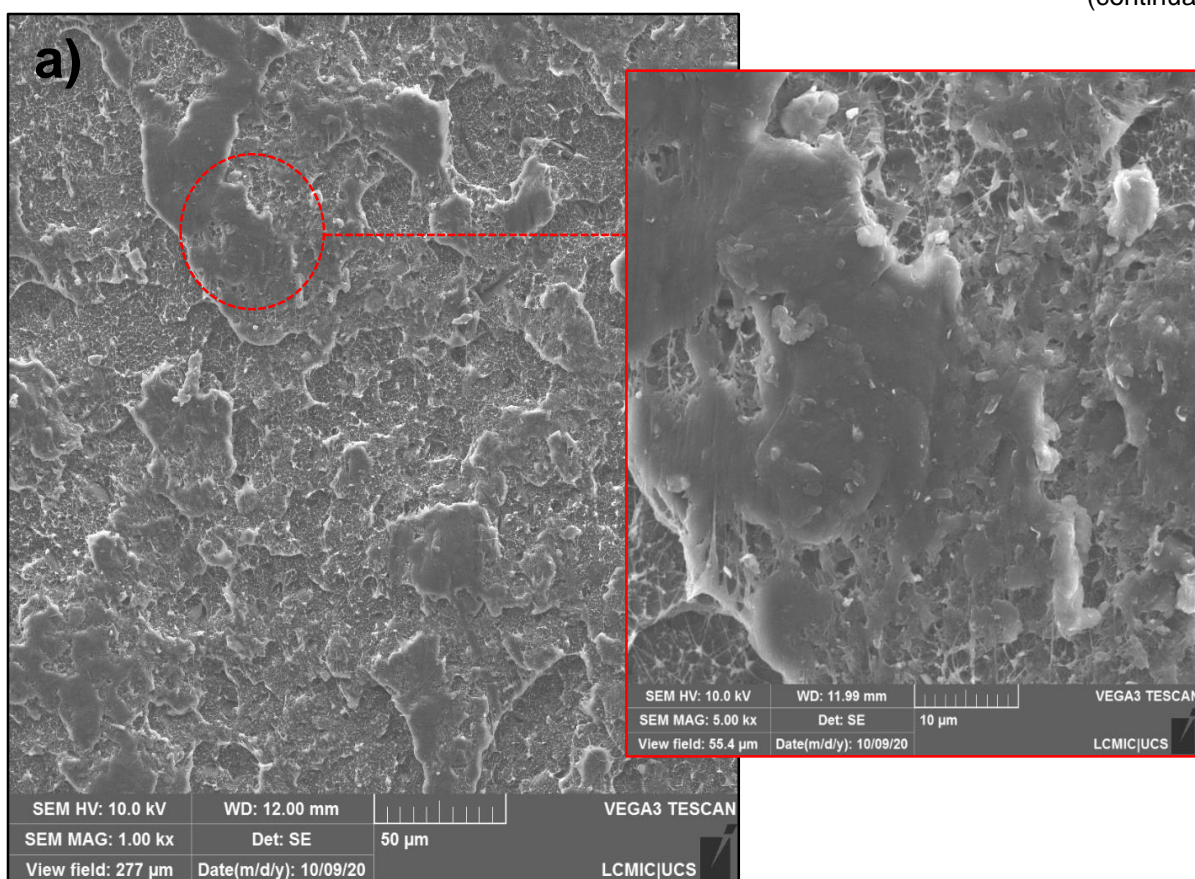


Fonte: A Autora (2020).

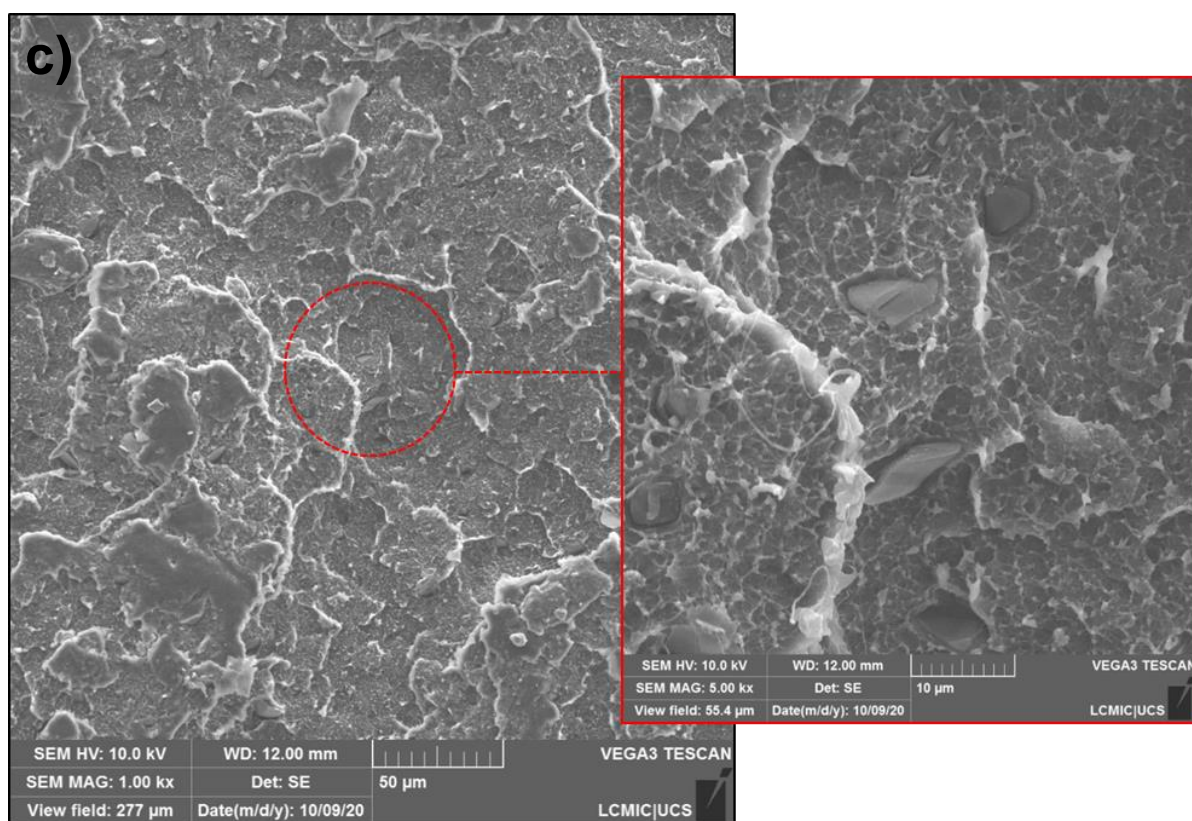
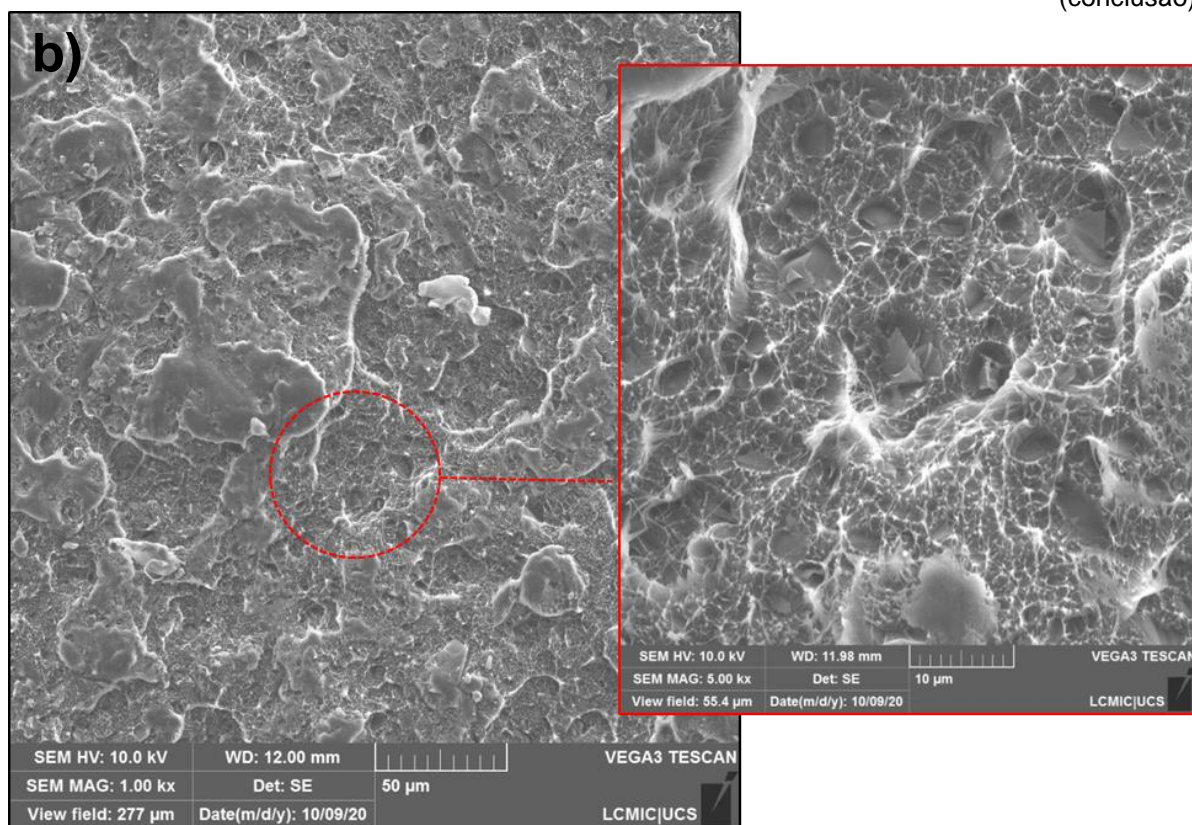
A Figura 15 apresenta as micrografias de MEV-FEG das amostras de PEAD/G nas concentrações de 0,25, 0,5 e 1,0 % (m/m) de grafite. Na imagem 15 (a) é possível visualizar que as partículas foram incorporadas à matriz polimérica. Com o aumento do teor de grafite no polímero é possível verificar a distribuição das lamelas de grafite, Figuras 15 (b) e Figura 15 (c). Observam-se alguns pontos de aglomeração de lamelas de grafite e também é possível observar espaços vazios entre a carga e o polímero, o que evidencia a falta de adesão da carga com a matriz polimérica.

Figura 15 - Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos: (a) PEAD/0,25G, (b) PEAD/0,5G e (c) PEAD/1,0G com magnificação de 1.000x e micrografias mostradas em detalhe com magnificação de 5.000x

(continua)



(conclusão)

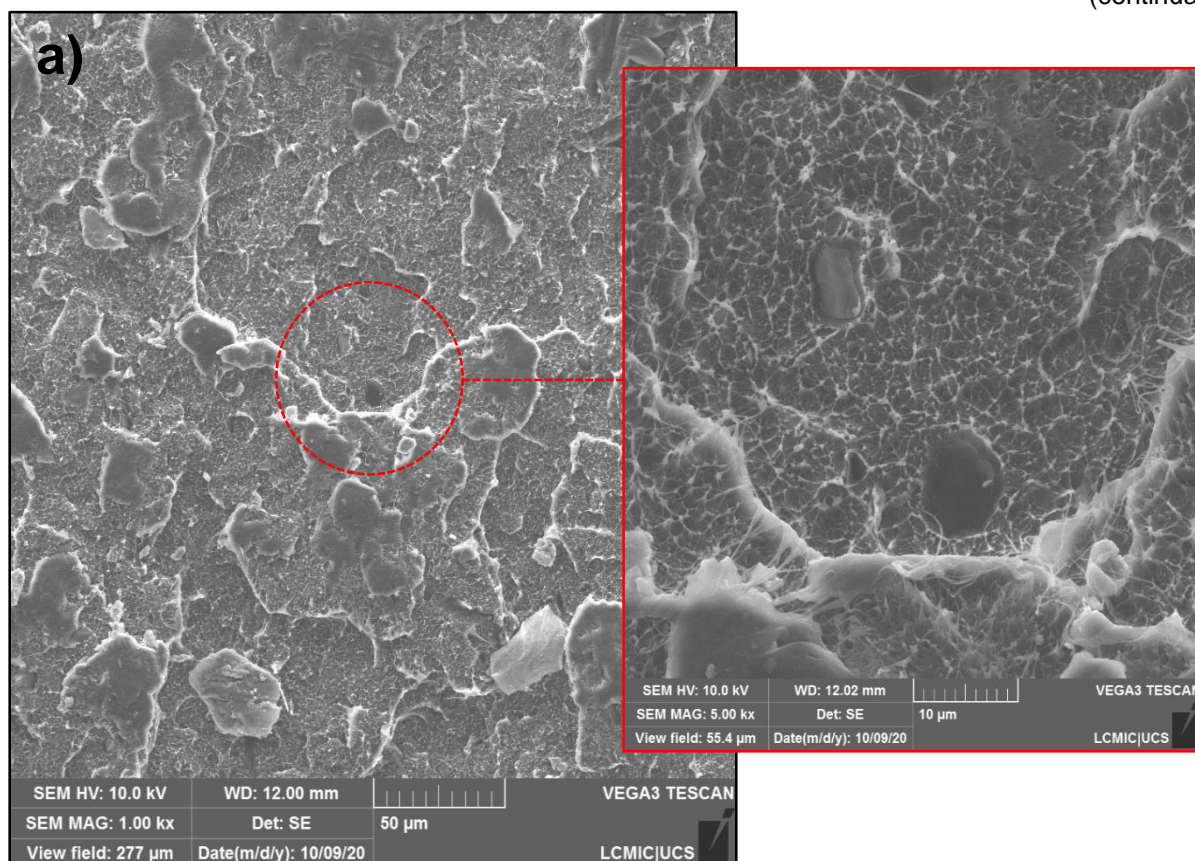


Fonte: A Autora (2020).

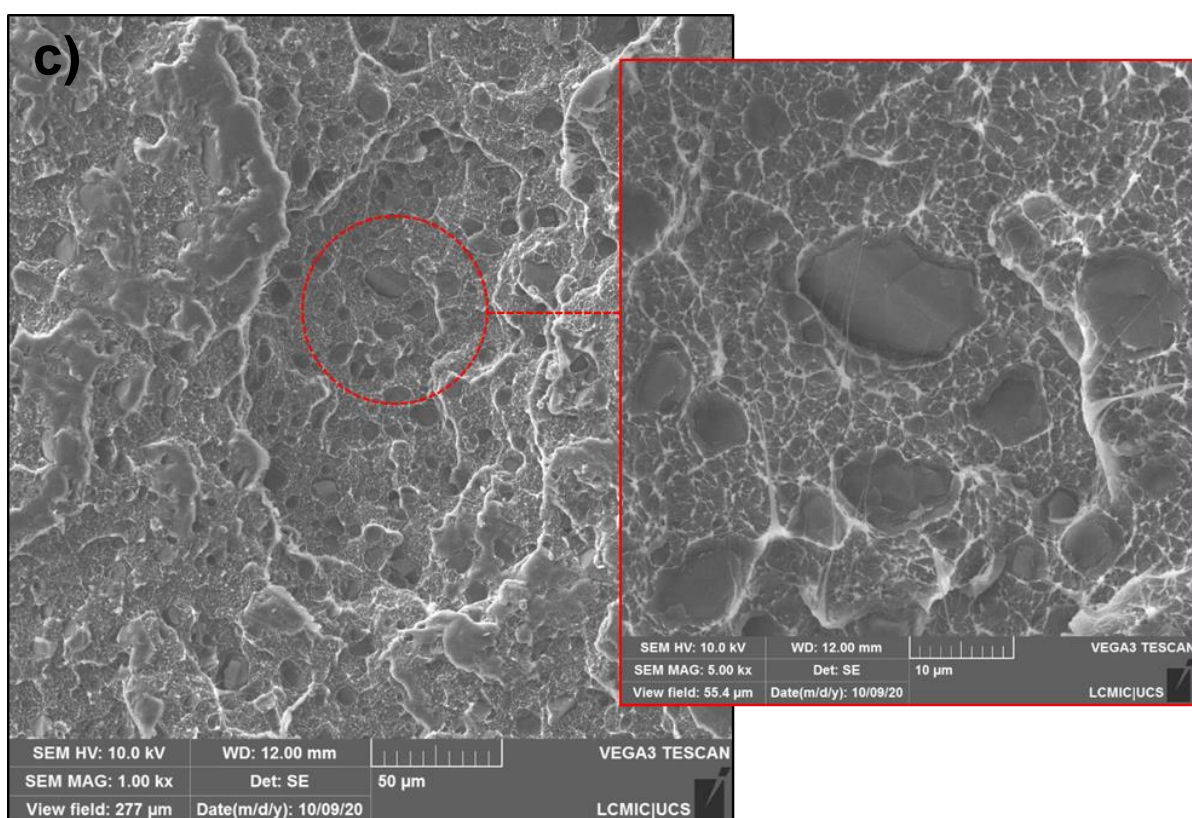
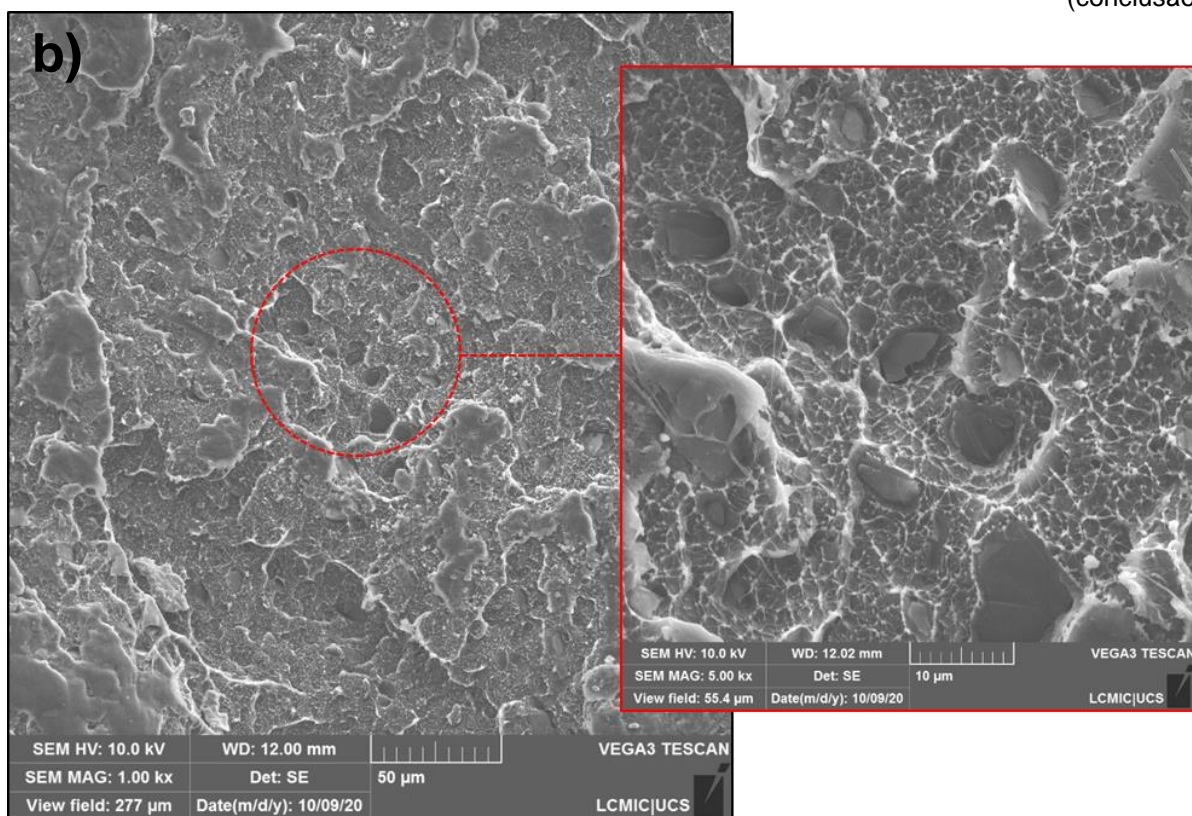
A Figura 16 apresenta as micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos desenvolvidos com a adição de GO. Aparentemente, é possível observar uma boa dispersão GO na matriz polimérica, como mostrado na Figura 16 (c). Por outro lado, é possível visualizar nas imagens a fraca adesão da carga com a matriz, que fica evidente pela existência de espaços vazios entre a carga e o polímero. Lin *et al.* (2018) também observaram baixa adesão do GO com a matriz polimérica de PEAD e atribuíram esse fato ao caráter hidrofílico do GO, que resulta na incompatibilidade com a matriz polimérica altamente hidrofóbica.

Figura 16 - Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos: (a) PEAD/0,25GO, (b) PEAD/0,5GO e (c) PEAD/1,0GO com magnificação de 1.000x e micrografias mostradas em detalhe com magnificação de 5.000x

(continua)



(conclusão)



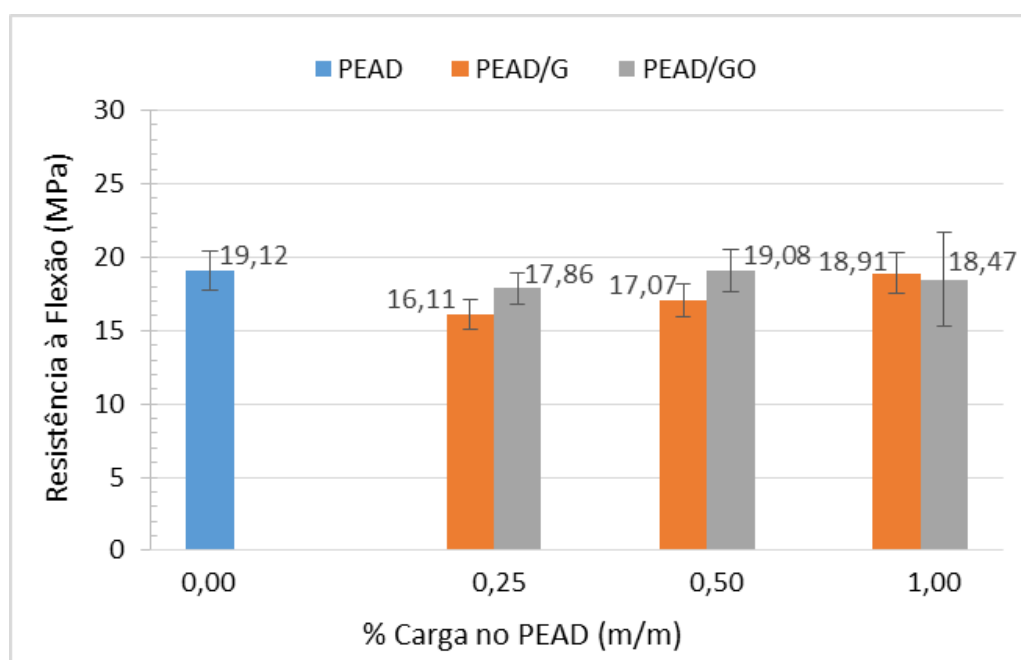
Fonte: A Autora (2020).

Quando amostras de mesmo teor de carga são comparadas, como mostrado na Figura 15 (c) e na Figura 16 (c) para as amostras contendo 1 % (m/m) das estruturas carbonosas em estudo, observa-se que as partículas de GO oferecem uma maior área superficial de contato com a matriz polimérica em relação a oferecida pelas partículas de grafite.

4.2.2 Ensaios mecânicos

O comportamento mecânico dos nanocompósitos de PEAD/G (teores de 0,25, 0,50 e 1,0 % (m/m) de grafite) e dos nanocompósitos de PEAD/GO (teores de 0,25, 0,50 e 1,0 % (m/m) de óxido de grafeno) foi avaliado por meio dos ensaios de flexão e impacto. A Figura 17 apresenta os resultados de resistência à flexão obtidos para o PEAD e para os nanocompósitos.

Figura 17 - Resistência à flexão do PEAD e dos nanocompósitos



Fonte: A Autora (2020).

Verifica-se que a resistência à flexão do PEAD é de 19,12 MPa e a dos nanocompósitos variam de 16,11 MPa a 19,08 MPa, valores menores em relação ao do polímero puro. A diminuição da propriedade pode estar relacionada com a fraca adesão na interface carga/ matriz, como pôde ser verificado nas micrografias de MEV-FEG.

Por outro lado, observa-se uma tendência de aumento do valor da resistência à flexão nas amostras PEAD/G à medida que se aumenta o teor de carga no polímero. Pandey, Singh e Kar (2017) estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PEAD reforçados com grafite com teores de 0 a 50 % (v/v). Os autores verificaram um aumento linear da resistência à flexão com o aumento da carga até o teor 12 % (v/v). O incremento da propriedade com os teores de carga indica que maiores tensões são necessárias para flexionar o material, devido ao aumento da rigidez em decorrência das adições de carga na matriz polimérica (PANDEY; SINGH; KAR, 2017).

No entanto, as amostras de PEAG/GO não apresentaram o mesmo comportamento. Quando o teor de incorporação de GO aumenta de 0,25 para 0,5 % (m/m), observa-se uma tendência de aumento da resistência à flexão do compósito. Porém, quando o teor de adição de GO aumenta para 1% (m/m) observa-se uma redução da resistência à flexão. Esse comportamento pode estar associado à fraca adesão entre a matriz hidrofóbica e a carga hidrofílica. O maior teor de carga também gera maior área de contato entre a matriz e a carga, e como existe fraca adesão interfacial são gerados mais pontos de falha no compósito, o que também contribui para a redução na resistência à flexão.

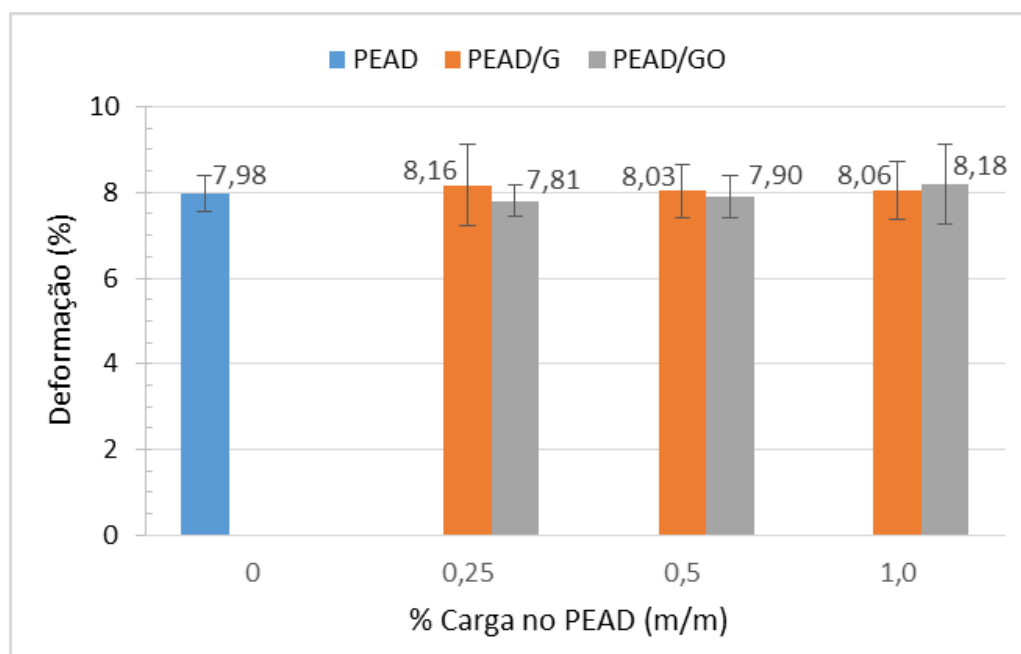
Dentre os nanocompósitos, a amostra PEAD/0,25G apresenta a menor resistência à flexão, sendo esta de 16,11 MPa. Já o maior valor é observado para amostra PEAD/0,5GO, 19,08 MPa. Isso sugere que a amostra reforçada com GO é a mais rígida, podendo levar à um material mais frágil e à consequente diminuição da resistência ao impacto, discutida a seguir.

Contudo, ao considerar o desvio padrão obtido nos ensaios, os valores de resistência a flexão encontrados são muito semelhantes ao do PEAD. O mesmo comportamento foi verificado por King *et al.* (2011) para nanocompósitos de PEAD reforçados com o nanoplaquetas de grafeno esfoliada para as mesmas concentrações estudadas neste trabalho.

A Figura 18 apresenta os resultados de deformação sob flexão, obtidos para PEAD e para os nanocompósitos PEAD/G e PEAD/GO. A incorporação de cargas rígidas no material polimérico pode ocasionar a redução da deformação do compósito. Krupa, Novák e Chodák (2004) estudaram nanocompósitos de PEAD reforçados com grafite e verificaram a diminuição na deformação das amostras em relação ao polímero puro. De acordo com os autores, uma diminuição do percentual de

deformação, geralmente, é observada com o aumento dos teores de carga no polímero. No entanto é possível verificar na Figura 18 que as amostras reforçadas com grafite, tanto quanto as amostras reforçadas com óxido de grafeno, não apresentaram diferenças em relação ao PEAD e nem com o aumento dos teores de carga no polímero. Isso sugere que esta propriedade não é influenciada para nanocompósitos com teores de carga abaixo de 1 % (m/m).

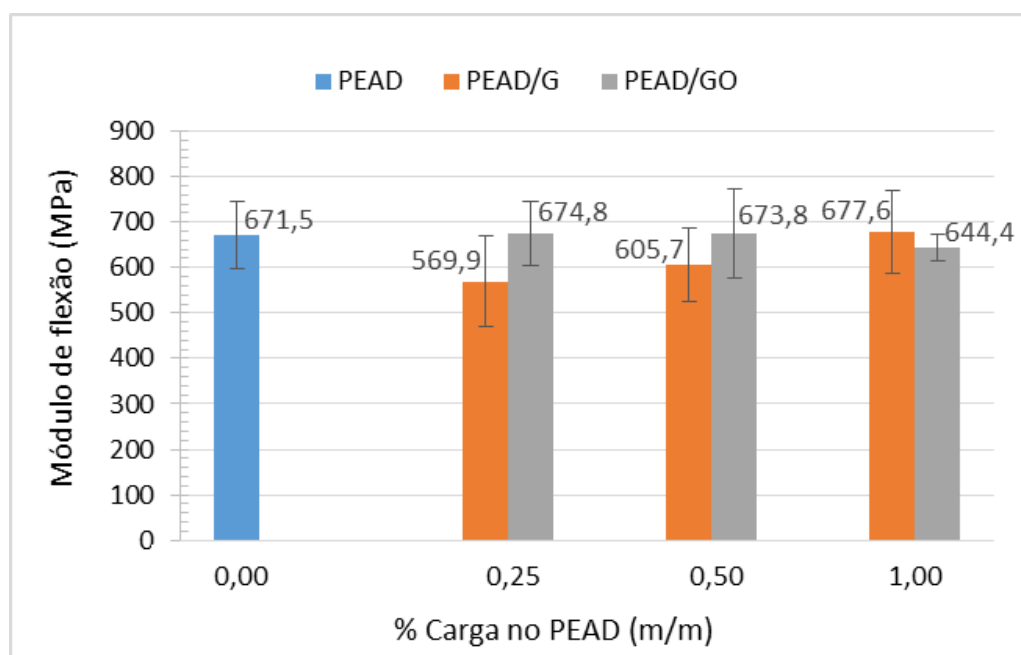
Figura 18 - Deformação sob flexão do PEAD e dos nanocompósitos



Fonte: A Autora (2020).

Através do módulo de flexão é possível obter-se um indicativo da rigidez do material. A Figura 19 apresenta os resultados de módulo de flexão obtidos para o PEAD e para os nanocompósitos.

Figura 19 - Módulo de flexão do PEAD e dos nanocompósitos



Fonte: A Autora (2020).

Observa-se que, para a maioria das amostras, a adição das estruturas carbonosas manteve o módulo de flexão em valores muito semelhantes ao módulo de flexão da matriz. Honaker, Vautard e Drzal (2017) verificaram que a incorporação de teores de até 2,0 % (m/m) de nanoplaquetas de grafeno não alteram significativamente o módulo da matriz de PEAD. Cruz (2010) estudou nanocompósitos de PEAD reforçados com grafite expandido nas concentrações de 0,3 %, 0,8 % e 1,8 % (m/m) e verificou que para os nanocompósitos com até 0,8 % (m/m), o valor do módulo de flexão permaneceu semelhante ao do PEAD puro. A autora sugeriu que os teores de carga incorporados não são suficientes para promover o aumento da rigidez do polímero. De acordo com Server *et al.* (2013) o módulo do nanocompósito é mais dependente da fração incorporada de cada um dos constituintes no nanocompósito, do que da adesão interfacial.

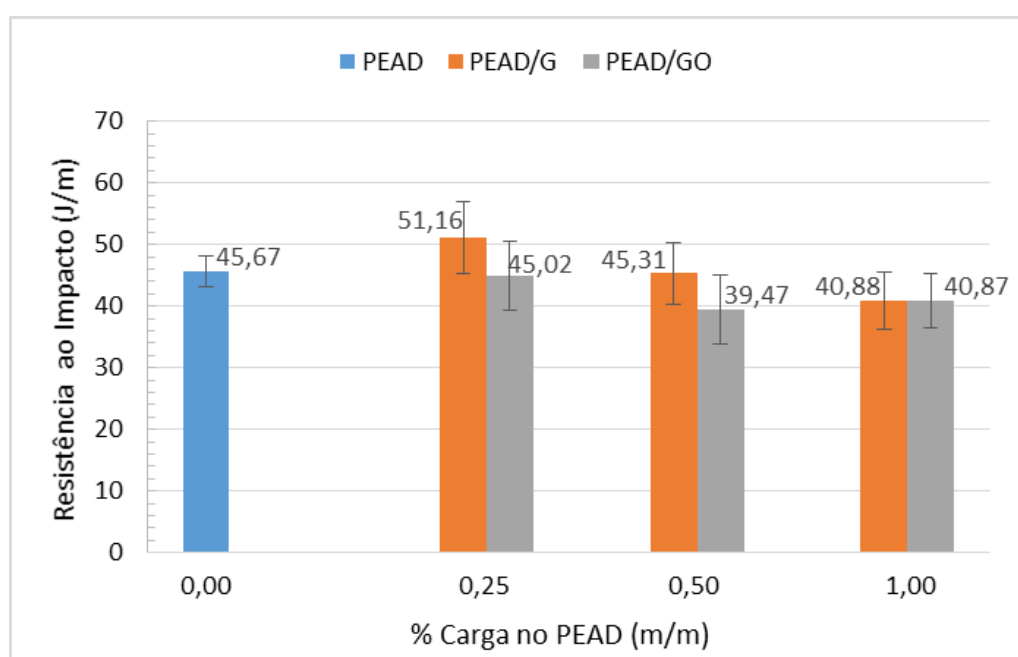
Batista *et al.* (2019) verificaram comportamento semelhante entre a resistência à flexão e o módulo de flexão para nanocompósitos de PEAD reforçados com nanoplaquetas de grafeno. Os autores verificaram que as sucessivas adições de carga até teores de 14 % (m/m), aumentavam tanto a resistência à flexão quanto o módulo de flexão dos nanocompósitos, sendo decorrentes do aumento da rigidez do material devido à adição das cargas (BATISTA *et al.*, 2019). O módulo dos nanocompósitos obtidos nesse trabalho segue a mesma tendência verificada na

resistência à flexão, corroborando com Batista *et al.* (2019). À medida que os teores de cargas são incorporados à matriz polimérica, as amostras de PEAD/G apresentam um comportamento crescente com as adições de carga. Já amostra PEAD/0,5GO tem um módulo de 673,8 MPa, que diminui em 33,2 MPa com a adição de 1,0 % (m/m) de GO.

Para teores de carga de até 0,5 % (m/m), verifica-se que os nanocompósitos reforçados com GO tendem a apresentar maior módulo de flexão quando comparados com os nanocompósitos reforçados com grafite. O menor módulo de flexão é observado para a amostra PEAD/0,25G e o maior é verificado para a amostra reforçada com 0,5 % (m/m) de GO, uma vez que a ao dobrar a carga para 1,0 % (m/m) esse valor diminui. Esse fato pode estar relacionado com a maior área superficial por volume oferecida pelas partículas de GO, como pôde ser visualizado nas micrografias do MEV-FEG (MICHLER, 2015). De acordo com Batista *et al.*, (2019), o maior módulo de flexão verificado para a amostra PEAD/0,5GO sugere que a mesma apresenta maior rigidez.

A Figura 20 apresenta os valores de resistência ao impacto obtidos para as amostras de PEAD e para os nanocompósitos. De acordo com Wei e Bai (2015) a resistência ao impacto reflete a capacidade de um material de absorver energia na fratura quando este é submetido a um golpe repentino.

Figura 20 - Resistência ao impacto do PEAD e dos nanocompósitos



Fonte: A Autora (2020).

É possível observar que o PEAD apresenta resistência ao impacto de 45,67 MPa e os nanocompósitos apresentam valores que variam de 39,47 MPa a 51,16 MPa. Se o desvio padrão for considerado, os valores de resistência ao impacto são semelhantes ao da matriz polimérica.

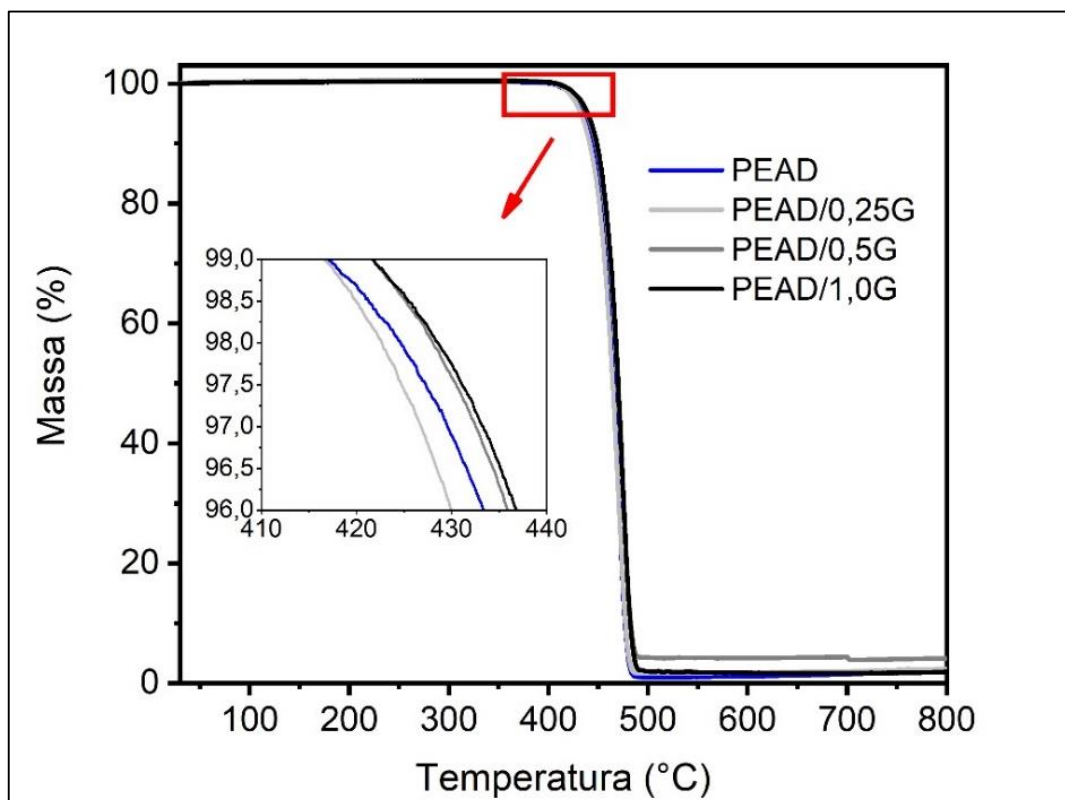
Por outro lado, a resistência ao impacto tende a diminuir conforme os teores de carga são adicionados à ao polímero. De maneira geral, para teores de até 0,5 % (m/m), verifica-se que tanto os nanocompósitos reforçados com GO, quanto os nanocompósitos reforçados com G tem a resistência ao impacto diminuída com o aumento das cargas no polímero.

De fato, a menor resistência ao impacto pode ser visualizada para a amostra PEAD/0,5GO, como foi sugerido nos resultados de resistência à flexão e resistência ao impacto. A menor resistência ao impacto, pode estar relacionada com a falta de adesão entre a carga e a matriz polimérica, como pôde ser visto nas micrografias do MEV. De acordo com Wei e Bai (2015), os espaços vazios entre a carga e o polímero fazem com que a matriz não consiga dissipar efetivamente a energia mecânica externa aplicada, e conseqüentemente a resistência ao impacto diminui. Cruz (2010) também observou uma redução da resistência ao impacto de nanocompósitos de PEAD reforçados com grafite expandida (GE) e atribui o fato à existência de aglomerados na matriz polimérica, pois esse fato leva a propagação de trincas e a conseqüentemente a menor dissipação de energia, diminuindo a resistência ao impacto dos nanocompósitos.

4.2.3 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas obtidas para os nanocompósitos PEAD/G com adição de 0,25 %, 0,5 % e 1,0 % (m/m) de G são apresentadas na Figura 21. Pode-se observar que todos os nanocompósitos apresentam curvas termogravimétricas semelhantes ao do PEAD, independentemente do teor de carga adicionado à matriz polimérica, a degradação ocorre em apenas uma etapa.

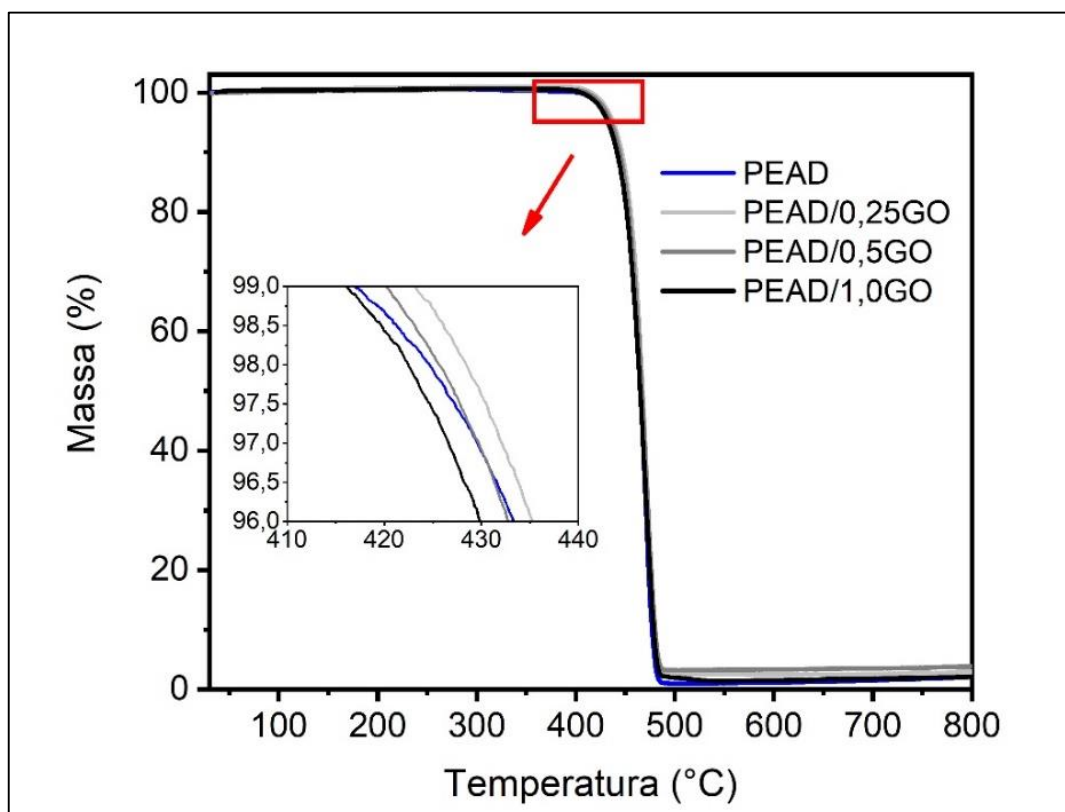
Figura 21 - Curvas termogravimétricas do PEAD e das amostras de PEAD/G



Fonte: A Autora (2020).

O mesmo comportamento foi observado para os nanocompósitos PEAD/GO reforçados com os diferentes teores de carga estudados, conforme pode ser visualizado na Figura 22. Pandey, Singh e Kar (2017) estudaram as propriedades térmicas de compósitos de PEAD reforçados com diferentes teores de grafite, que variavam de 0 a 50 % (v/v). Os autores também verificaram que os termogramas dos compósitos eram semelhantes ao do polímero, com um único estágio de decomposição térmica (PANDEY; SINGH; KAR, 2017). Isso pode indicar que a cisão aleatória das cadeias poliméricas seguida por um processo de transferência radical é o mecanismo de degradação predominante (MESQUITA, 2010).

Figura 22 - Curvas termogravimétricas do PEAD e das amostras de PEAD/GO



Fonte: A Autora (2020).

Na Tabela 5 estão apresentados os dados obtidos a partir da análise termogravimétrica, sendo apresentada a temperatura onde ocorre 3 % de perda de massa, a temperatura de pico, e por fim o teor de cinzas determinado a temperatura de 800 °C. O PEAD possui temperatura de 3 % de perda de massa igual a 429 °C e apresenta apenas uma temperatura de pico, que ocorre a 467 °C. As amostras PEAD/0,25G e PEAD/1,0G apresentam um aumento de 4 °C na temperatura de 3 % de massa e um aumento de 8 °C na temperatura de pico, em relação ao PEAD. Da mesma forma, a amostra PEAD/0,25GO apresenta um aumento na temperatura de 3 % de massa de 3 °C e um aumento de 5 °C na temperatura de pico. Além disso, as temperaturas de pico de todos nanocompósitos avaliados são maiores que a do PEAD. Isso sugere um aumento discreto na estabilidade térmica do PEAD com a adição das cargas no polímero, deslocando as curvas termogravimétricas para o sentido positivo do eixo da abcissa.

Tabela 5 - Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica: temperatura de 3 % de perda de massa (PD); temperatura de pico e teor de cinzas a 800 °C

AMOSTRAS	T _{3 % PD} (°C)	T _{Pico} (°C)	Teor de cinzas (%) (800 °C)
PEAD	429	467	2,1
PEAD/0,25G	427	471	2,4
PEAD/0,5G	433	475	4,1
PEAD/1,0G	433	475	1,9
PEAD/0,25GO	432	472	3,0
PEAD/0,5GO	430	473	3,9
PEAD/1,0GO	427	471	2,2

Fonte: A Autora (2020).

Toh *et al.* (2018) estudaram nanocompósitos de PEAD reforçados com óxido de grafeno reduzido, nas concentrações de 0,025, 0,1 e 1,0 % (m/m). Os autores verificaram o aumento da estabilidade térmica para as amostras com teores de 0,1 e 1,0 % (m/m). As amostras reforçadas com 0,1 e 1,0 % (m/m) apresentaram maiores temperaturas iniciais de degradação térmica e aumento de temperatura de pico de 3 °C e 4 °C, respectivamente, em relação ao polímero puro. Já Okan (2017) observou um aumento 75, 85 e 90 °C da temperatura inicial de degradação em nanocompósitos de PEAD reforçados com 0,5, 1,0 e 2,0 % (mm/) de óxido de grafeno termicamente esfoliado. O autor atribuiu o resultado obtido a dispersão da carga e à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas. Pandey, Singh e Kar (2017) relataram que houve um aumento da estabilidade térmica do PEAD com a adição de grafite no polímero e, o aumento da estabilidade térmica ficava mais pronunciado, conforme maiores teores de carga eram adicionados à matriz polimérica. Os autores explicam que o grafite, um material altamente estável, retarda a degradação do polímero (PANDEY; SINGH; KAR, 2017). O aumento da estabilidade térmica, também pode ser explicado em termos do efeito de barreira das nanopartículas, que dificulta o transporte de produtos voláteis de decomposição, do interior do polímero para a fase gasosa, retardando o processo de decomposição (QUILES-DÍAZ, 2017).

Também observar-se que a amostra PEAD/1,0G apresenta um aumento de 8° C na temperatura de pico, enquanto que a amostra de PEAD/1,0GO apresenta um

aumento de 4 °C. Acredita-se que a aparente menor estabilidade térmica do GO em relação ao grafite esteja associada a estrutura oxigenada do GO ou, ainda, à possível presença de elementos inorgânicos provindos do processo de síntese do GO, fatores que favorecem o processo de degradação do polímero.

Contudo, de maneira geral, pode-se dizer que os nanocompósitos obtidos, tanto com adição de G quanto com adição de GO, não apresentaram alterações relevantes no comportamento térmico do PEAD.

As amostras reforçadas com mesmo teor de estrutura carbonosa apresentam teores de cinzas semelhantes. As amostras PEAD/0,5G e PEAD/0,5GO apresentaram 4,1 e 3,9 % de teor de cinzas, respectivamente. Teores de cinzas de 1,9 e 2,2 % foram obtidos para as amostras PEAD/1,0G e PEAD/1,0GO, respectivamente. De acordo com Zhang *et al.* (2010) e Negreti (2016), a remoção quase que total dos grupos oxigenados do GO se dá por volta dos 600 °C, levando a reestruturação parcial da estrutura grafítica e à consequente semelhança no teor de cinzas das amostras. Assim, os valores obtidos demonstram uma aparente homogeneidade na composição das mesmas. Um menor teor de cinzas foi encontrado para a amostra PEAD/1,0G, o que pode estar associado ao início da decomposição da estrutura grafítica próximo a 800 °C (PAVOSKI, 2014).

5 CONCLUSÕES

Neste estudo diferentes teores de grafite e de óxido de grafeno foram incorporados à matriz de polietileno de alta densidade, utilizando-se um misturador termocinético. Os efeitos desta incorporação nas propriedades mecânicas de flexão e térmica foram avaliados, e a morfologia dos nanocompósitos verificada. As análises morfológicas apontaram que a técnica de mistura utilizada proporcionou uma boa dispersão das cargas junto à matriz de PEAD. Apesar da boa dispersão, foi comprovada a fraca adesão do óxido de grafeno e do grafite com a matriz polimérica.

Diferente do esperado, tanto a incorporação de G quanto a de GO não alterou de forma expressiva as propriedades mecânicas de flexão e impacto do PEAD. No entanto, foi possível notar uma tendência no aumento das propriedades mecânicas conforme os teores das cargas foram adicionados ao polímero, indicando que estudos com maiores teores de carga podem resultar no aprimoramento das propriedades mecânicas do PEAD.

Dentre os nanocompósitos, as amostras reforçadas com GO apresentaram uma tendência ao melhor desempenho nas propriedades de flexão em relação às amostras reforçadas com G. A amostra PEAD/0,5GO apresentou os maiores valores de resistência à flexão e módulo de flexão, evidenciando a maior rigidez do material. Por outro lado, a amostra PEAD/1,0GO apresentou diminuição da rigidez, sendo atribuída à fraca adesão carga/matriz, intensificada pelo aumento do número de partículas.

A incorporação dos diferentes teores de G e GO não influenciaram a estabilidade térmica da matriz polimérica de PEAD. Isso ficou comprovado com o auxílio da análise termogravimétrica, que apontou temperaturas de degradação térmica para os nanocompósitos semelhantes ao do PEAD. O teor de cinzas encontrado para os nanocompósitos de mesmo percentual de carga evidencia a homogeneidade entre as mesmas, sabendo que a remoção dos grupos oxigenados do GO leva à reestruturação parcial da estrutura gráfica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

- Realizar uma análise estatística dos dados obtidos para comprovar se existem diferenças significativas entre os resultados obtidos nos ensaios mecânicos;
- Adicionar agentes de acoplamento ao compósito para verificar se estes podem melhorar a adesão das estruturas carbonosas ao polímero.
- Avaliar o desempenho mecânico e térmico dos nanocompósitos com a incorporação de teores superiores a 1 % (m/m) de estruturas carbonosas.

REFERÊNCIAS

- AGUILAR, A. C *et al.* High-density polyethylene/graphene oxide nanocomposites prepared via *in situ* polymerization: morphology, thermal, and electrical properties: Morphology, thermal, and electrical properties. **Materials Today Communications**, [S. l.], v. 16, p. 232-241, Sept. 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256**: Standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics. West Conshohocken, PA, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638**: Standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken, PA, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790**: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. West Conshohocken, PA, 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3878**: Standard terminology for composite materials - composites. West Conshohocken, PA, 2016.
- BATISTA, N. L. Mass-produced graphene - HDPE nanocomposites: thermal, rheological, electrical, and mechanical properties. **Polymer Engineering & Science**, [S. l.], v. 59, n. 4, p. 675-682, 8 Apr. 2019.
- BELÉM, J. Grafita. *In*: SOARES, A. C. P. *et al.* **Recursos minerais de Minas Gerais: síntese do conhecimento sobre as riquezas minerais, história geológica, e meio ambiente e mineração de Minas Gerais**. Belo Horizonte: Companhia de desenvolvimento de Minas Gerais, 2018.
- BOTAS, C. *et al.* Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **Carbon**, [S. l.], v. 65, p. 156-164, Dec. 2013.
- BRANDENBURG, R. F. Influence of mixing methods on the properties of high density polyethylene nanocomposites with different carbon nanoparticles. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S. l.], v. 22, n. 4, p. e-11888, Oct. 2017.
- BRASKEM. Catálogo de produtos. Polietileno de alta densidade. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos>. Acesso em: 21/04/2020.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9ª ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2018.
- CAMARGOS, J. S. F. *et al.* Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, [S.l.], v. 3, n. 8, p. 1118-1130, 28 Sept. 2017.

CENPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais. **Benefícios e riscos das nanotecnologias**. Set, 2019. Disponível em: http://cnpem.br/wp-content/uploads/2019/10/SEPARATA-CNPEM-02_Benef%C3%ADcios-e-riscos-das-nanotecnologias.pdf. Acesso em: 07 abr. 2020.

CHEN, J. *et al.* High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. **Carbon**, [S. l.], v. 81, p. 826-834, Jan. 2015.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 43, n. 1, p. 291-312, Aug. 2014.

CRUZ, K. Z. C. D. **Nanocompósitos de polietileno de alta densidade/grafite obtidos via polimerização *in situ***. 2010. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

COUTINHO, F. M. B. *et al.* Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 1, p. 01-13, jan. 2003.

DREYER, R. D. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 228-240, Oct. 2010.

FERREIRA, V. B. Nanotecnologia e sua importância no contexto brasileiro. *In: E-science e políticas públicas para ciência, tecnologia e inovação no Brasil*. Salvador: EDUFBA, 2018, p. 97- 106. *E-book*.

FIM, F. D. C. *et al.* Comparação entre nanocompósitos de polietileno/nanotubos de carbono e polietileno/nanolâminas de Grafeno obtidos por polimerização *in situ*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 24, n. 3, p. 373-380, mai./jun. 2014.

FIM, F. D. C. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização *in situ***. 2012. 105 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

HONAKER, K.; VAUTARD, F.; DRZAL, L.T. Investigating the mechanical and barrier properties to oxygen and fuel of high density polyethylene–graphene nanoplatelet composites. **Materials Science and Engineering: B**, [S. l.], v. 216, p. 23-30, Fev. 2017.

HU, H. *et al.* Characterizing and Modeling mechanical properties of nanocomposites-review and evaluation. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, [S. l.], vol. 9, n. 4, p. 275-319, Jan. 2010.

JARA, A. D. *et al.* Purification, application and current market trend of natural graphite: a review. **International Journal of Mining Science and Technology**, [S. l.], v. 29, n. 5, p. 671-689, Sept. 2019.

KARAK, N. Fundamentals of nanomaterials and polymer nanocomposites. *In*: KARAK, N. **Nanomaterials and polymer nanocomposites: raw materials to applications**. [S. l.]: Matthew Deans, 2019. p. 1 - 45.

KING, J. A. *et al.* Characterization of exfoliated graphite nanoplatelets/polycarbonate composites: electrical and thermal conductivity, and tensile, flexural, and rheological properties. **Journal of Composite Materials**, [S. l.], v. 46, n. 9, p. 1029-1039, 15 Aug. 2011.

KRUPA, I.; NOVÁK, I.; CHODÁK, I. Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 145, n. 2-3, p. 245-252, Sept. 2004.

LENTZ, A. M. **Óxido de grafite e polianilina como carga em nanocompósitos poliolefinicos**. 2016. 47 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande Sul. Porto Alegre, 2016.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 2ª ed. rev. e ampl. São Paulo, SP: Blücher, 2018.

LIMA, M. E. A. *et al.* Influência do tipo de grafite nas propriedades mecânicas do nanocompósito de nanolâminas de grafeno com polietileno de ultra alta massa molar (NG/PEUAPM). *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 22., 2016, Natal. **Anais [...]**. Natal: CBECiMat, 2016.

LIN, S. *et al.* Evaluation of the thermal, mecânica and dynamic mechanical characteristics of modified grafite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 132, p. 61-68, Jan. 2018.

LIU, Z. *et al.* High thermal conductivity of flake graphite reinforced polyethylene Composites fabricated by the powder mixing method and the melt-extruding Process. **Polymers**, [S. l.], v. 10, n. 7, p. 693-705, June 2018.

LÓPEZ, M. D. P. L. *et al.* Optimization of the synthesis procedures of graphene and graphite oxide. **Recent advances in graphene research**, [S. l.], p. 115-133, 12 Oct. 2016.

MEHL, H. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n.10, p. 1639-1645, abr. 2014.

MESQUITA, F. A. **Modificações das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão**. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

MICHLER, S. Composites. *In*: MICHLER, G. H. **Atlas of polymer structures morphology, deformation and fracture structures**. Munique, BY: Carl Hanser Verlag, 2015. p. 427-461.

MOKHENA, T. C. *et al.* Thermal conductivity of graphite-based polymer composites. *In*: SHAHZAD, A. **Impact of thermal conductivity on energy technologies**. London: IntechOpen, 2018. p. 181- 197.

NEGRETI, Maria Anita de Paula. **Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido**. 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – São Paulo, 2016.

NUNES, E.D. C. D; LOPES, F. R. S. **Polímeros: conceitos, estrutura molecular, classificação e propriedades**. 1ª ed. São Paulo, SP: Érika, 2014. *E-book*. ISBN 978-85-365-2050-6.

OKAN, B. S. Fabrication of multilayer graphene oxide-reinforced high-density polyethylene nanocomposites with enhanced thermal and mechanical properties via thermokinetic mixing. **Turkish Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 41, p. 381-390, Nov. 2017.

OLIVEIRA, M.D.; POLETTO, M.; SEVERO, T.C. Rota química para produção de óxido de grafeno a partir da oxidação do grafite comercial. **Revista Interdisciplinar de Ciências Aplicada (RICA)**, Bento Gonçalves, v. 3, n. 6, p. 16-20, dez. 2018.

PANDEY, A. K.; SINGH, K.; KAR, K. K. Thermo-mechanical properties of graphite-reinforced high-density polyethylene composites and its structure–property corelationship. **Journal of Composite Materials**, [S. l.], v. 51, n. 12, p. 1769-1782, Dec. 2016.

PASSADOR, F.R. *et al.* Nanocomposites of polymer matrices and lamellar clays. *In*: RÓZ *et al.* **Nanostructures**, [S. l.]: Matthew Deans, 2017. p. 187-207.

PAVOSKI, G. **Estudo da obtenção de grafeno a partir de grafite e o seu uso em nanocompósitos poliolefinicos**. 2014. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

PISCOPO, M. R. *et al.* O setor brasileiro de nanotecnologia: Oportunidades e desafios. **Revista de Negócios**, Blumenau, v. 19, n. 4, p. 43-63, out/dez. 2014.

QUILES-DÍAZ, S. *et al.* Influence of the chemical functionalization of graphene on the properties of polypropylene-based nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 100, p. 31-39, Sept. 2017.

SEVER, K. *et al.* Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 53, p. 226-233, Oct. 2013.

SILVA, B. L. *et al.* Influence of intercalation methods in properties of clay and carbon nanotube and high density polyethylene nanocomposites. **Materials Research**, São Carlos, v. 17, n. 6, p. 1628-1636, Dez. 2014.

SCHULZ, P. A. Há mais história lá embaixo - um convite para rever uma palestra. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 40, n. 4, e4210, out./dez. 2018.

TANAKA, T. *et al.* Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 669-681, Aug. 2005.

TIWARI, S. K. *et al.* Graphene research and their outputs: status and prospect: Status and prospect. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 10-29, Mar. 2020.

TOH, G. Y. *et al.* Physicochemical properties of reduced graphite oxide conglomerated polyethylene nanocomposites. **Polymer International**, [S. l.], v. 67, n. 12, p. 1638-1647, Sept. 2018.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. Composites market. *In: Chemicals and materials: market research report*. Disponível em: <https://www.transparencymarketresearch.com/composites-market.html>. Acesso em: 23/03/2020.

TRIPATHI, S. N. *et al.* Polyolefin/graphene nanocomposites: a review. **RSC Advances**, [S. l.], v. 7, n. 38, p. 23615-23632, 2017.

USGS - United States Geological Survey. Mineral commodity summaries 2020. **U.S. Geological Survey**, Reston, VA, 2020.

WEI, P.; BAI, S. Fabrication of a high-density polyethylene/graphene composite with high exfoliation and high mechanical performance via solid-state shear milling. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 114, p. 93697-93705, Oct. 2015.

ZHANG, K. *et al.* Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 22, n. 4, p. 1392-1401, Feb. 2010.

ZARBIN, A. G. J.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestrutura de carbono (nanotubos, Grafeno): quo vadis? **Química Nova**, São Paulo, v. 36, p. 1533-1539, out. 2013.

ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Algumas estruturas do carbono elementar e sua importância para o desenvolvimento e soberania do Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 10, p. 1225-1231, out. 2019.