

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

AMANDA LUIZA SANDES MARTINS ANDREZO

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO À BASE DE
ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA APLICAÇÕES EM INTERFACES
TÉRMICAS**

**RIO DE JANEIRO
2021**

AMANDA LUIZA SANDES MARTINS ANDREZO

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO À BASE DE
ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA APLICAÇÕES EM INTERFACES
TÉRMICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Wagner Anacleto Pinheiro, D.Sc
Maria de Fátima Vieira Marques, D.Sc.

Rio de Janeiro

2021

©2021

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Sandes Martins Andrezo, Amanda Luiza.

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA APLICAÇÕES EM INTERFACES TÉRMICAS / Amanda Luiza Sandes Martins Andrezo. – Rio de Janeiro, 2021.

86 f.

Orientador(es): Wagner Anacleto Pinheiro e Maria de Fátima Vieira Marques.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2021.

1. Grafeno. 2. Compósito. 3. Espectroscopia. 4. Planejamento de Experimentos. 5. Condutividade Térmica.. i. Anacleto Pinheiro, Wagner (orient.) ii. Vieira Marques, Maria de Fátima (orient.) iii. Título

AMANDA LUIZA SANDES MARTINS ANDREZO

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITO À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO PARA APLICAÇÕES EM INTERFACES
TÉRMICAS**

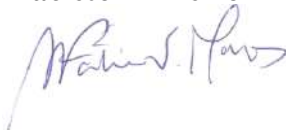
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador(es): Wagner Anacleto Pinheiro e Maria de Fátima Vieira Marques.

Aprovado em Rio de Janeiro, 15 de Dezembro de 2021, pela seguinte banca examinadora:



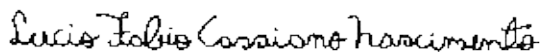
Ten Cel **Wagner Anacleto Pinheiro** - D.Sc. do IME - Presidente



Profa. **Maria de Fátima Vieira Marques** - D.Sc. do IMA/UFRJ



Maj **Maria Helena Gonçalves Pereira** - D.Sc. do CTEEx



Maj **Lucio Fabio Cassiano Nascimento** - D.Sc. do IME



Prof. **Emerson Oliveira da Silva** - D.Sc. do IMA/UFRJ.

Rio de Janeiro
2021

Este trabalho é dedicado à memória de Denize Bezerra Moraes, uma grande avó, mãe e irmã, meu exemplo de resiliência e uma de minhas maiores admiradoras e incentivadoras!

Te amarei para sempre, Vó!

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus pela providência e fidelidade com a qual ele me contemplou durante toda minha vida, inclusive durante o mestrado. Agradeço também a toda minha família, em especial ao meu marido Vítor Andrezo, por todo apoio, compreensão e aos meus pais Antônio e Dinelza e aos meus tios Deise e Alexandre pelas orações e carinho nos momento mais atribulados desta jornada.

Agradeço ao meu orientador Wagner Anacleto Pinheiro pela confiança no meu trabalho e paciência no desenvolvimento do estudo e a minha orientadora Maria de Fátima Vieira Marques pela ajuda e socorro sempre presente, além do exemplo de pesquisadora brilhante que um dia desejo alcançar. Trabalhar com os senhores foi certamente um desafio surpreendente e maravilhoso.

Agradeço também meus amigos: Raíssa, Jovine, Priscilla, Larissa, Meliande, Rodrigues, Andreza, Paulo, Arquimedes, Lucas, Daysianne, Caio Borges, Paulo, Anthony e Ludmila pela parceria construída, pelo suporte emocional e técnico, em nome dos quais represento todos aqueles que contribuíram para o sucesso desse trabalho.

Agradeço também toda a ajuda da Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono, do Laboratório de Materiais do CTEEx, do Instituto de Macromoléculas da UFRJ, do Instituto Nacional de Metrologia, do Instituto de Defesa Química Biológica Radiológica e Nuclear pelo apoio técnico na condução da pesquisa.

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente,
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

RESUMO

Na tentativa de impulsionar o desenvolvimento da eletrônica, estudos ao redor do mundo têm se voltado ao desenvolvimento de soluções para a dissipação de calor. Entre os principais materiais, encontra-se a utilização de materiais compósitos com cargas de elevada condutividade térmica como o grafeno. A dificuldade de produzir o grafeno em sua forma mais pura e isolada, especialmente em larga escala, tem levado os cientistas a buscar alternativas de produção. Entre as diversas formas de produção do grafeno e seus derivados, a única até a atualidade considerada viável em larga escala é a produção através da intercalação e oxidação da grafite por fortes agentes oxidantes, como por exemplo o método de oxidação proposto por Marcano. Para restaurar posteriormente as propriedades de condução, é preciso que o material produzido seja submetido a um processo de redução. A redução térmica é uma das técnicas mais utilizadas e diversos estudos atuais têm utilizado aquecimento por radiação micro-ondas. O principal objetivo deste trabalho foi a confecção e caracterização de óxidos de grafeno reduzido por micro-ondas e de estruturas compósitas à base de óxido de grafeno reduzido para possíveis aplicações como materiais de interface térmica. As caracterizações das cargas produzidas mostraram que a redução do óxido de grafeno produzido pelo método de Marcano por micro-ondas em meio híbrido de n-metilpirrolidona e ácido ascórbico permitiu alcançar excelentes resultados, com redução das bandas relativas aos grupos oxigenados nos espectros de FTIR e UV-Vis, redução da distância interplanar do plano (002) de 0,905 para 0,345, aumento da razão C/O em 481,8% em relação ao GO de origem e ainda uma razão I_D/I_G de 1,49. Já as caracterizações realizadas nos compósitos mostraram a presença de bandas características da reação do anidrido maleico com o polietileno, ainda que em pequena proporção no espectro de FTIR. Constatou-se um aumento na cristalinidade dos compósitos em função da adição do óxido de grafeno reduzido tanto na análise de DSC, quanto na difração de raios X, além do efeito também positivo dessa variável na condutividade térmica, dureza e temperatura de degradação. Por fim, observou-se que, em geral, o aumento das variáveis de velocidade de rotação do parafuso e tempo de residência melhoram a homogeneidade das partículas na matriz e potencializam o efeito da inserção do RGO.

Palavras-chave: Grafeno. Compósito. Espectroscopia. Planejamento de Experimentos. Condutividade Térmica..

ABSTRACT

In an attempt to boost the development of electronics, studies around the world have turned to the development of solutions for heat dissipation. The use of composite materials with loads of high thermal conductivity, such as graphene, are the main materials in studying. The difficulty to produce graphene in its purest and most isolated form, especially on a large scale, has led scientists to look for production alternatives. Among the various forms of production of graphene and its derivatives, one of the most common approaches and the only one currently considered viable on a large scale is the production through intercalation and oxidation of graphite by strong oxidizing agents, such as the oxidation method proposed by Marcano. To later restore the conduction properties, the material produced must undergo on a reduction process. Thermal reduction is one of the most used techniques and several studies have used microwave radiation heating. The main objective of this work was the manufacture and characterization of microwave-reduced graphene oxides and composite structures based on reduced graphene oxide for possible applications as thermal interface materials. The characterizations of the produced charges showed that the reduction of graphene oxide produced by the Marcano method by microwaves in a hybrid medium of n-methyl-pyrrolidone and ascorbic acid allowed to obtain excellent results, with reduction of the oxygenated group bands in the FTIR and UV spectra -Vis, reduction of the interplanar distance from the plane (002) from 0.905 to 0.345 and increase of the C/O ratio by 481.8%. On the other hand, the characterizations carried out in the composites showed the presence of characteristic bands of the reaction of maleic anhydride with polyethylene, although in a small proportion in the FTIR spectrum. There was an increase in the crystallinity of the composites due to the addition of reduced graphene oxide in the DSC and X-ray diffraction analysis, in addition to the positive effect of this variable on thermal conductivity, Shore hardness and degradation temperature. Finally, it was observed that, in general, the increase in screws rotation speed and residence time variables improves the homogeneity of the particles in the matrix and enhances the effect of the insertion of the RGO.

Keywords: Graphene. Composite. Spectroscopy. Design of Experiments. Thermal Conductivity..

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1	Mapa de calor relacionando países mais influentes na área de aplicações térmicas de grafeno e derivados.	18
Figura 2.1	Esquema estrutural de contato entre a fonte de calor e o dissipador sem (a) e com (b) o material de interface térmica.	19
Figura 2.2	(a) Estrutura do grafeno em hibridização sp_2 e (b) Alótropos de carbono e suas hibridizações em estrutura ternária.	22
Figura 2.3	Esquema de intercalação e oxidação da estrutura grafítica.	24
Figura 2.4	Evolução das publicações na área de compósitos ao longo dos últimos 50 anos. (Lens.org)	29
Figura 2.5	Níveis de dispersão de nanocargas.	30
Figura 2.6	Célula unitária do polietileno.	31
Figura 2.7	Esferulita (a) e esquema e material semicristalino (b).	32
Figura 2.8	Esquemas dos principais métodos de processamento de nanocompósitos.	35
Figura 3.1	Fluxograma de fabricação do óxido de grafeno.	41
Figura 3.2	Equipamento utilizado na redução assistida por micro-ondas (a) e termopar utilizado para levantamento do perfil de temperatura (b).	42
Figura 3.3	(a) Extrusora de bancada utilizada para o processamento do polímero e dos nanocompósitos; (b) dupla rosca contra-rotante.	43
Figura 3.4	Aspecto macrográfico dos compósitos produzidos no bloco 1.	48
Figura 3.5	Aspecto macrográfico dos compósitos produzidos no bloco 2.	49
Figura 4.1	Espectros de FTIR do óxido de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos - RGO HB e RGO 800 W.	50
Figura 4.2	Espectros de Raman do óxido de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos - RGO HB e RGO 800 W.	51
Figura 4.3	Difratograma de raios X das amostras GO, RGO 800 W e RGO HB.	53
Figura 4.4	Espectroscopia de UV-Vis de (a) dispersões de GO, RGO HB, e RGO 800 W; e (b) de filmes produzidos.	54
Figura 4.5	Espectro de XPS do (a) GO, (b) RGO HB, (c) RGO 800 W, e espectro de XPS de alta resolução em carbono de (d) GO, (e) RGO HB, e (f) RGO 800 W.	56
Figura 4.6	Classificação dos materiais produzidos segundo método de King.	57
Figura 4.7	Análise termo-gravimétrica do GO, RGO HB e RGO 800 W.	57
Figura 4.8	Perfil de temperatura dos processos de redução dos óxidos de grafeno reduzidos.	58
Figura 4.9	Comparação de microestruturas em SEM de (a) grafite recebido, (b) óxido de grafeno produzido e (c) óxido de grafeno HB produzido.	59

Figura 4.10	Comparação de microestruturas em SEM de (a) GO, (b) RGO 800 W e (c) RGO HB.	59
Figura 4.11	Espectros de FTIR-ATR das corridas (a) do bloco 1 e (b) do bloco 2.	60
Figura 4.12	(a) Espectro comparativo do anidrido maleico e corrida 11 e (b) espectro de referência de polietileno extrusado com anidrido maleico.	61
Figura 4.13	Difratogramas de raios X das amostras compósitas do bloco 1.	62
Figura 4.14	Difratogramas de raios X das amostras compósitas do bloco 2.	63
Figura 4.15	Análise termogravimétrica das corridas (a) do bloco 1 e (b) do bloco 2.	65
Figura 4.16	Análise da temperatura de degradação máxima das corridas em função do teor de RGO.	67
Figura 4.17	Gráfico de interação entre velocidade de rotação, teor de RGO e T_{max}	68
Figura 4.18	Gráfico da condutividade térmica em função do teor de óxido de grafeno reduzido.	70
Figura 4.19	Gráfico de fluxo de calor da análise de DSC em a) resfriamento e b) segundo aquecimento.	71
Figura 4.20	Áreas de maior concentração de RGO nas estruturas compósitas (a) no bloco 1 e (b) no bloco 2.	73
Figura 4.21	Estruturas em esferulitas no plano nas corridas (a) Corrida 4, (b) corrida 5, (c) corrida 6, (d) corrida 7, (e) corrida 11 e (f) corrida 14.	74
Figura 4.22	Diagrama de morfologias propostas por Brener para cristalização de polímeros confinados, onde Δ representa a condição de resfriamento e ϵ o grau de anisotropia.	75
Figura 4.23	Observação de grafeno na matriz (a) na referência (Wei, 2015) e (b) no presente trabalho.	75
Figura 4.24	Mapa de cores com as correlações entre as propriedades estudadas.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Condutividade térmica dos principais materiais.	20
Tabela 2.2	Resumo das principais características dos métodos citados	26
Tabela 2.3	Propriedades do HDPE	33
Tabela 3.1	Propriedades do HDPE HD 4601U fornecidas pelo fabricante.	39
Tabela 3.2	Condições de extrusão do bloco 1 - 190 °C	44
Tabela 3.3	Condições de extrusão do bloco 2 - 220 °C	44
Tabela 3.4	Resumo das técnicas de caracterização e materiais analisados.	47
Tabela 4.1	Resultados das análises de espectroscopia Raman.	52
Tabela 4.2	Resultados das análises de difração de raios X.	53
Tabela 4.3	Resumo dos resultados das análises de espectroscopia de UV-Vis.	55
Tabela 4.4	Resultados das análises de espectroscopia por XPS.	56
Tabela 4.5	Resultados das análises de difração de raios X.	64
Tabela 4.6	Análise das correlações absolutas de DRX em função dos dados de entrada.	64
Tabela 4.7	Resultados de Dureza Shore D e estimativa de módulo de Young.	65
Tabela 4.8	Resultados de TGA e DTA dos compósitos.	66
Tabela 4.9	Análise das correlações absolutas de TGA/DTA em função dos dados de entrada.	66
Tabela 4.10	Resultado das análises de condutividade térmica por LFA.	69
Tabela 4.11	Análise das correlações absolutas de LFA em função dos dados de entrada.	70
Tabela 4.12	Resultados calculados a partir das análises de DSC.	72
Tabela 4.13	Análise das correlações absolutas de DSC em função dos dados de entrada.	72
Tabela 4.14	Caracterizações da corrida 19.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>ANOVA</i>	Análise de Variância
<i>CIG</i>	Composto Intercalado de Grafite
<i>CTEx</i>	Centro Tecnológico do Exército
<i>DSC</i>	Calorimetria Diferencial Exploratória
<i>DTA</i>	Análise Térmica Diferencial
<i>FTIR</i>	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
<i>GO</i>	Óxido de Grafeno (Graphene Oxide)
<i>HDPE</i>	Polietileno de Alta Densidade
<i>IDQBRN</i>	Instituto de Defesa Química, Biológica, Radiológica e Nuclear
<i>IMA</i>	Instituto de Macromoléculas - Eloisa Mano
<i>IME</i>	Instituto Militar de Engenharia
<i>INMETRO</i>	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
<i>IUPAC</i>	União Internacional de Química Pura e Aplicada
<i>LAPIN</i>	Laboratório de Apoio Instrumental
<i>LAPTEC</i>	Laboratório de Tecnologia
<i>LDPE</i>	Polietileno de Baixa Densidade
<i>LFA</i>	Análise por Pulso Laser
<i>LLDPE</i>	Polietileno Linear de Baixa Densidade
<i>LNDC</i>	Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>NMP</i>	N-Metil-Pirrolidona
<i>P&D</i>	Pesquisa e Desenvolvimento
<i>RGO</i>	Óxido de Grafeno Reduzido (Reduced Graphene Oxide)
<i>TGA</i>	Análise Termogravimétrica

UFRJ Universidade Federal do Rio de Janeiro

UHMWPE Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

ULDPE Polietileno de Ultra Baixa Densidade

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
α	coeficiente de absorção
β	Largura a Meia Altura
c_p	Calor específico à pressão constante
ΔT	Variação de Temperatura
d_{xyw}	Distância interplanar do plano (xyw)
D	Difusividade Térmica
E	Módulo de Young
k	Condutividade Térmica
D_d	Dureza Shore D
I_d	Intensidade da banda D - Raman
I_g	Intensidade da banda G - Raman
π	Referente às ligações do tipo sp^2
ρ	Densidade
θ	Ângulo de difração
χ	Cristalinidade
L_c ou L_d	Tamanho dos cristalitos
N_d	Densidade de defeitos
n	Número de camadas de grafeno
T_{onset}	Temperatura de início da degradação
T_{max}	Temperatura de degradação
T_m	Temperatura de fusão
T_c	Temperatura de cristalização

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	JUSTIFICATIVA	17
1.2	OBJETIVO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	MATERIAIS DE INTERFACE TÉRMICA	19
2.2	MATERIAIS DE CARBONO	21
2.3	GRAFENO E SEUS DERIVADOS	22
2.3.1	ROTAS <i>BOTTOM-UP</i>	22
2.3.2	ROTAS <i>TOP-DOWN</i>	22
2.4	PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	23
2.4.1	INTERCALAÇÃO E OXIDAÇÃO DA GRAFITE	23
2.4.2	MÉTODOS DE REDUÇÃO E ESFOLIAÇÃO	26
2.4.3	NANOCOMPÓSITOS	28
2.4.3.1	NANOCARGAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	28
2.4.3.2	MATRIZ	30
2.4.3.3	TIPOS DE PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS	34
2.5	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA	36
2.5.1	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	36
2.5.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	MATERIAIS	39
3.2	MÉTODOS	39
3.2.1	PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO	39
3.2.2	PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	41
3.2.3	PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS	42
3.3	CARACTERIZAÇÕES	44
3.3.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	44
3.3.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	45
3.3.3	ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS	45
3.3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	45
3.3.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	46
3.3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	46
3.3.7	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	46
3.3.8	ESPECTROSCOPIA RAMAN	46

3.3.9	ANÁLISE DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA	47
3.3.10	ENSAIO DE DUREZA SHORE D	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO GO E RGO	50
4.1.1	FTIR - GO E RGO	50
4.1.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN - GO E RGO	51
4.1.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X - GO E RGO	52
4.1.4	ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS - GO E RGO	53
4.1.5	ESPECTROSCOPIA POR XPS - GO E RGO	55
4.1.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E PERFIL DE TEMPERATURA - GO E RGO	56
4.1.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - GO E RGO	58
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	59
4.2.1	FTIR - COMPÓSITOS	59
4.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X - COMPÓSITOS	60
4.2.3	DUREZA SHORE D - COMPÓSITOS	62
4.2.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – COMPÓSITOS	64
4.2.5	ANÁLISE DE LFA – COMPÓSITOS	68
4.2.6	ANÁLISE DE DSC – COMPÓSITOS	71
4.2.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - COMPÓSITOS	73
4.2.8	CORRELAÇÕES FINAIS E PROPOSIÇÃO DE CONDIÇÃO IDEAL	74
4.2.9	CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS	77
5	CONCLUSÕES	78
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

No atual contexto tecnológico, um dos principais desafios do mundo da eletrônica é incrementar a velocidade de processamento, mantendo a vida útil de seus dispositivos. Um dos grandes entraves para tal desenvolvimento, contudo, é a capacidade do sistema eletrônico de dissipar o calor gerado, evitando seu sobreaquecimento, o que leva a uma redução na eficiência (SARVAR; WHALLEY; CONWAY, 2006; SHAHIL; BALANDIN, 2012).

Segundo Collins (2018), o principal fator causador de falhas eletrônicas que ocorrem nesse tipo de dispositivos é a temperatura de operação, correspondendo a 59% dos casos (COLLINS, 2020). Tal problemática é ainda mais relevante para a P&D (Pesquisa e Desenvolvimento) visando aplicações mais sofisticadas, como as eletrônicas embarcadas utilizadas em satélites, radares e rádios militares. Além disso, tem-se, como perspectiva para a próxima década, o aumento significativo de demanda devido ao desenvolvimento tecnológico, principalmente nas áreas de telecomunicações, informática e automotiva (COLLINS, 2020).

Na tentativa de impulsionar o desenvolvimento da eletrônica, diversas empresas e centros de pesquisa ao redor do mundo têm se voltado ao desenvolvimento de soluções para a dissipação de calor. Entre os principais materiais, encontra-se a utilização de materiais compósitos com cargas de elevada condutividade térmica e que apresentem elevados índices de aprimoramento da condutividade térmica, quando inseridos em uma matriz polimérica (KHAN; MOMIN; MARIATTI, 2020). Entre essas cargas, os materiais de carbono têm sido objeto de diversos estudos nos últimos anos por apresentarem elevado potencial técnico e comercial, com boa relação de custo e benefício, combinando alta condutividade e flexibilidade de conformação (LIMA *et al.*, 2018; MAHANTA; ABRAMSON, 2012).

Entre os principais materiais derivados da grafite, encontram-se os óxidos de grafeno reduzido e as grafites expandidas esfoliadas, que apesar de parecerem similares, diferem em suas rotas de produção, complexidade e custo envolvidos, além de microestruturas diferentes. Segundo o relatório da IDTechEx em 2019, aplicações térmicas envolvendo materiais nanométricos derivados de grafite ainda se encontram entre a produção de protótipos e testes na área comercial, estando, portanto, ainda a adentrar efetivamente nas indústrias e tendo muito o que ser pesquisado e testado (COLLINS, 2018). Já em uma busca na plataforma Lens.org com os tópicos relacionados, pode-se observar que lideram as pesquisas na área de nanomateriais de carbono os Estados Unidos da América e a China. O Brasil, países europeus, Canadá e Austrália apresentam apenas uma participação

coadjuvante nas pesquisas da área, conforme mapa de calor da Figura 1.1.



Figura 1.1 – Mapa de calor relacionando países mais influentes na área de aplicações térmicas de grafeno e derivados.

O tema do trabalho proposto tem interface com diversos projetos do Exército como o RADAR, o Rádio Definido por Software (RDS) e com a indústria aeroespacial, sendo importante não só no âmbito do Departamento de Ciência e Tecnologia do Exército, mas também em outros setores da indústria de defesa brasileira.

1.2 OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho foi a confecção e caracterização de estruturas compósitas à base de óxido de grafeno reduzido e polietileno de alta densidade para possíveis aplicações como materiais de interface térmica. Os objetivos específicos foram:

- produzir e caracterizar óxidos de grafeno reduzidos (*RGO – reduced graphene oxide*) utilizando radiação micro-ondas e uma rota híbrida com ácido ascórbico e radiação micro-ondas;
- produzir compósitos à base de RGO com polietileno de alta densidade por extrusão em diferentes condições de extrusão; e
- analisar e comparar com a literatura a condutividade térmica e estabilidade térmica, além de realizar análise microestrutural dos compósitos produzidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS DE INTERFACE TÉRMICA

Quando se trata da dissipação térmica de dispositivos de circuitos integrados ou dispositivos optoeletrônicos, a referência é um conjunto de camadas que estão em contato, sendo as principais delas compostas do material semicondutor (fonte de calor), e outra que é uma fonte dissipadora de calor. O grande problema reside no fato de que o acoplamento dos dispositivos com a fonte de resfriamento quase sempre possui rugosidade elevada o suficiente para promover uma alta resistência térmica de contato, devido principalmente aos vazios de dimensões micrométricas presentes entre as superfícies. Na Figura 2.1.(a), pode-se visualizar um esquema apresentando o contato direto da fonte dissipadora de calor com a fonte de energia, ressaltando as rugosidades das superfícies (SARVAR; WHALLEY; CONWAY, 2006).

Para amenizar a baixa condutividade térmica desses vazios, tem sido largamente utilizada uma terceira camada, intermediária às duas anteriores, conforme Figura 2.1.(b). Esse material em geral, deve ser capaz de se adequar bem às rugosidades das superfícies, reduzindo a existência de microcavidades, de promover uma condução térmica adequada para a fonte dissipadora de calor, além de ser atóxico e ter baixo custo relacionado (SHAHIL; BALANDIN, 2012).

Em geral, pesquisadores e indústrias têm buscado a utilização de estruturas compósitas principalmente à base de graxas, ceras e polímeros para esses materiais denominados de materiais de interface térmica (MIT). Isso porque a plasticidade e o baixo custo dessas matrizes, associados com a elevada condutividade térmica de alguns tipos especiais de carga, têm gerado um excepcional resultado de aprimoramento de condutividade térmica com ampla capacidade de emprego em larga escala.

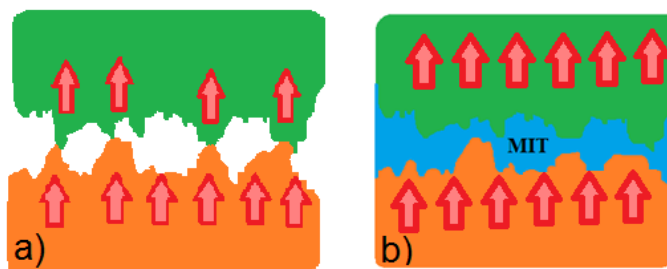


Figura 2.1 – Esquema estrutural de contato entre a fonte de calor e o dissipador sem (a) e com (b) o material de interface térmica.

A transferência de calor nessas estruturas, com a inserção de materiais de interface

térmica, deixa de ser uma condução no ar, cuja condutividade térmica é mínima, para apresentar um processo de condução majoritário dentro do material termicamente condutor. De uma forma geral, a resistência total a ser considerada na estrutura (R_{MIT}) é dada por: (MALDOVAN, 2013; LIENHARD; CATTON, 1986)

$$R_{MIT} = R_{c1} + EL/\lambda_{MIT} + R_{c2}, \quad (2.1)$$

em que R_{c1} e R_{c2} são as resistências de contato, EL é a espessura da camada ligante de MIT e λ_{MIT} é a condutividade intrínseca do material.

A nível estrutural, pode-se caracterizar a propagação térmica dentro da estrutura compósita como uma soma de duas componentes: A componente da matriz e a componente das cargas. As matrizes comumente utilizadas são epóxi, polietileno, poliuretano e silicone, que geralmente apresentam condutividades térmicas intrínsecas muito baixas, devido à suas estruturas moleculares longas e seu baixo ordenamento cristalino, dificultando assim a propagação dos fônons e a ausência de elétrons-livres que possam promover a condução eletrônica.

Já nas cargas utilizadas na confecção desses compósitos, a condução se dá principalmente via fônons, que por encontrarem estruturas bem definidas e ordenadas, conseguem viajar com velocidades de onda muito superiores que às dos polímeros. Para a classe dos derivados de grafite e grafeno, existe um importante mecanismo de condução extra, que torna tão excepcionais as condutividades térmicas encontradas. No caso dos derivados do grafeno, sua energia de Fermi próxima a zero em pontos especiais da estrutura permite que os elétrons também exerçam um papel significativo da condução de calor, e, assim, ambos os mecanismos de condução ocorrem proporcionando excepcionais condutividades térmicas para esses materiais (STAMPFER *et al.*, 2011). A Tabela 2.1 mostra as condutividades térmicas associadas aos principais materiais termicamente condutores, bem como a excelência do grafeno na propriedade elencada.

Tabela 2.1 – Condutividade térmica dos principais materiais.

Material	Condutividade Térmica (W/m.K)
Grafeno	3000 – 5000
Óxido de grafeno	2000 – 5000
Fibras de carbono	1000
Nanotubos de carbono	2000 – 6000
Negro de fumo	6 – 174
Diamante	2000
Alumínio	204
Cobre	483
Nitrato de boro	250 - 300

Fonte: KHAN; MOMIN; MARIATTI

2.2 MATERIAIS DE CARBONO

Apesar de não ser um dos elementos mais abundantes na litosfera, o carbono é o quarto elemento mais abundante no universo e tem papel fundamental no que tange aos principais aspectos biológicos na terra. Sua grande versatilidade se escora nas diversas formas alotrópicas observadas tanto na natureza quanto em materiais sinteticamente produzidos, derivados de sua capacidade de hibridização. Suas principais formas alotrópicas estão dispostas na Figura 2.2 e possuem as seguintes propriedades:

- Carbono amorfo: Esse alótropo de carbono possui hibridização sp^2 e sp^3 , porém nenhuma organização de longo alcance (PIERSON, 1993).
- Diamante: Com carbonos ligados em hibridização sp^3 , o diamante consiste de um cristal que pode apresentar tanto simetrias cúbicas quanto, em raros casos, hexagonais (ionsdaleíta). Por não ser formado em condições ambientais de temperatura e pressão, não é encontrado tão facilmente na natureza como a grafite, porém apresenta propriedades relevantes de dureza e condutividade térmica, que o faz levantar interesses em suas aplicações tecnológicas (KIDALOV; SHAKHOV, 2009; PIERSON, 1993).
- Fullerenos: Constituídos de uma família de alótropos, os fullerenos são estruturas geodésicas que combinam carbonos com hibridizações sp^2 e sp^3 . Em teoria, diversas estruturas podem ser propostas, mas poucas são consideradas estáveis suficientes para existir. Algumas das estruturas mais conhecidas são: C_{60} , C_{70} e C_{540} (PIERSON, 1993).
- Grafite: Alótropo de carbono mais comum. É composta de camadas paralelas empilhadas de carbono com hibridização sp^2 , onde cada átomo de carbono está ligado a outros três na mesma camada e cada camada está fracamente ligada a outra por meio de forças de van der Waals. Sua estrutura cristalina termodinamicamente estável é hexagonal e apresenta elevada anisotropia (PIERSON, 1993).
- Grafeno: Considerado como um alótropo do carbono, sua estrutura molecular corresponde a uma monocamada de átomos de carbono hibridizados em sp^2 e arranjos em estrutura hexagonal. Apesar de sua constituição ser conhecida teoricamente há décadas, somente em 2004, com um grupo de cientistas liderados por Geim e Novoselov, o grafeno, em sua forma de monocamada isolada, foi obtido. Tal feito foi realizado por meio de uma técnica de sucessivas esfoliações mecânicas com fitas adesivas, provendo uma rota de fácil obtenção desse tipo de material, que rendeu aos dois cientistas o prêmio Nobel de Física (GEIM; NOVOSELOV, 2007).
- Nanotubos de carbono: São formados por folhas de grafeno enroladas na forma de cilindros com diâmetros que vão de 0,4 nm a 3 nm. Eles podem se apresentar na

forma de uma única camada (de parede única) ou de múltiplas camadas (paredes) concêntricas. (TJONG, 2009).

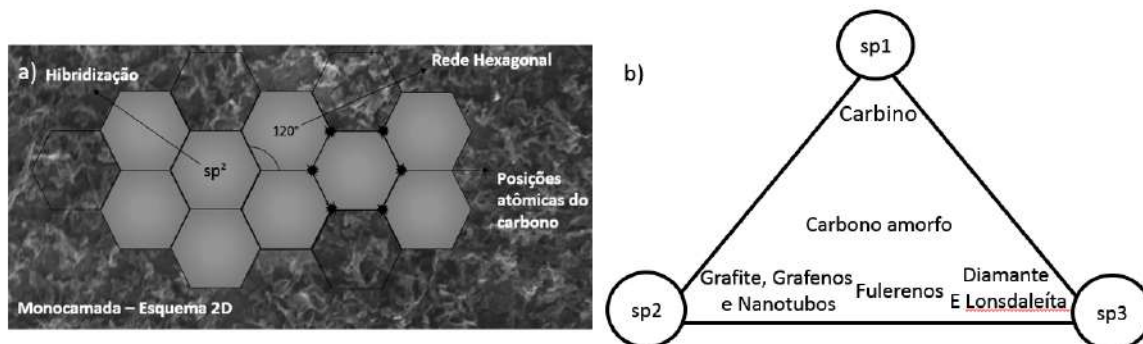


Figura 2.2 – (a) Estrutura do grafeno em hibridização sp_2 e (b) Alótropos de carbono e suas hibridizações em estrutura ternária.

2.3 GRAFENO E SEUS DERIVADOS

Como mencionado anteriormente, o grafeno é considerado um dos alótropos do carbono e somente foi sintetizado em sua forma isolada em 2004. A dificuldade de produzir o grafeno em sua forma mais pura e isolada, especialmente em larga escala, tem levado os cientistas a buscar outras alternativas de produção (LIMA *et al.*, 2018; VU *et al.*, 2018). As principais e mais atuais rotas de produção do grafeno e seus derivados podem ser divididas em dois grandes grupos: as rotas chamadas de *bottom-up* e as chamadas *top-down*.

2.3.1 ROTAS *BOTTOM-UP*

As rotas *bottom-up* são chamadas assim pois derivam de pequenas moléculas e/ou átomos para formar monocamadas ou bicamadas de grafeno. Exemplos relevantes de técnicas que empregam tais filosofias são as técnicas de deposição de vapor químico e crescimento epitaxial em substratos, as quais promovem estruturas de grafeno com poucas camadas, com baixa densidade de defeitos e elevado conteúdo de carbono, ideal para aplicações nos ramos de eletrônica e para estudos acadêmicos das propriedades do grafeno puro (SEGUNDO; VILAR, 2016; KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010).

2.3.2 ROTAS *TOP-DOWN*

As rotas *top-down* são assim denominadas pois partem de um material multilamelar como a grafite e/ou grafites expandidas para produzir o grafeno e derivados. Essas rotas, em geral, apresentam boa escalabilidade de produção, porém elevada quantidade de rejeitos. Os principais produtos dessas rotas são as plaquetas de grafeno, que constituem pequenos empilhamentos de dez ou menos camadas de grafeno, e o óxido de grafeno reduzido, cuja

estrutura geralmente apresenta maior densidade de defeitos e grupamentos oxigenados residuais. Em geral, essas rotas envolvem etapas de oxidação, intercalação, esfoliação e redução, e geram nanopartículas de 2 a 20 camadas como descrito nos próximos tópicos.

2.4 PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

2.4.1 INTERCALAÇÃO E OXIDAÇÃO DA GRAFITE

Entre as diversas formas de produção do grafeno e seus derivados, uma das abordagens mais comuns e a única até a atualidade considerada viável em larga escala é a produção através da intercalação e oxidação da grafite por fortes agentes oxidantes (MARCANO *et al.*, 2010).

O processo de intercalação ocorre geralmente em estruturas com propriedades altamente anisotrópicas, tais como as grafites. O processo constitui na inserção reversível de grupos ou íons entre as lamelas da estrutura. A intercalação ocorre devido às fracas energias de ligação de Van der Waals que unem essas camadas, de modo que os grupos inseridos se difundem entre as lamelas, promovendo a criação de um composto intercalado, cujo espaçamento interlamelar é aumentado em relação ao material original (MARCANO *et al.*, 2010; ENOKI, 2003).

No processo de intercalação, a substância intercalante pode variar de acordo com o resultado desejado. Para grafites, intercalantes doadores de elétrons como metais alcalinos, alcalino-terrosos e terras raras formam os tipos de compostos intercalados de grafite (CIG) mais encontrados, devido a suas aplicações em semicondutores e baterias, mas possuem estruturas geralmente inflamáveis. Já os intercalantes receptores de elétrons, utilizam ácidos de Lewis e têm apresentado papel relevante nos métodos de produção de óxidos de grafeno, grafites expandidos e nanoplaquetas de grafeno devido a sua maior capacidade de aplicação na indústria e de esfoliação. Tais métodos de intercalação ácida serão os focos do estudo apresentado.

O processo de intercalação ácida ocorre por meio de uma oxidação assistida ou por meio de um processo eletroquímico. A inserção de grupos como epóxios, cetonas, álcoois, grupos carboxílicos e carbonilas ocorrem primeiramente nas bordas das lamelas que, por impedimento estérico, geram distorções nas folhas de grafeno. Os grupos oxigenados ainda são responsáveis pela extração de elétrons da banda p da grafite, que por sua vez reduz o nível de Fermi do material e cria uma espécie de macrocátion (C^+) (GAO *et al.*, 2011; MARTIN-GULLON *et al.*, 2020).

A deformação da estrutura em consonância com a criação do macrocátion possibilita a entrada e difusão de agentes intercalantes aniônicos, tais quais grupamentos sulfatos e nitratos, facilitando a oxidação de regiões mais internas. Tais intercalantes transferem suas cargas para os orbitais antiligantes da lamela de grafite, estabilizando a estrutura. Como

resultado, observa-se uma expansão da distância interlamelar devido tanto a presença dos intercalantes, quanto pela própria repulsão eletrostática, conforme Figura 2.3.

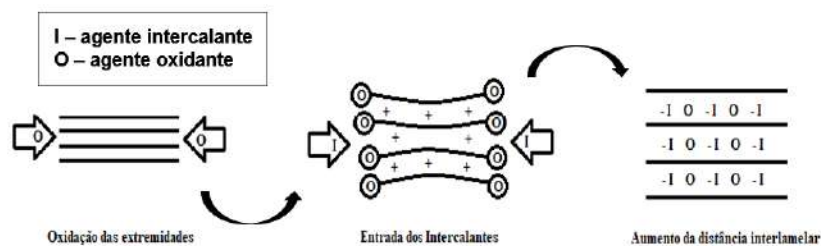


Figura 2.3 – Esquema de intercalação e oxidação da estrutura gráfica.

As grafites intercaladas produzidas apresentam em sua composição resíduos dos agentes intercalantes e oxidantes que os originaram. A transformação do CIG em óxido de grafeno (GO — *graphene oxide*) passa pela etapa de retirada desses resíduos por meio de lavagem com água ou ainda com solução de peróxido de hidrogênio. Nesse ponto, ocorre a retirada do excesso de ácido e hidrólise, em que os sítios iônicos são substituídos por grupos hidroxilas (MACEDO, 2011). Simultaneamente, ocorre o processo de esfoliação, em que o número de camadas é reduzido a partir do óxido de grafite até o óxido de grafeno.

Após a etapa de intercalação e oxidação, são realizadas as etapas de redução, podendo ser química ou térmica, além da esfoliação do material. Como resultado, observa-se um material resultante denominado de óxido de grafite reduzido ou nanoplaquetas de grafeno.

Propriedades de interesse, tais como a temperatura inicial de expansão, grau de expansão da estrutura, grau de oxidação, periodicidade da intercalação, entre outras, são definidas pela qualidade da expansão e pelo material e método de intercalação (MACEDO, 2011). Desse modo, a escolha da metodologia de intercalação e oxidação tem papel primordial na qualidade do produto final. Assim, diversos métodos e variações têm sido estudados e criados ao longo dos últimos 160 anos, a Tabela 2.2 resume as principais características desses métodos. Entre os principais métodos ácidos, podem-se destacar:

- Método de Brodie: Publicado em 1859, em seu estudo Brodie avaliou as reações que ocorriam ao misturar-se clorato de potássio e grafite na proporção em peso de 3:1, e em seguida adicionar o ácido nítrico fumegante. A reação tinha duração aproximada de 3 a 4 dias em uma temperatura de 60 °C, aproximadamente. Ao fim, a mistura era lavada com água destilada até que o pH se aproximasse do neutro. Apesar de não ter a intenção de criar um método de oxidação da grafite, Brodie foi considerado um dos pioneiros na área. Contudo, seu método além de longo, liberava vapores amarelados altamente tóxicos, tais quais NO_2 , N_2O_4 e ClO_2 , além de oferecer risco de explosões (BRODIE, 1859).

- Método de Staudenmaier: Cerca de 40 anos após a publicação de Brodie, uma modificação do método foi proposta por Staudenmaier, que adicionou ácido sulfúrico à composição ácida da mistura. Sabe-se hoje que o ácido sulfúrico é um intercalante melhor que o ácido nítrico, apesar de seu poder de oxidação ser mais reduzido. Em sua formulação, Staudenmaier propôs uma mistura de 10 g de grafite, 400 ml de ácido sulfúrico, 200 ml de ácido nítrico, em banho de gelo, e adicionado aos poucos 200 g de clorato de potássio, por 18 h. Tal combinação apresenta risco de explosões e ocorrência de gases tóxicos, assim como o método de Brodie, porém possui um tempo de produção reduzido (STAUDENMAIER, 1898).
- Método de Hummers: Publicado em 1954, o método proposto por Hummers é um dos mais famosos métodos de obtenção de óxido de grafeno até a atualidade. Utilizado em grafites naturais ou sintéticos, o método consiste em utilizar uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e compostos como nitrato de sódio anidro, nitrato de potássio, nitrato de bário ou outros sais correlatos, juntamente com permanganato de potássio para promover a oxidação e intercalação das lamelas. A temperatura da reação deve estar preferencialmente em torno de 35 °C. Em seguida, o material é lavado com água destilada e peróxido de hidrogênio para retirada dos íons de manganês da estrutura e oxidação final. Como resultado, o método original produz estruturas com razão de C/O entre 2,05 e 3,4 (HUMMERS, 1957).
- Método de Shane: A patente datada de 1963, da antiga Union Carbide, propõe um método ainda encontrado em alguns trabalhos acadêmicos. A grafite natural é imerso em um banho composto de 90% de ácido sulfúrico e 10% de ácido nítrico, por 5 a 15 min, em temperatura ambiente. Quanto maior o tamanho de partícula da grafite, maior deverá ser a concentração de ácido nítrico no banho (máxima de 25%) (SHANE *et al.*, 1968).
- Método de Marcano/Tour: Em 2010, Daniela Marcano, em parceria com Prof. Tour, ambos da Universidade de Rice – E.U.A., desenvolveram uma variação do método de Hummers em que o nitrato de sódio não é utilizado e 10% do ácido sulfúrico utilizado no método original é substituído por ácido fosfórico, formando uma solução diácida. Tal modificação, segundo os autores, além de proporcionar uma rota mais segura devido a inibição da produção de gases tóxicos, ainda promove estruturas basais das lamelas de GO mais íntegras, sem perda de produtividade de reação (MARCANO *et al.*, 2010).
- Método de Chen: Em 2014, Chen e colaboradores propuseram que para cada 1 g de grafite, misturam-se 3 g de $KMnO_4$ e 23 ml de H_2SO_4 , em banho de gelo, de modo a manter a temperatura da mistura em torno de 20 °C, seguido de aquecimento em

banho de óleo a 40 °C. Tal método, por não utilizar nitrato de sódio, também não produz gases tóxicos durante sua produção (CHEN *et al.*, 2015).

Entre os métodos elencados anteriormente, foi escolhido para o desenvolvimento desse trabalho o método de Tour, por resultar em óxido de grafeno com planos basais menos danificados, bem como por não emitir gases tóxicos.

Tabela 2.2 – Resumo das principais características dos métodos citados

Técnica de intercalação	Agentes	Tempo (s)	T(°C)	Citações
Hummers	$H_2SO_4 + KMnO_4 + NaNO_3$	<2h	35	11627
Brodie	$KClO_3 + HNO_3$	3-4 dias	60	1585
Shane	$HNO_3 + H_2SO_4$	5 -15 min	25	480
Staudenmaier	$H_2SO_4 + KClO_3 + HNO_3$	18h	>25	1613
Marcano / Tour	$H_2SO_4 + H_3PO_4 + KMnO_4$	12h	50	6860
Chen	$KMnO_4 + H_2SO_4$	<1h	40 °C	888

Fonte: Adaptado de PENDOLINO; ARMATA

2.4.2 MÉTODOS DE REDUÇÃO E ESFOLIAÇÃO

Após os processos de intercalação e oxidação que dão origem ao GO, o material segue para as etapas de centrifugação e lavagem para eliminar os reagentes residuais e lixiviar as camadas intercaladas, criando uma dispersão de óxido de grafeno solúvel em solventes polares.

Contudo, para restaurar as propriedades de condução, é preciso que o material produzido seja submetido a um processo de redução térmica. Na redução ocorre a restauração das ligações π conjugadas e liberação parcial dos grupamentos oxigenados. Existem três grandes tipos de processos de redução, em que cada tipo provê diferentes características para o óxido de grafeno reduzido produzido (SHANG *et al.*, 2015):

- Redução Térmica: Para atmosferas comuns, temperaturas acima de 400 °C são suficientes para iniciar o processo de remoção dos primeiros grupamentos oxigenados e redução (LE *et al.*, 2018). Termodinamicamente, quanto maior a temperatura, maior a força motriz para promover a reação de retirada do conteúdo de oxigênio,

criando uma maior razão C/O, que pode atingir até valores de 14:1 (PEI; CHENG, 2012), mas também um maior número de defeitos (ACIK *et al.*, 2011). Um dos principais pontos negativos dessa técnica é o longo tempo e altas temperaturas necessárias para promover uma razão C/O adequada, que implica em um altíssimo custo associado à produção. Para contornar essa problemática e reduzir custos, diversos estudos têm utilizado aquecimento por radiação micro-ondas como base de aquecimento. O micro-ondas promove a redução tanto por aquecimento do meio, quanto pelas propriedades dielétricas do óxido de grafeno. Tal tratamento diminui o tempo de redução de horas em fornos convencionais para poucos minutos em sistemas de micro-ondas, criando razões C/O similares (XIE; ZHOU; HUANG, 2019).

- Redução Química: Esse tipo de redução está baseado na reação direta do GO em dispersão com agentes redutores, tais quais hidrazina, ácido ascórbico, ácido iodídrico (EIGLER *et al.*, 2013). A molécula do agente redutor reage espontaneamente com os grupamentos oxigenados presentes nas estruturas do óxido de grafeno, aumentando a razão C/O final (SHANG *et al.*, 2015). Essa rota é facilmente escalável em produção, mas apresenta sérios problemas quanto aos resíduos gerados e à baixa redução do teor de oxigênio (SILVA *et al.*, 2017; PEI; CHENG, 2012).
- Redução Eletroquímica: Vista como uma das técnicas de redução mais promissoras, principalmente no que tange aos aspectos ecológicos, a redução eletroquímica não utiliza reagentes especiais para promover a remoção dos grupamentos oxigenados e, portanto, não gera resíduos indesejáveis na produção (SHANG *et al.*, 2015). Os elétrons fornecidos pelos eletrodos criam a condição favorável à redução do óxido de grafeno. O maior problema dessa técnica consiste na alta densidade de defeitos na estrutura, já que a maior parte dos grupos oxigenados saem na forma de CO_2 , bem como do elevado custo de energia, já que o material, à medida que vai reduzindo, pode restaurar parcialmente suas propriedades condutoras, elevando a corrente utilizada a níveis difíceis de suportar em grande escala (PEI *et al.*, 2018).

Outro aspecto importante na consideração dos métodos de redução são as preferências de remoção dos grupamentos oxigenados (JU *et al.*, 2010). Teixeira, por exemplo, mostrou em seu trabalho que a eficiência de redução de grupamento -OH é maior na redução térmica (OLIVEIRA *et al.*, 2019). Tais diferenças dão suporte para inferir que reduções utilizando rotas duais, podem gerar resultados ainda mais satisfatórios em relação à razão C/O e mais rápidos, resultando em menos custos operacionais (PEI; CHENG, 2012).

Pelas vantagens supracitadas, optou-se pela escolha da rota de redução térmica via micro-ondas no presente trabalho, com testes de redução híbrida de radiação micro-ondas e ácido ascórbico. Tal escolha visa cumprir o objetivo de assegurar padrões de produção e de

consumo sustentáveis, proposto pela agenda da ONU 2030, uma vez que utiliza meios mais eficientes de redução e agentes redutores de baixa toxicidade. Após a produção do óxido de grafeno reduzido, o material gerado estará pronto para ser incorporado em uma matriz polimérica para confecção do nanocompósito (XU *et al.*, 2018). As propriedades esperadas do compósito gerado, tais quais rigidez, condutividade térmica e condutividade elétrica, são elevadas, mas dependem não só do material produzido, mas também da escolha da matriz e do modo de produção do compósito que afetam a compatibilidade da superfície polímero-matriz e a dispersão do material (CALLISTER, 2001; XU *et al.*, 2018).

2.4.3 NANOCOMPÓSITOS

Entre as principais categorias tradicionalmente conhecidas no mundo da ciência dos materiais estão: os metais, os cerâmicos e os polímeros. Mas a partir da segunda metade do século 20, um quarto e relevante grupo começou a ser discutido e ganhou espaço nos livros didáticos. A Figura 2.4 mostra a evolução das publicações nos últimos 50 anos, de acordo com a plataforma Lens.org, em pesquisa sobre o tópico. Materiais compósitos ou conjugados são aqueles cujas estruturas são compostas pela junção de dois ou mais materiais das categorias anteriores, visando a obtenção de um conjunto de propriedades específicas e intermediárias entre os materiais utilizados. Nesse tipo de estrutura, comumente se têm a matriz, que é a fase contínua, e a carga, fase dispersa, descontínua e que pode apresentar diversas formas e dimensões (CALLISTER, 2001).

Entre os tipos de compósitos, os nanocompósitos são aqueles cujas cargas apresentam pelo menos uma das dimensões inferior à 100 nm. A utilização e estudos desse tipo de compósito têm crescido tanto nas indústrias quanto nos meios acadêmicos devido às suas propriedades singulares apresentadas em comparação com estruturas compósitas tradicionais, mesmo utilizando baixos percentuais de reforços (NEGRETI, 2016).

Como mencionado no tópico anterior, as propriedades dos nanocompósitos dependem de três principais fatores: escolha da carga, escolha da matriz e processo de fabricação.

2.4.3.1 NANOCARGAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

A interação entre a matriz e a carga constitui uma variável de extrema importância na confecção de nanocompósitos. No caso dos polímeros, que usualmente não apresentam boa compatibilidade com o óxido de grafeno reduzido, a interface exibirá uma elevada energia associada, favorecendo a criação de vazios que prejudicam tanto as propriedades mecânicas, quanto as propriedades de transporte, tais quais condutividade térmica e elétrica. Alguns autores têm amenizado a problemática da compatibilização por meio de funcionalizações superficiais (TRUSOVAS *et al.*, 2015). Nanocargas de óxido de grafeno reduzido possuem grupamentos oxigenados residuais, tais quais grupamentos epoxídicos,



Figura 2.4 – Evolução das publicações na área de compósitos ao longo dos últimos 50 anos. (Lens.org)

carboxílicos, hidroxilas e carbonilas, provenientes do processo de oxidação original das lâminas de grafite. Tais grupamentos residuais, em geral, favorecem a compatibilidade da nanocarga com a matriz. Contudo, em casos especiais como das poliolefinas, tais como o polietileno, a inserção de grupos polares pode prejudicar a interação devido principalmente à falta de grupamentos na cadeia polimérica para realização das atrações (SRUTHI; TARAFDER, 2019). Nesse caso, outras funcionalizações como a silanização, podem ter espaço na melhoria da adesão carga-matriz. Apesar de melhorar a compatibilização com a matriz, a inserção de grupamentos extras também introduz defeitos na estrutura das lâminas de grafeno. Os vazios gerados se comportam como pontos de acúmulo de tensão, promovendo regiões mais frágeis, rugosas e flexíveis, favorecendo o dobramento e aglomeração das camadas. Adicionalmente, as propriedades de transporte também são afetadas pela densidade de defeitos presentes na estrutura (MA *et al.*, 2020). Como solução alternativa, faz-se necessária uma funcionalização não covalente, que faz uso de substâncias compatibilizantes que podem ser usadas tanto nos polímeros de baixa massa molecular quanto na dispersão das cargas (PHUANGBUREE *et al.*, 2020; KULKARNI; TAMBE; JOSHI, 2017). Outro fator relevante no estudo das nanocargas são as dimensões laterais das partículas de grafeno. Quanto maior a dimensão lateral, maior a probabilidade de a carga lamelar se dobrar e aglomerar durante sua dispersão no polímero. Por outro lado, estudos mostram que a maior dimensão lateral também favorece o aumento das propriedades elétricas de condução, facilitando, por exemplo, a formação da percolação (NEZAKATI *et al.*, 2019). Na contramão desse fenômeno, tamanhos maiores de carga apresentam maior probabilidade de exibirem defeitos, que reduzem a propagação de fônons e elétrons no processo de condução térmica (NISTAL *et al.*, 2018). Ainda mais importante que as

dimensões laterais apresentadas pela carga, está a sua concentração percentual na matriz, bem como sua distribuição. Quanto maior a quantidade percentual de carga, melhores são as propriedades de módulo de elasticidade, resistência à tração e condutividades térmicas e elétricas, e piores são sua resiliência e tenacidade. Teores muito elevados de grafeno tendem a sofrer colapso das camadas, saindo da condição de esfoliado para intercalado ou aglomerado, conforme mostrado na Figura 2.5 (WEI; VO; INAM, 2015; LI *et al.*, 2018).

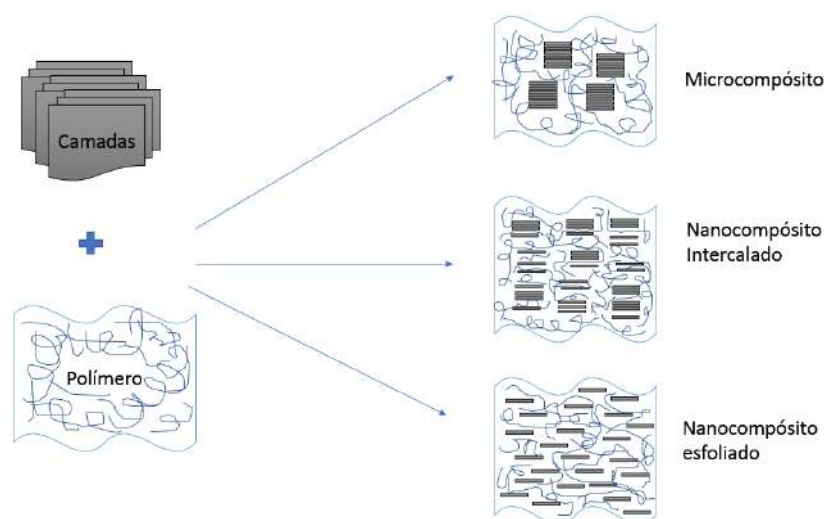


Figura 2.5 – Níveis de dispersão de nanocargas.

Por fim, vale ressaltar que, apesar de as partículas em uma matriz polimérica preferirem zonas amorfas, devido ao maior espaço livre disponível, esses particulados também podem interferir positivamente na cristalinidade da matriz, criando zonas cristalinas adjacentes aos seus sítios por meio do mecanismo de nucleação heterogênea (SHTEIN *et al.*, 2015).

2.4.3.2 MATRIZ

Assim como a qualidade e propriedades das nanocargas são importantes nas propriedades finais do nanocompósito, a escolha da matriz a ser utilizada também é essencial na busca por um produto final, em razão da maior porção em massa e volume de um nanocompósito ser constituída pela matriz. Assim, a escolha da matriz deve levar em conta a sua processabilidade, compatibilidade com a carga e propriedades intrínsecas (CALLISTER, 2001). A escolha do polietileno de alta densidade para este trabalho tem por base sua superior condutividade térmica em relação a outros polímeros e excelente resistividade elétrica, além de custo, disponibilidade e processabilidade compatíveis com diversas indústrias e processos de fabricação. Considerado como um dos polímeros quimicamente mais simples, o polietileno ou polieteno (de acordo com a IUPAC) consiste em uma resina termoplástica, proveniente da polimerização de etileno (MANO, 2000). Parcialmente cristalino, o polietileno (PE) pode apresentar um percentual de 0 até 90% de cristalinidade, dependendo do tipo e da distribuição da massa molecular das macromoléculas. As cadeias

do polietileno, em geral, apresentam conformação de “zig-zag” que permitem no estado sólido a aproximação maior das cadeias, e conseqüentemente na criação de domínios cristalinos imersos em uma fase amorfa. Em circunstâncias de solidificação adequada, esses domínios podem até mesmo apresentar redes cristalográficas do tipo ortorrômbicas com parâmetros de rede aproximados de $a = 0,741$ nm, $b = 0,494$ nm e $c = 0,255$ nm, conforme Figura 2.6.

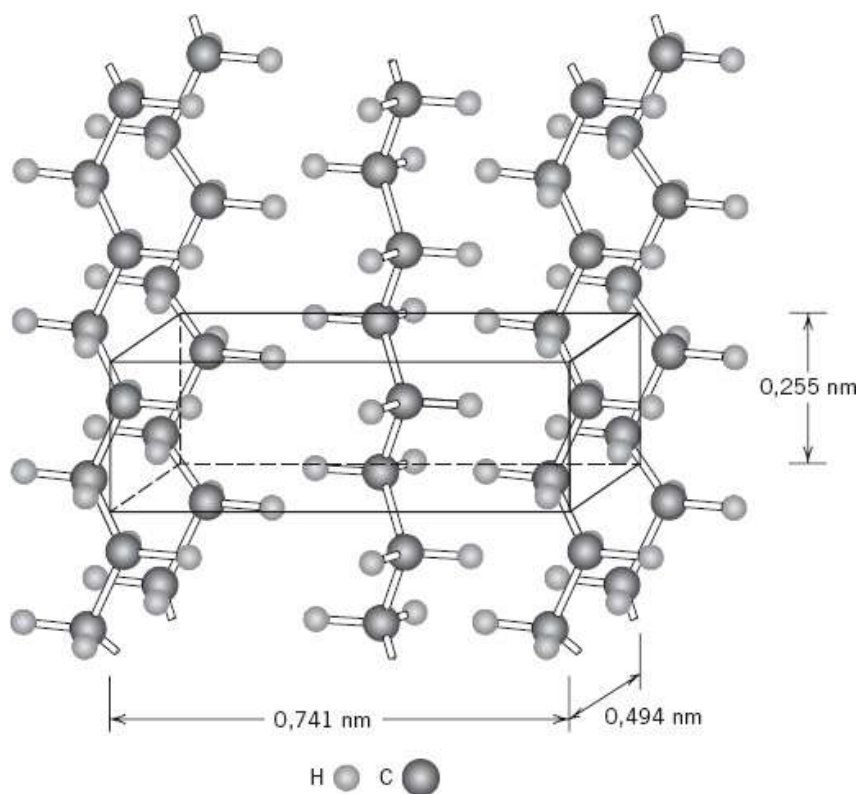


Figura 2.6 – Célula unitária do polietileno.

Fonte: CALLISTER

Devido à razão de tamanho das macromoléculas de polietileno e de suas características estruturais, os cristais criados na solidificação tendem a apresentar-se na forma de lamelas que crescem macroscopicamente de forma radial, criando as esferulitas conforme Figura 2.7.

O polietileno é também uma das resinas mais inertes quimicamente devido à sua natureza parafínica, sua alta massa molecular, bem como a sua organização macromolecular (COUTINHO *et al.*, 2003). Entre suas propriedades marcantes, além da estabilidade química, pode-se destacar também seu baixo coeficiente de fricção, sua resistência ao desgaste e seu caráter inerte (MANO, 2000). Em condições normais, esse polímero não é tóxico, sendo utilizado muitas vezes como embalagem para alimentos e fármacos. O polietileno é uma poliolefina com unidade repetitiva de etileno, sendo um nome genérico que compreende na realidade cinco diferentes classes de polímeros, que se distinguem por sua estrutura com diferentes graus de ramificação e massas moleculares. São eles

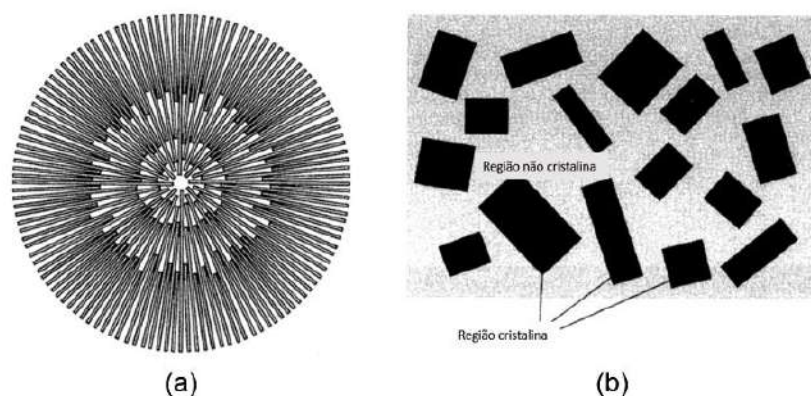


Figura 2.7 – Esferulita (a) e esquema e material semicristalino (b).

Fonte: PEACOCK

(COUTINHO *et al.*, 2003):

- Polietileno de Baixa Densidade (LDPE – *Low Density Polyethylene*);
- Polietileno de Alta Densidade (HDPE – *High Density Polyethylene*);
- Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE – *Low Linear Density Polyethylene*);
- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE – *Ultra High Molecular Weight Polyethylene*); e
- Polietileno de Ultra Baixa Densidade (ULDPE – *Ultra Low Density Polyethylene*).

Como referido anteriormente, o HDPE será o polímero utilizado na confecção dos compósitos devido ao baixo custo, a facilidade de conformação e boas propriedades de condutividade térmica e resistência ao impacto, entre os termoplásticos. O polietileno de alta densidade consiste em um conjunto de macromoléculas poliolefínicas com poucas ramificações presentes. É quimicamente inerte, atóxico e com baixa permeabilidade a água (MANO, 2000). A maior linearidade das cadeias de HDPE permite um maior alinhamento e empacotamento e, conseqüentemente, uma maior cristalinidade do material, que pode atingir valores de 60% até 90% (JUNIOR, 2002).

Dependendo da rota de síntese e do tempo de polimerização, o HDPE pode apresentar variações quanto à distribuição de massa molecular e quanto à estrutura. Em geral, quanto maior o tempo de polimerização, maior será a massa molecular média, e quanto mais baixa a pressão utilizada na síntese menos ramificações aparecerão na cadeia principal. Além disso, o tipo de catalisador e a presença de comonômeros são os principais fatores determinantes na microestrutura final do polietileno. Os elevados teores de cristalização, bem como a linearidade, influenciam positivamente em diversas propriedades mecânicas da resina, enquanto maiores massas moleculares melhoram a

tenacidade do polímero (COUTINHO *et al.*, 2003; BARBOSA *et al.*, 2017). As principais propriedades do HDPE estão dispostas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Propriedades do HDPE

Propriedade	HDPE altamente linear	HDPE com baixo teor de ramificações
Densidade (g/cm ³)	0,962 — 0,968	0,950 — 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão (°C)	128 — 135	125 — 132
Temperatura de fragilidade (°C)	-140 — -70	-140 — -70
Condutividade térmica (W/m.K)	0,46 — 0,52	0,42 — 0,44
Calor de combustão (KJ/g)	46	46
Constante dielétrica à 1MHz	2,3 — 2,4	2,2 — 2,4
Resistividade Volumétrica ($\Omega.m$)	1017 — 1018	1017 — 1018
Ponto de escoamento (MPa)	28 — 40	25 — 35
Resistência à tração (MPa)	25 — 45	20 — 40
Alongamento no escoamento (%)	5 — 8	10 — 12
Alongamento na ruptura (%)	50 — 900	50 — 1200
Dureza Brinell (HB)	60 — 70	50 — 60
Resistência ao cisalhamento (MPa)	20 — 38	20 — 36

Fonte: Adaptado de COUTINHO *et al.*

Além de propriedades mecânicas melhores, a maior cristalinidade também influencia nas propriedades ópticas e térmicas do polímero. Quanto maior a cristalinidade, maior será a condutividade térmica e a resistência a temperatura, característica essa essencial na determinação da aplicação dessa resina.

Entre as principais aplicações do HDPE, pode-se ressaltar a utilização desse material em tubulações para gás natural, transporte de água, minerodutos e dutos elétricos e de telefone. Além disso, a matéria-prima também é utilizada na fabricação de bobinas, cabos, reservatórios e brinquedos (COUTINHO *et al.*, 2003). O HDPE é também muito usado na indústria alimentícia, em estruturas de multicamadas, para armazenar alimentos congelados ou em embalagens na indústria de bebidas, na fabricação de sacolas plásticas que requerem uma resistência maior que o LDPE, e, apesar de pouco explorado, também pode ser encontrado em algumas aplicações na indústria têxtil (PEACOCK, 2000; MANO, 2000). Um dos aspectos mais importantes do polietileno de alta densidade é sua síntese. Isso porque a sua produção é realizada sob pressões e temperaturas muito mais baixas que a do LDPE, com o auxílio de catalisadores específicos como os do tipo Ziegler-Natta, ou catalisadores Phillips de óxido de cromo suportado em sílica, capazes de promover a redução da pressão e da temperatura de síntese sobre o sistema (COUTINHO *et al.*, 2003). A presença dos catalisadores reduz a energia de ativação da reação, permitindo que a polimerização em cadeia aconteça em condições de temperatura mais brandas,

abaixo de 100 °C e pressões mais baixas, de 10 a 50 atm. O restante do mecanismo da reação ocorre conforme as etapas previstas da polimerização por adição: iniciação, propagação e terminação de cadeia. A maior linearidade do HDPE se dá justamente devido às baixas pressões, que permitem que as cadeias formadas tenham um distanciamento maior durante sua síntese, evitando a presença de ramificações longas, provenientes das reações de transferência de cadeia intermoleculares (PEACOCK, 2000). Já em termos de processamento, o HDPE requer um aquecimento anterior do material até que sua viscosidade atinja a fluidez necessária para sua conformação. Por se tratar de um polímero termoplástico, com o aumento da temperatura a viscosidade da resina diminui, permitindo que a conformação ocorra com um gasto menor de energia e sem degradação permanente do material. Sua temperatura de processamento é em torno de 130 a 300 °C (BARBOSA *et al.*, 2017).

2.4.3.3 TIPOS DE PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS

A escolha do método de produção de nanocompósitos de grafeno com matrizes poliméricas também tem papel relevante nas propriedades finais do nanocompósito, principalmente no que tange à dispersão das cargas. Três métodos principais são encontrados no estado da arte e estão exemplificadas na Figura 2.8 :

- Polimerização in-situ: Consiste em realizar a polimerização dos monômeros na presença das cargas do compósito. Nessa técnica, a dispersão da carga é altamente dependente da sua interação com a matriz e à medida que ocorre o aumento da massa molecular, as nanopartículas ficam confinadas entre as cadeias (YANG *et al.*, 2018).
- Mistura em solução: Nessa técnica ocorre a mistura da carga com a matriz por meio de um solvente compatibilizante para a matriz, agitação e fornecimento de calor. O mais comum é utilizar o solvente com a carga em suspensão, de modo a permitir uma melhor estabilização da dispersão no compósito formado, mas também pode ser utilizada a inserção do compatibilizante diretamente no polímero (KUMAR *et al.*, 2016). Os solventes compatibilizantes mais comumente utilizados na literatura de fabricação de compósitos a base de grafeno são n-metil-pirrolidona (NMP), N-2-ciclopirlidona, dimetil-formaldeído e dimetilsulfóxido (ZHANG; CHEN, 2019), e sua capacidade de dispersão da carga e interação com a matriz são fundamentais na obtenção de propriedades de excelência nos compósitos fabricados. Contudo, para o polietileno, esses solventes não são eficientes, sendo esta matriz olefínica solúvel somente em solventes como o TCB e em elevadas temperaturas, tornando o método impraticável.

- Intercalação no estado fundido: Utilizada somente com matrizes termoplásticas, essa técnica é mais empregada na fabricação massiva de compósitos. Consiste na mistura física da matriz e da carga por meio de equipamentos como extrusoras, injetoras, moldes rotacionais e prensas a quente que promovem a fusão dos grãos de polímero termoplástico através do calor, ao mesmo tempo que promove a dispersão por meio do movimento do maquinário. Por se tratar de um processo muito mais macroscópico de mistura, pode requerer uma etapa de pré-mistura, criando um concentrado e reduzindo as aglomerações no compósito final (LIU; FENG, 2017; YOUSSEF; HOLLISTER; DALTON, 2017). Um aspecto que deve ser levado em conta durante o processamento dos termoplásticos, em especial o HDPE, é a sua degradação devido a temperatura e cisalhamento pertinentes aos processos de intercalação no estado fundido. Quando o polímero é inserido nas extrusoras e injetoras, o HDPE fica sujeito a forças de cisalhamento em temperaturas mais elevadas, que podem levar a ruptura da cadeia principal e a formação de ligações cruzadas, modificando assim a viscosidade do material. Desse modo, a escolha da velocidade do parafuso da extrusora, da temperatura de processamento, e da velocidade de extração, são essenciais na manutenção das propriedades do polímero produzido (MANO, 2000).

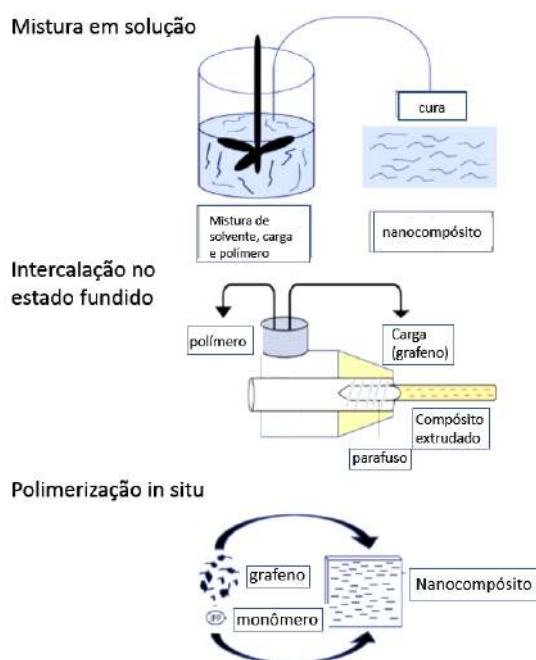


Figura 2.8 – Esquemas dos principais métodos de processamento de nanocompósitos.

Fonte: Adaptado de KHAN; MOMIN; MARIATTI

2.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

2.5.1 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Segundo Douglas Montgomery, um experimento é caracterizado por um ou mais testes em que mudanças intencionais são realizadas nas variáveis de entrada, com o objetivo de observar e identificar as causas das variações observadas nas respostas de tal sistema. A experimentação é uma parte vital do mundo científico, uma vez é por meio dela que podem-se comprovar ou refutar hipóteses e construir modelos matemáticos empíricos (MONTGOMERY, 2013).

O planejamento de experimentos é conhecidamente utilizado desde as décadas de 1920, com os estudos de Sir Ronald A. Fisher na agricultura e em 1930 com estudos aplicados à indústria através do desenvolvimento da análise de superfície de resposta por Box e Wilson. Desde então, esse ramo do conhecimento, cujo objetivo é analisar de modo estruturado e sistemático a relação entre múltiplas variáveis de entrada e as variáveis respostas, tem se desenvolvido significativamente com o avanço das ferramentas estatísticas e computacionais (MONTGOMERY, 2013).

Coleman e Montgomery (1993) propõem as seguintes etapas para o desenvolvimento de um Planejamento de Experimentos (COLEMAN; MONTGOMERY, 1993):

- Definição do problema;
- Escolha dos fatores de influência e as faixas de valores a serem analisados;
- Seleção das variáveis de resposta;
- Determinação de um modelo de planejamento de experimento adequado;
- Realização do experimento;
- Análise dos dados; e
- Conclusões e recomendações.

Os resultados obtidos através do planejamento de experimentos geralmente são analisados de modo a definir quais fatores são os mais relevantes e influentes nas variações do sistema, através de diversas ferramentas estatísticas como a análise de regressões, análise de variância (ANOVA), análise de gráficos normalizados, entre outras ferramentas (WEISSMAN; ANDERSON, 2014).

Entre as principais vantagens do uso do planejamento de experimentos na realização de pesquisas científicas, podemos destacar:

- redução do número de experimentos, reduzindo custos e tempo de análise;

- possibilita análise de múltiplos parâmetros ao mesmo tempo;
- permite aleatoriedade dos experimentos, excluindo efeitos devido à curva de aprendizagem do operador;
- permite análises estatísticas mais robustas e confiáveis; e
- possibilita otimização do processo dentro do escopo analisado.

Entre os principais tipos de planejamento de experimentos podemos listar:

- planejamento fatorial: Nesse tipo de planejamento cada teste do experimento contempla todas combinações possíveis dos fatores estudados. É apropriado quando vários fatores devem ser estudados em dois ou mais níveis e as interações entre os fatores podem ser importantes. Existem também casos especiais de fatorial fracionário, quando somente uma parte das combinações é executada no experimento, e o fatorial em blocos, quando os testes são separados em dois blocos homogêneos devido a dificuldade de execução.
- superfície de resposta: Os níveis dos fatores são vistos como pontos no espaço de fatores no qual a resposta será registrada. Essa técnica é especialmente utilizada para otimizações de processos.
- planejamento em blocos: Nesse tipo de planejamento são feitas observações correspondentes a todos os tratamentos (níveis do fator) em cada bloco, de modo a reduzir a variância. Usualmente os blocos são definidos em relação a um único fator, cujo controle pelo observador é difícil, nulo ou extremamente custoso.

2.5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A estatística é uma importante ferramenta para análise de dados na presença de variabilidade. De acordo com Montgomery, a análise estatística dos dados provenientes de um planejamento de experimentos permite que os resultados e conclusões obtidos sejam objetivos (MONTGOMERY, 2013).

Entre os principais conceitos estatísticos utilizados na análise de dados de planejamento de experimentos, podem ser citados os seguintes exemplos:

- Média: é o valor do ponto de equilíbrio em uma distribuição de dados. É calculada como a soma dos valores de observação de uma dada resposta, dividida pelo número de observações;

- Correlação: é definida como a dependência ou associação estatística (causal ou não causal) entre duas variáveis quaisquer. É geralmente definida como a divisão da covariância entre duas variáveis pelo produto dos desvios padrão;
- Variância: É a medida da dispersão dos dados de um grupo de observações. É definida matematicamente como a soma dos quadrados das diferenças entre a observação e a média, dividida pelo número de observações realizadas; e
- Análise da variância (ANOVA): constitui em uma ferramenta estatística utilizada para avaliar se os dados observados de um grupo são efetivamente diferentes, em relação às suas médias e variâncias.
- Análise multivariada: ferramenta em que se estuda simultaneamente a múltiplas variáveis, com objetivo de medir, explicar e prever o grau de relacionamento entre elas.
- Método dos mínimos quadrados: tem por objetivo encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados, minimizando a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e os dados observados. É o método mais utilizado em regressões e ajustes de curvas experimentais.

Para fins de análise de resultados foi utilizada principalmente a ferramenta de análise multivariada, através da observação das correlações. Além disso, também foi utilizada a ferramenta de ajuste por mínimos quadrados, a fim de avaliar os comportamentos e interações entre as variáveis de resposta escolhidas e as variáveis de entrada, quando as correlações obtidas na análise multivariada eram estatisticamente nulas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes materiais para produção do GO:

- grafite comercial – Graflake 99850, fornecido pela empresa Nacional de Grafite;
- ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98%, da CRQ Química;
- ácido fosfórico (H_3PO_4) 35%, da Êxodo Científica;
- permanganato de potássio ($KMnO_4$) P.A., da Nuclear química.
- água oxigenada (H_2O_2) 30%, da Merck;
- ácido clorídrico (HCl) 37% P.A., da Vetec;
- etanol ($CH_3 - CH_2OH$) P.A., da Vetec; e
- água bidestilada (H_2O);

Foram utilizados os seguintes materiais para produção do RGO:

- n-metilpirrolidona (NMP) PA 99%, da Vetec;
- ácido ascórbico P.A. – A.C.S. 99%, da Synth;
- hidróxido de amônio P.A. 28-30%, da Hexis.

Foi utilizado o seguinte polímero para confecção dos compósitos:

- HDPE – *Grade resin* HD4601U, da Braskem;
- anidrido maleico - P.A. 99%, da Isofar; • óxido de grafeno reduzido - fabricação própria;

Tabela 3.1 – Propriedades do HDPE HD 4601U fornecidas pelo fabricante.

Propriedade	Valor
Índice de fluidez (190 °C/2,16kg)	2 g/10 min
Densidade	0,942 g/cm ³
Alongamento no escoamento	11%
Resistência à tração no escoamento	23 MPa
Módulo de flexão secante 1%	920 MPa
Temperatura de deflexão térmica a 0,455 MPa	64 °C
Temperatura de fusão	129 °C

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

A produção do óxido de grafeno teve por base a metodologia proposta por Marcano e Tour e seguiu as seguintes etapas (Figura 3.1) (MARCANO *et al.*, 2010):

- Etapa de Lavagem e secagem: a grafite utilizada, segundo o fabricante, apresenta retenção de 94,61% em peneira ASTM com abertura de 0,3 nm, assim realizou-se uma lavagem da grafite natural com água destilada, com o objetivo de eliminar as pequenas partículas de grafite. Agitou-se com barra de vidro e retirou-se particulado fino sobrenadante. Então, secou-se o material em estufa a 80 °C até atingir massa constante.
- Etapa de intercalação: como preparação colocou-se sobre o agitador magnético a bacia com gelo e o béquer. O objetivo do gelo foi manter uma baixa temperatura como medida de segurança, pois as reações seguintes de oxidação são muito exotérmicas, podendo resultar em explosão. Inseriu-se, primeiramente, a mistura de ácidos com 360 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e 40 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4), agitando-se por 10 minutos, seguindo a proporção de 9:1 proposta por Macano. Em seguida, adicionou-se 3 g de grafite lavado e seco e permitiu-se a intercalação por 30 min em agitação magnética.
- Etapa de oxidação: foi adicionado lentamente 6 partes de 3 g cada de permanganato de potássio ($KMnO_4$), totalizando 18 g. Após os 30 min, retirou-se a bacia com o gelo e deixou-se apenas o béquer sobre o agitador, com a temperatura subindo naturalmente até 50 °C e foi mantida essa temperatura por 12 h.
- Término da etapa de oxidação: foi realizada a adição à mistura de 400 mL de gelo e 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30 vol; (30%). Misturou-se bem o meio reacional e deixou-se na capela por mais 1 h, para liberação de gases. O material, então, decantou por dois dias.
- Etapa de Lavagem: retirou-se o material sobrenadante e diluiu-se a dispersão resultante em uma solução de 200 mL de etanol com 200 mL de solução de ácido clorídrico a 30% e 200 mL de água bidestilada. A solução foi misturada por 30 min.
- Etapa de Centrifugação: realizou-se a centrifugação a 7500 rpm por 45 min, em uma centrífuga Eppendorf 5430, repetindo o processo de centrifugação com diluição novamente do material decantado na solução de etanol, HCl e água bidestilada. Após isso, repetiu-se por mais três vezes a centrifugação sempre completando os tubos com água bidestilada.
- Etapa de Filtração: após o processo de centrifugação, a dispersão resultante foi diluída em água bidestilada em um béquer de 1 L e submetida a uma filtração a vácuo.

Ao final foi obtido uma dispersão de óxido de grafeno com concentração de 5,9 mg/mL. Tal medida foi realizada através da secagem a vácuo de 50 mL da dispersão de

GO em uma barca de alumínio. A massa final obtida após atingir massa constante foi utilizada para cálculo da concentração.

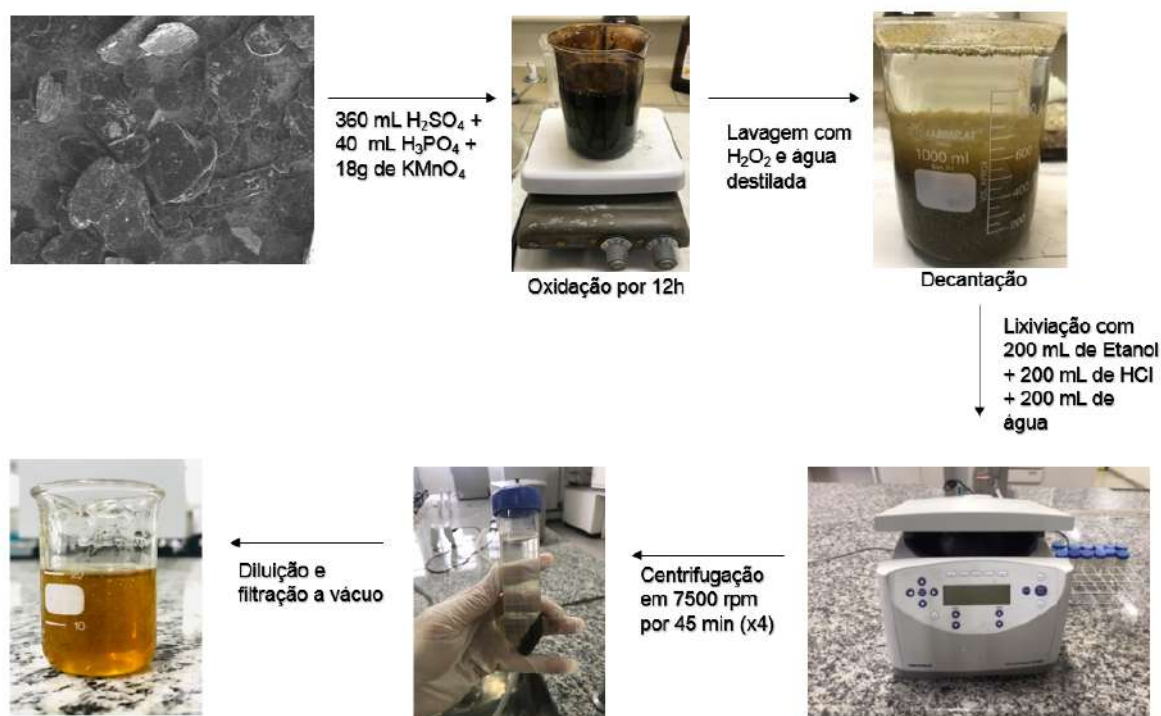


Figura 3.1 – Fluxograma de fabricação do óxido de grafeno.

3.2.2 PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

O procedimento de redução do óxido de grafeno envolveu dois modos:

- Redução por micro-ondas: utilizou-se uma potência de 800 W e 520 s, de modo a atingir em torno de 75% da temperatura de ebulição de metilpirrolidona — NMP (T.E. = 202° C) usado como solvente, mantendo o RGO em dispersão. Para tanto, 140 mL da dispersão do GO preparado foram diluídos em 360 mL de NMP e inseridos dentro de um sistema aberto de micro-ondas Multiwave 3000, da Anton Paar (pertencente ao Centro Tecnológico do Exército) pela relação de potência e tempo supracitada. A escolha do NMP como solvente tem por base os estudos de solubilidade do grafeno em diferentes solventes desenvolvidos por O'Neill e Hernandez (HERNANDEZ *et al.*, 2009; O'NEILL *et al.*, 2011). Durante o processo de redução, a dispersão foi retirada do aparato de micro-ondas em intervalos regulares e medida a temperatura com auxílio de um termopar, conforme Figura 3.2. Esta redução deu origem às amostras denominadas RGO 800 W.
- Redução química assistida por micro-ondas: a redução química foi realizada em solução de NMP. Um volume de 140 ml da dispersão do GO foi diluído em 360 ml

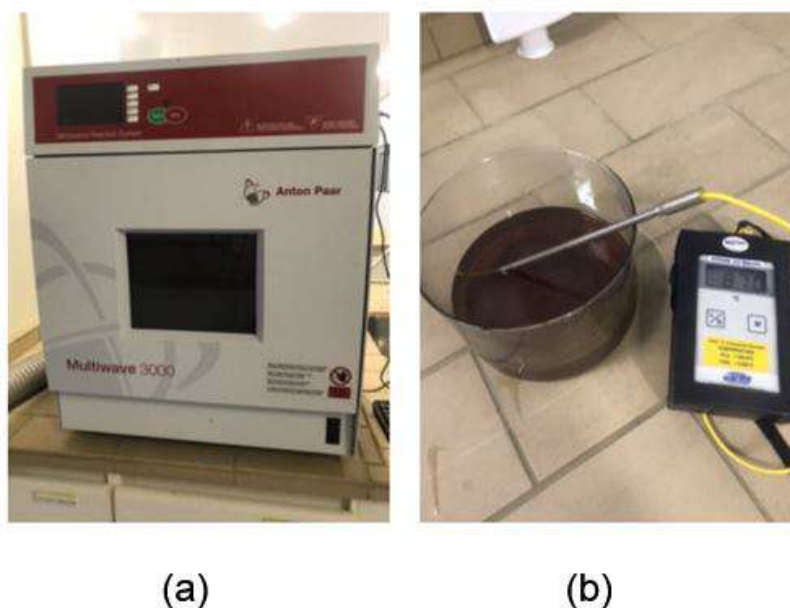


Figura 3.2 – Equipamento utilizado na redução assistida por micro-ondas (a) e termopar utilizado para levantamento do perfil de temperatura (b).

de NMP. Em seguida 1,9 g de ácido ascórbico (aproximadamente 2 GO: 5 AA em massa) foi lentamente adicionado à dispersão e deixado em agitação por 10 min. Em seguida, 4 ml de hidróxido de amônio foi adicionado à mistura lentamente. O material então foi levado ao sistema de micro-ondas Multiwave 3000, da Anton Paar (pertencente ao Centro Tecnológico do Exército) para completar a etapa de redução em uma potência de 800 W e tempo de 520 segundos. Esta redução deu origem às amostras denominadas RGO HB.

3.2.3 PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos foram fabricados por meio da técnica de intercalação no estado fundido. Inicialmente, o polietileno de alta densidade (HDPE) foi seco em estufa durante 24 horas a uma temperatura de 80 °C. Após ser retirado da estufa, o polímero foi para um dessecador, permanecendo até ser resfriado à temperatura ambiente. O processamento do polímero puro e dos nanocompósitos foi realizado na mini-extrusora Haake Minilab Rheomex (CTW5), com dupla rosca cônica contra-rotante, da ThermoScientific, pertencente ao Laboratório de Tecnologia (LAPTEC1) do Instituto de Macromoléculas - UFRJ, vide Figura 3.3. Tal técnica é ecologicamente viável devido a não utilização de solventes quando comparada à outras de produção de compósitos e apresenta a melhor escalabilidade de processo para indústrias (SANES *et al.*, 2020). A alimentação do equipamento com as misturas ocorreu em três etapas com massa total de 5 g cada.

Para avaliar as condições ideais de processamento, criou-se um planejamento de experimentos utilizando um planejamento fatorial completo com dois pontos centrais,

divido em dois blocos, o primeiro com temperatura de extrusão de 190 °C e o segundo com temperatura de extrusão de 220 °C, avaliando as variáveis a seguir:

- Velocidade de rotação do parafuso: as velocidades utilizadas, em conjunto com a temperatura, afetam a viscosidade da mistura dentro equipamento.
- Temperatura: foi maior que a temperatura de fusão da matriz para garantir o estado fundido, porém sem que ocorra degradação. Um estudo prévio em DSC com o material recebido forneceu uma temperatura de base para o estudo; e
- Tempo de residência: relevante para manutenção do torque e garantia da homogeneidade do compósito produzido. Também desejou-se a ocorrência de um processo de extrusão reativa, no qual o anidrido maleico reage com o polietileno a fim de produzir alguma fração de polietileno maleatado, agindo como compatibilizante com as cargas inseridas. Para isso, o tempo deve ser suficiente para também promover a reação descrita.
- Teor de RGO: foi utilizado para confecção dos compósitos o RGO HB devido à melhor redução em relação ao RGO 800 W.

A presença do precursor do compatibilizante, anidrido maleico, favorece a interação entre a partícula e a matriz, e foi mantida constante em todos os experimentos, no valor de 0,25%. Os aspectos macrográficos dos compósitos obtidos no bloco 1 estão mostrados na Figura 3.4.

As corridas 20 e 21 destacadas em asterisco na Tabela 3.3 foram realizadas à temperatura de 205° C como ponto central dos dois blocos. Os aspectos macrográficos dos compósitos obtidos no bloco 2 estão mostrados na Figura 3.5.



Figura 3.3 – (a) Extrusora de bancada utilizada para o processamento do polímero e dos nanocompósitos; (b) dupla rosca contra-rotante.

Tabela 3.2 – Condições de extrusão do bloco 1 - 190 °C

Corrida	Tempo de Residência (min)	Velocidade de rotação (rpm)	Teor de RGO (%)
1	15	150	0,5
2	7	60	0,5
3	7	150	7,0
4	7	150	0,5
5	7	60	7,0
6	15	60	0,5
7	15	60	7,0
8	15	150	7,0
9	11	105	3,75
10	11	105	3,75

Tabela 3.3 – Condições de extrusão do bloco 2 - 220 °C

Corrida	Tempo de Residência (min)	Velocidade de rotação (rpm)	Teor de RGO (%)
11	7	150	0,5
12	15	60	7
13	7	60	0,5
14	15	150	7
15	15	60	0,5
16	15	150	0,5
17	7	150	7,0
18	7	60	7,0
19	11	105	3,75
20*	11	105	3,75
21*	11	105	3,75

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

As análises realizadas da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) nas amostras de óxido de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos foram executadas na Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono – CTE_x, no modo fotoacústico, utilizando o equipamento Nicolet 6700 da Thermo Scientific. Foi utilizado um fluxo de gás hélio de 5 mL/min, 256 escaneamentos e um amplitude de análise de 500 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de pó, sendo inseridas diretamente no porta-amostras do equipamento.

Já as amostras de nanocompósitos foram analisadas através da modalidade de reflectância total atenuada (ATR - *Attenuated Total Reflection*), no Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN) do Instituto de Macromoléculas, no equipamento Frontier FT-

IR/FIR, da PerkinElmer, com 60 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} e uma amplitude de 500 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de filmes diretamente no equipamento.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

A análise de XPS foi realizada em alto vácuo no equipamento Omicron Nanotechnology da Divisão de Materiais do INMETRO. Foi utilizada uma fonte de raios X ($K_{\alpha} = 1486,7\text{ eV}$) com 20 mA e 15 kV de emissão. A análise em alta resolução em C 1s foi obtida com degraus energéticos de 0,05 eV e um analisador de 20 eV. Os picos foram analisados utilizando o software CasaXPS.

A preparação de amostras para a análise de XPS envolveu a produção de um filme de GO, de RGO 800 W e de RGO HB sobre substrato de silício monocristalino. As três amostras foram preparadas a partir do gotejamento de soluções concentradas dos materiais supracitados sobre o substrato e secagem a vácuo em temperatura ambiente.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS

As análises em solução foram realizadas no equipamento Evolution 200 da Thermo Scientific, localizado no IDQBRN (Instituto de Defesa Química, Biológica, Radiológica e Nuclear). As dispersões foram preparadas com concentração de 0,5 mg/mL, em cubetas de quartzo. Foi utilizada uma taxa de escaneamento de 1 nm/min de 700 nm até 200 nm.

Já para a análise dos filmes, foi utilizado o equipamento Carry 5000, da Varian, do Laboratório de Filmes Finos no IME. Os filmes foram confeccionados em substrato de vidro com espessuras variáveis. As amostras foram analisadas em uma varredura de 600 nm/min em um intervalo de 200 nm a 800 nm. As espessuras dos filmes foram medidas com um perfilômetro de contato DektakXT 150 da Veeco.

3.3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de raios X também foram realizadas na Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono – CTE_x, no modo $\theta - 2\theta$ acoplados, utilizando o equipamento XRD-7000, da Shimadzu. Foi analisado utilizando uma fonte de cobre, com intervalo de 8 a 30 graus, com velocidade de escaneamento de 0,25 graus/min, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

A preparação de amostras para a análise de difração de raios X envolveu a produção de filmes em triplicatas de GO, de RGO 800 W e de RGO HB sobre substrato de silício monocristalino. As amostras foram preparadas a partir do gotejamento de soluções concentradas dos materiais supracitados sobre o substrato e secagem a vácuo em temperatura ambiente.

3.3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises de termogravimetria (TGA — *Thermogravimetric Analysis* e DTA — *Differential Thermal Analysis*) foram realizadas na Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono – CTE_x, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 ml/min, utilizando o equipamento TG 209 Libra, da Netzsch. Foi analisado um intervalo de 35 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As amostras de GO, RGO HB e RGO 800 W foram analisadas na forma de pó, enquanto as amostras dos compósitos foram analisadas na forma de pedaços sólidos em torno de 5 mg.

3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) foram realizadas no equipamento Quanta FEG 250 no Laboratório de Microscopia Eletrônica no IME.

A preparação de amostras para a análise de SEM envolveu a produção de um filme de GO, de RGO 800 W e de RGO HB sobre substrato de silício monocristalino. As três amostras foram preparadas a partir do gotejamento de soluções concentradas dos materiais supracitados sobre o substrato e secagem a vácuo em temperatura ambiente. Já a análise dos nanocompósitos foi feita diretamente nos compósitos após processo de recobrimento com ouro.

3.3.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As análises de calorimetria exploratória diferencial do bloco 1 (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) foram realizadas nos compósitos produzidos. Os ensaios foram realizados no Centro Tecnológico do Exército (CTE_x), utilizando o equipamento DSC 8000, da Perkin Elmer, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio, com ciclo de aquecimento para remoção de histórico térmico, seguido de resfriamento e novo aquecimento.

Já as amostras do bloco 2 foram analisadas no Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN) do Instituto de Macromoléculas (IMA - UFRJ) em virtude da não disponibilidade do equipamento do CTE_x. O equipamento utilizado foi o DSC 7020, da Hitachi e as condições e análise foram as mesmas utilizadas no bloco 1.

3.3.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises de espectroscopia Raman foram ser realizadas no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC-UFRJ). O equipamento utilizado foi o Microscópio Raman Confocal Senterra, da Bruker, com Laser de comprimento de onda de

532 nm, potência de 2 mW, tempo de integração de 10 s e intervalo espectral de 1000 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} .

A preparação de amostras para a análise de XPS envolveu a produção de quintuplicatas dos filmes de GO, de RGO 800 W e de RGO HB sobre substrato de silício monocristalino. As amostras foram preparadas a partir do gotejamento de soluções concentradas dos materiais supracitados sobre o substrato e secagem a vácuo em temperatura ambiente.

3.3.9 ANÁLISE DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA

As análises de difusividade térmica dos compósitos gerados foram realizadas no Centro Tecnológico do Exército (CTEx), no equipamento LFA 457, da Nezsch, através da técnica de pulso laser (OLOWOJOBA *et al.*, 2017).

Foram preparadas através de prensagem à quente, duas amostras de cada extrusão com forma quadrada (10 mm x 10 mm) e em torno de 1 mm de espessura. Foi realizado recobrimento fino de grafite em ambas as extremidades para minimização da reflexão do pulso laser.

3.3.10 ENSAIO DE DUREZA SHORE D

Análises realizadas foram realizadas em um durômetro Shore tipo D, da Shore Instruments & MFG Co, do Laboratório de Apoio Tecnológico (LAPTEC-1/ IMA).

As amostras foram preparadas utilizando a ASTM D2240. As dimensões das amostras foram de 5 x 5 mm e espessura mínima de 6,4 mm, fabricadas à partir de prensagem à quente. Para atingir a espessura mínima foram empilhadas 5 amostras.

Tabela 3.4 – Resumo das técnicas de caracterização e materiais analisados.

Caracterização	Material	Observações realizadas
Espectroscopia Raman	GO e RGO	Densidade de defeitos
Espectroscopia XPS	GO e RGO	Razões C/O e C_{sp^2}/C_{sp^3}
Espectroscopia de UV-Vis	GO e RGO	Bandas com C_{sp^2}
SEM	GO, RGO e nanocompósito	Microestrutura
FT-IR	GO, RGO e nanocompósito	Grupamentos químicos
TGA e DTA	GO, RGO e nanocompósito	Estabilidade térmica
DRX	GO, RGO e nanocompósito	Microestrutura
DSC	nanocompósito	Fusão dos cristais
LFA	nanocompósito	Condutividade térmica
Dureza Shore D	nanocompósito	Rigidez mecânica



Figura 3.4 – Aspecto macrográfico dos compósitos produzidos no bloco 1.



Figura 3.5 – Aspecto macrográfico dos compósitos produzidos no bloco 2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO GO E RGO

4.1.1 FTIR - GO E RGO

O espectro de FTIR do óxido de grafeno mostrou um perfil muito similar aos resultados de Marcano em seu trabalho, com a presença de uma banda larga em 3400 cm^{-1} relativa à ressonância dos grupamentos hidroxilas e também da presença do estiramento dos grupamentos C=O em torno de 1600 cm^{-1} (MARCANO *et al.*, 2010).

Já a análise dos espectros dos óxidos de grafeno reduzidos mostram a completa remoção da banda relativa aos grupamentos hidroxilas em 3400 cm^{-1} , como pode ser visto na Figura 4.1. A banda relativa aos C=C aromáticos em torno de 1500 cm^{-1} que não é observada no espectro relativo ao GO, e é parcialmente recuperada nos espectros dos óxidos de grafeno reduzido, sendo mais relevante nas amostras com redução híbrida do que as puramente reduzida por micro-ondas à 800 W. Por fim, a amostra RGO HB também apresentou o perfil de FTIR mais semelhante com o perfil de grafite original, demonstrando a melhor restauração da hibridização e remoção dos grupamentos oxigenados (ISKANDAR *et al.*, 2017).

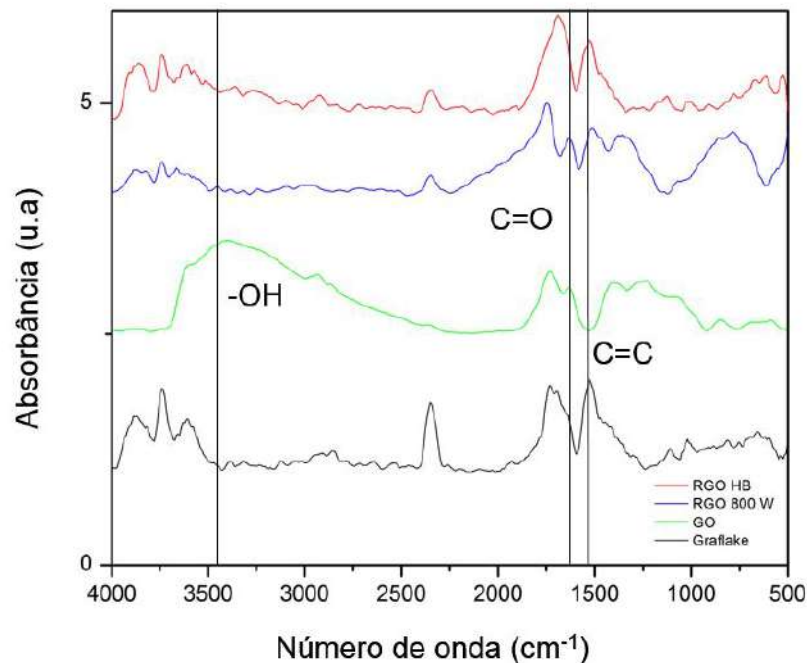


Figura 4.1 – Espectros de FTIR do óxido de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos - RGO HB e RGO 800 W.

4.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN - GO E RGO

A análise de espectroscopia Raman apresentada na Figura 4.2 mostra espectros muito característicos de materiais a base de grafeno, devido à presença de três bandas principais: a banda D, associada com o grau de desordem da aromaticidade dos anéis da estrutura; banda G, relacionada com as vibrações dos carbonos com hibridização do tipo sp^2 e a banda 2D, associada a processos de segunda ordem e comumente relacionada com o tamanho e número de camadas de folhas de grafeno na estrutura (KING *et al.*, 2016).

Sabe-se também que a banda G observada nos espectros de Raman na verdade é uma banda aparente, comumente denominada de G_{ap} , constituída da banda G propriamente dita e da banda D' (também associada à defeitos na estrutura). King e colaboradores observaram que a relação do posicionamento no espectro dessas duas componentes de G_{ap} , associada com a razão C/O é capaz de classificar o material analisado como grafeno, óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido. Assim, em última análise, foi possível também calcular através do *software* Origin 8.6 separação entre esses elementos da banda G_{ap} (KING *et al.*, 2016).

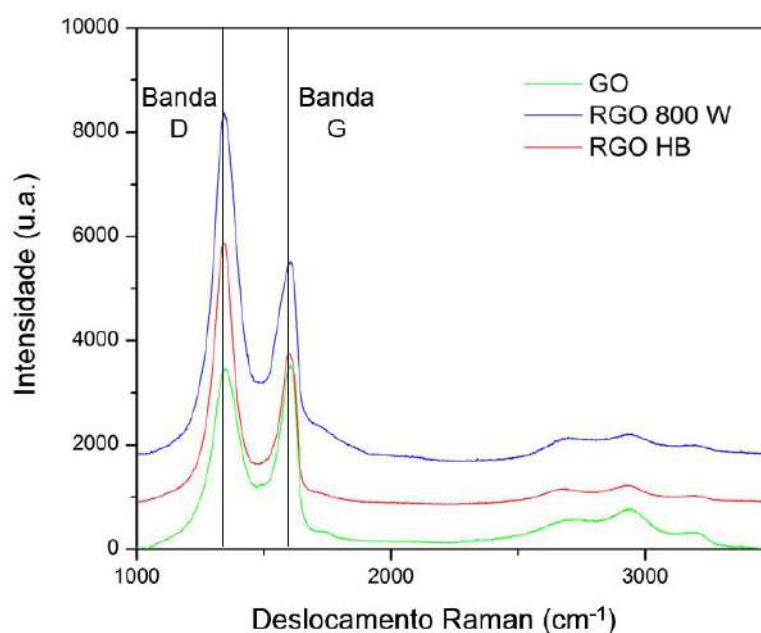


Figura 4.2 – Espectros de Raman do óxido de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos - RGO HB e RGO 800 W.

Após o tratamento do espectro por um processo de deconvolução das curvas por Lorentz, utilizando a plataforma de tratamento de dados do grupo MG Grafeno (disponível em: <https://www.mggrafeno.com.br/characterization>), foi possível identificar os picos e calcular a razão I_D/I_G para estimar a densidade de defeitos na estrutura (N_D), a distância média entre defeitos (L_D) e estimar a quantidade de camadas (n_1) (CANÇADO *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2020), conforme dispostos na Tabela 4.1.

Os resultados mostram que a redução híbrida em n-metilpirrolidona apresentou uma estrutura final menos defeituosa que a produzida por redução puramente em micro-ondas no mesmo solvente e que a estrutura original do óxido de grafeno. Contudo, o resultado é ainda ligeiramente mais alto que a razão I_D/I_G produzida pelo método híbrido proposto por Iskandar ($I_D/I_G = 1,05$) (ISKANDAR *et al.*, 2017). É possível ainda associar redução do L_D com a simultânea redução do tamanho de domínios do tipo sp^2 e aumento do número desses mesmos domínios (STANKOVICH *et al.*, 2007). A análise do número de camadas mostrou ainda que tanto o óxido de grafeno quanto os óxidos de grafeno reduzidos apresentaram valores inferiores a 10, indicando que o processo de redução não promoveu reaglomeração das folhas.

Tabela 4.1 – Resultados das análises de espectroscopia Raman.

Material	I_D/I_G	L_D (nm)	N_D ($10^{11}cm^{-2}$)	n_1	$D' - G_{ap}$ (cm^{-1})
GO	1,29	5,0	102	4	2
RGO 800 W	1,49	1,8	125	5	6
RGO HB	1,27	2,0	65	4	17

4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - GO E RGO

As caracterizações por difração de raios X, apresentadas na Figura 4.3, mostram o pico de óxido de grafeno relativo ao plano (002) em $2\theta = 9,7^\circ$ e os valores dos picos de (002) para os óxidos de grafeno em torno de 25° . Os resultados encontrados nas análises de difração de raios X são próximos aos encontrados na literatura em materiais e processos correlatos (ISKANDAR *et al.*, 2017; SILVA; HUANG; YOSHIMURA, 2018).

A partir dos difratogramas gerados, foram calculados os valores de espaçamento interplanar (d_{002}) pela lei de Bragg (LADD; PALMER, 2013) e a largura à meia altura por meio do *software* Origin 8.5. Aplicando-se a equação de Scherrer, foram obtidos os resultados para tamanho de cristalitos, conforme equação 4.1.

$$L_c = (0.9 * \lambda) / (\beta * \cos\theta) \quad (4.1)$$

em que λ é o comprimento de onda da fonte de raios X utilizada ($\lambda_{Cu} = 0,154$ nm), β é a largura a meia altura (em radianos) e 2θ é o ângulo de difração. Tais resultados foram utilizados diretamente no cálculo do número médio de camadas da estrutura (equação 4.2) (ANDONOVIC *et al.*, 2015). Os resultados dos cálculos mencionados estão expressos na Tabela 4.2.

$$L_{002} = (n_2 - 1) * (d_{002}) \quad (4.2)$$

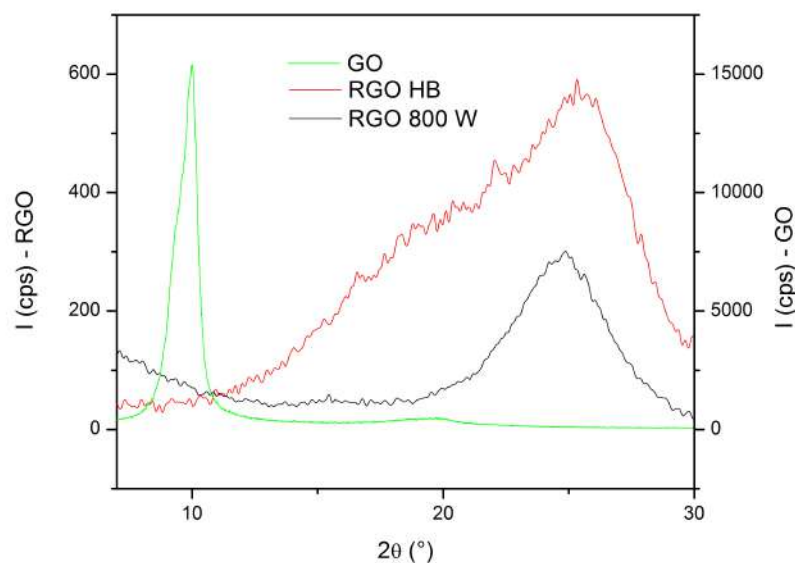


Figura 4.3 – Difratoograma de raios X das amostras GO, RGO 800 W e RGO HB.

em que n_2 é o número estimado de folhas e L_{002} é o tamanho de cristalito para o plano d_{002} .

Tabela 4.2 – Resultados das análises de difração de raios X.

Material	2θ	d_{002} (nm)	L_{002} (nm)	n_2
GO	9,68	0,905	6,98	8
RGO 800 W	24,52	0,363	2,19	7
RGO HB	25,80	0,345	1,85	6

Os valores encontrados estão de acordo com a literatura. Além disso, os resultados de espaçamento interplanar dos óxidos de grafeno reduzido foi menor em comparação com o óxido de grafeno. Tal resultado está de acordo com o esperado, uma vez que o processo de redução elimina parcialmente os grupamentos oxigenados da estrutura original do GO, reduzindo a distância interplanar. Como pode ser visto na Tabela 4.2, a redução mais expressiva foi observada em RGO HB, uma vez que apresentou a menor d_{002} . A Tabela 4.2 também mostra uma ligeira redução do número de camadas n_2 , principalmente devido a uma possível esfoliação do GO na presença do solvente NMP, corroborando com os resultados analisados por Raman, tratados anteriormente (ISKANDAR *et al.*, 2017; SILVA; HUANG; YOSHIMURA, 2018).

4.1.4 ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS - GO E RGO

A análise dos espectros na faixa do Ultravioleta-Visível está disposta na Figura 4.4. A obtenção dos espectros em solução foi realizada utilizando álcool isopropílico como

solvente para os óxidos de grafeno reduzidos e para o óxido de grafeno devido a melhor compatibilidade com ambos os particulados com o solvente.

O espectro em solução mostrou que o processo de redução acentuou a banda relativa à transição $\pi - \pi^*$ ¹, em torno de 230 nm, em ambas as amostras reduzidas. Também foi possível observar na amostra de RGO 800 W a existência de um ombro mais proeminente em torno de 280 nm (relacionado às transições $n - \pi^*$ do C=O), que nas amostras de RGO HB. Tal característica indica uma maior quantidade de grupamentos oxigenados do tipo carboxila residuais nas amostras de redução não híbrida (SILVA; HUANG; YOSHIMURA, 2018). Esses resultados se mostraram de acordo tanto com os resultados observados de FTIR, quanto de difração de raios X.

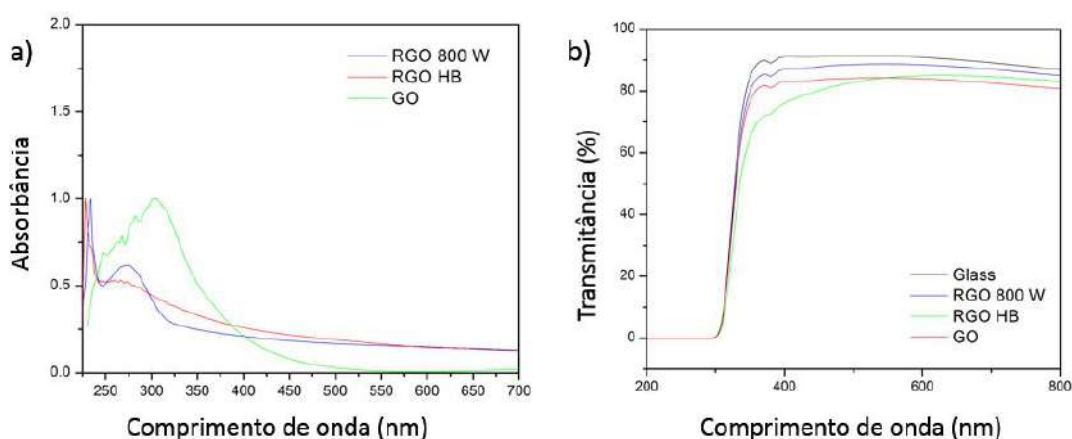


Figura 4.4 – Espectroscopia de UV-Vis de (a) dispersões de GO, RGO HB, e RGO 800 W; e (b) de filmes produzidos.

Adicionalmente, a Figura 4.4.(b) mostra a absorvância dos filmes produzidos com 1200 nm de espessura dos três materiais produzidos sobre substrato de vidro. A análise gráfica mostra que a absorção é mais acentuada no RGO HB do que no RGO 800 W na faixa do infravermelho próximo (800 nm), como apresentado na Tabela 4.3. De acordo com Robinson et colaboradores, a maior absorção nessa região do espectro também está relacionada a uma melhor restauração da rede π e, conseqüentemente, a uma melhor redução (ROBINSON *et al.*, 2011). A Tabela 4.3 também mostra o coeficiente de absorção média calculado através da equação de Beer-Lambert (ONORATO *et al.*, 2018).

$$I_T = I_o * e^{(\alpha * x)} \quad (4.3)$$

onde I_T é a intensidade do feixe transmitido, I_o a intensidade do feixe incidente, α é o coeficiente de absorção e x a distância percorrida pelo feixe na amostra, ou a espessura do filme.

¹ As transições do tipo $\pi - \pi^*$ e $n - \pi^*$ são, respectivamente, entre os orbitais π ligante e antiligante e entre os orbitais n não ligante e π antiligante.

Por se tratar de um conjunto substrato de vidro + filme, foi necessário realizar uma correção, também entendida aqui como um desconto da parcela do feixe que é atenuada pelo substrato de vidro utilizado, cuja transmitância foi de 86,9%. O resultado T_{corr} já indica essa correção. Os resultados médios obtidos estão dispostos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resumo dos resultados das análises de espectroscopia de UV-Vis.

Material	Transmitância em 800 nm (%)	α em 800 nm (cm^{-1})
GO	83,17	2,19
RGO 800 W	85,36	2,63
RGO HB	80,75	3,59

4.1.5 ESPECTROSCOPIA POR XPS - GO E RGO

A análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das três amostras, apresentada na Figura 4.5, mostra que o processo de redução removeu de maneira consistente os grupos oxigenados. Os percentuais de cada componente do espectro foram calculados via *software* CasaXPS, por deconvolução dos picos e análise fracional da área.

A redução puramente por micro-ondas apresentou um aumento de 213,6% da razão C/O em relação ao óxido de grafeno, enquanto a redução híbrida apresentou uma razão C/O de 12,7, aumentando 481,8% em comparação com o GO não reduzido. Essa razão C/O foi significativamente maior que o resultado apresentado de 4,7 obtido por Kanishka (2018) e colaboradores, utilizando somente o processo de redução química com ácido ascórbico (SILVA; HUANG; YOSHIMURA, 2018) e o resultado de 7,8 apresentado por Iskandar (2017) (ISKANDAR *et al.*, 2017) utilizando uma redução híbrida em água. Tais resultados corroboram os apresentados por Tien (2012) que mostram que valores mais elevados de razão C/O são obtidos quando o n-metilpirrolidona é utilizado como solvente em processos de redução de GO por micro-ondas (TIEN *et al.*, 2012).

Além do exposto, a análise em alta resolução em carbono também mostrou que a razão de C_{sp^2}/C_{sp^3} aumentou significativamente durante o processo de redução como mostrado na Tabela 4.4. Essa razão apresentada foi ligeiramente maior para o RGO híbrido do que para o RGO 800 W. Tais resultados também são maiores que os apresentados por Kanishka (SILVA; HUANG; YOSHIMURA, 2018) e corroboram os resultados de espectroscopia Raman e FTIR.

Voltando ao teste proposto por King e colaboradores citado na seção de espectroscopia Raman, pode-se então classificar os materiais produzidos de acordo com as métricas propostas em seu trabalho (KING *et al.*, 2016), conforme visto na Figura 4.6. É possível observar que o método híbrido é o mais próximo da região do grafeno e,

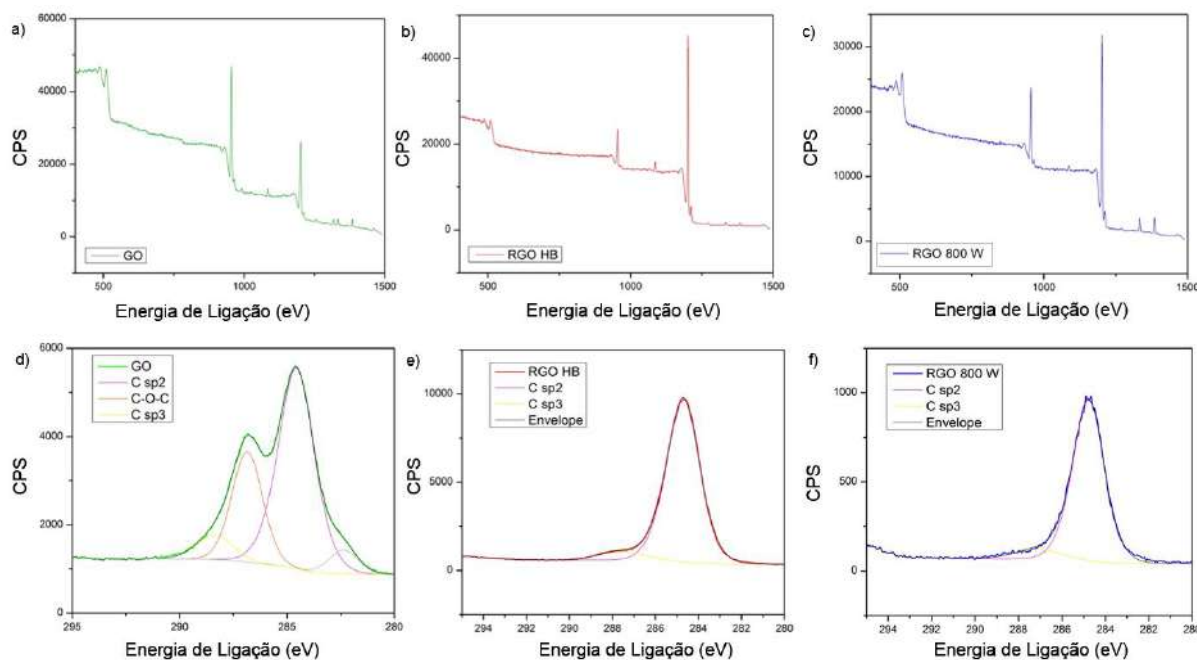


Figura 4.5 – Espectro de XPS do (a) GO, (b) RGO HB, (c) RGO 800 W, e espectro de XPS de alta resolução em carbono de (d) GO, (e) RGO HB, e (f) RGO 800 W.

Tabela 4.4 – Resultados das análises de espectroscopia por XPS.

Material	C (%)	O (%)	N (%)	C/O	C_{sp^2}/C_{sp^3}
GO	67	29	3	2,2	1,7
RGO 800 W	86	12	2	6,9	11,7
RGO HB	90	7	3	12,8	13,8

consequentemente, mais distante da região do óxido de grafeno, mostrando que o RGO HB apresenta o melhor grau de redução.

É importante lembrar que quanto melhor a redução, isto é, quanto maior a remoção de grupamentos oxigenados e restauração da aromaticidade do RGO, melhor serão suas propriedades de condução tão importantes para a confecção do compósitos destinados à produção de materiais de interface térmica.

4.1.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E PERFIL DE TEMPERATURA - GO E RGO

Já a análise termogravimétrica, apresentada na Figura 4.7, mostra que o perfil do óxido de grafeno é semelhante ao apresentado por Marcano em seu artigo original, onde se observam três faixas de temperatura em que mudanças são perceptíveis: próximos aos 100 °C, em que ocorre perda de umidade, em torno dos 200 °C, no qual ocorre desprendimento de CO, CO₂ e vapores e, por fim, em 400 °C, em que ocorre a perda de grupamentos oxigenados mais estáveis (MARCANO *et al.*, 2010).

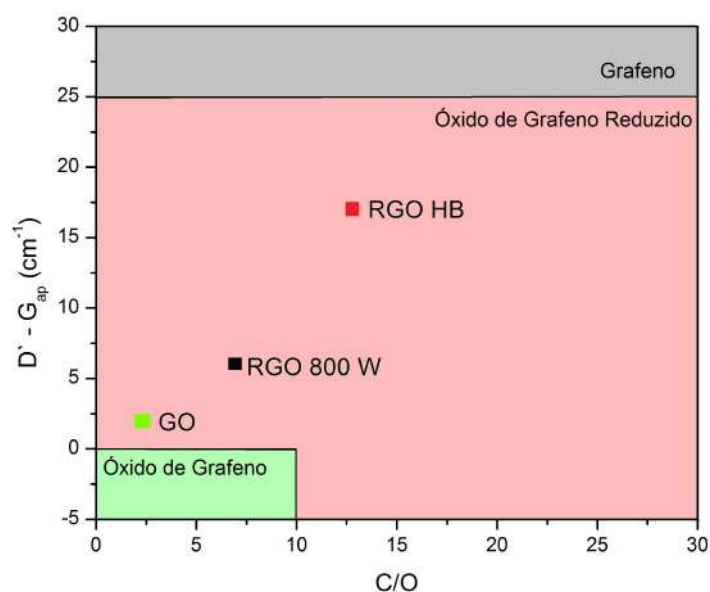


Figura 4.6 – Classificação dos materiais produzidos segundo método de King.

Além disso, uma perda de massa relativamente uniforme ao longo do intervalo de temperaturas é observada para as amostras de óxido de grafeno reduzido. Tal perda de massa está relacionada a perda de grupamentos residuais de oxigênio, além da própria degradação do material. A redução apresentada pela amostra de RGO HB foi ligeiramente menor que a apresentada pelo RGO 800 W, em concordância com os resultados de XPS, difração de raios X e FTIR.

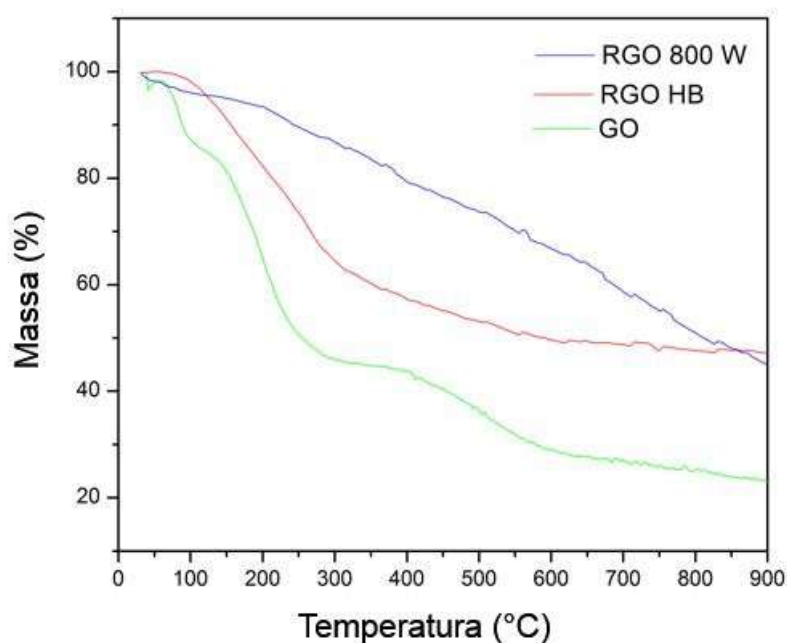


Figura 4.7 – Análise termo-gravimétrica do GO, RGO HB e RGO 800 W.

A variação de temperatura durante o processo de redução também foi medida peri-

odicamente através de um termopar, como mostrado na Figura 4.8. Mesmo tendo recebido praticamente a mesma quantidade de energia, os sistemas alcançaram temperaturas finais diferentes, indicando uma maior capacidade calorífica do sistema híbrido.

Em concordância com as caracterizações anteriores, esse resultado reflete que uma grande parte da energia provida não é utilizada no aquecimento direto do sistema, mas sim na redução propriamente dita. Também é possível observar uma maior falta de linearidade no aquecimento da amostra em sistema híbrido, com R^2 de 0,76 comparado ao R^2 de 0,87 do sistema de redução puramente por micro-ondas. De acordo com Agne e colaboradores, quanto maior a perda de linearidade no aquecimento de um sistema, maior o indício que uma transformação com calor latente relevante está acontecendo durante a observação (AGNE; VOORHEES; SNYDER, 2019). Esse resultado também corrobora que a presença do ácido ascórbico e hidróxido de amônio na redução por micro-ondas promove uma diferença no processo de redução, provavelmente devido a criação de uma rota química alternativa de reação.

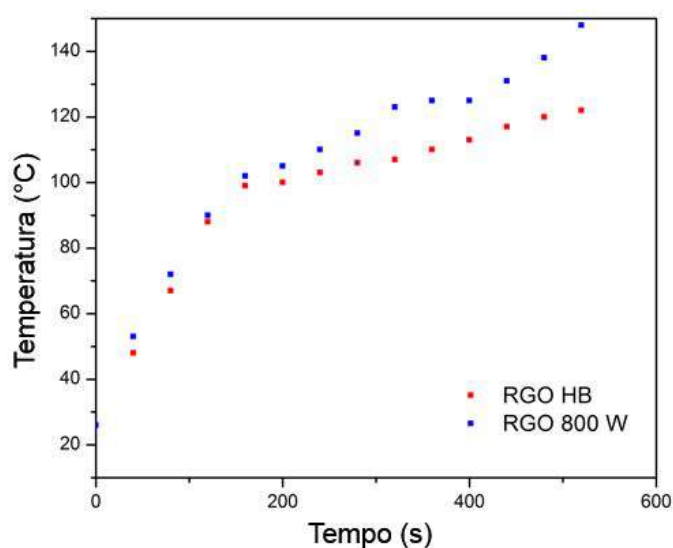


Figura 4.8 – Perfil de temperatura dos processos de redução dos óxidos de grafeno reduzidos.

4.1.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - GO E RGO

A análise de microscopia eletrônica de varredura com a evolução do material como recebido, seguido da oxidação e redução, está mostrada na Figura 4.9. Observa-se primeiramente a redução significativa da espessura dos materiais oxidado e reduzido para a grafite original. As amostras de GO e RGO foram preparadas para microscopia eletrônica de varredura sobre substrato de silício monocristalino com a utilização de um sistema *spin coat* de fabricação caseira.

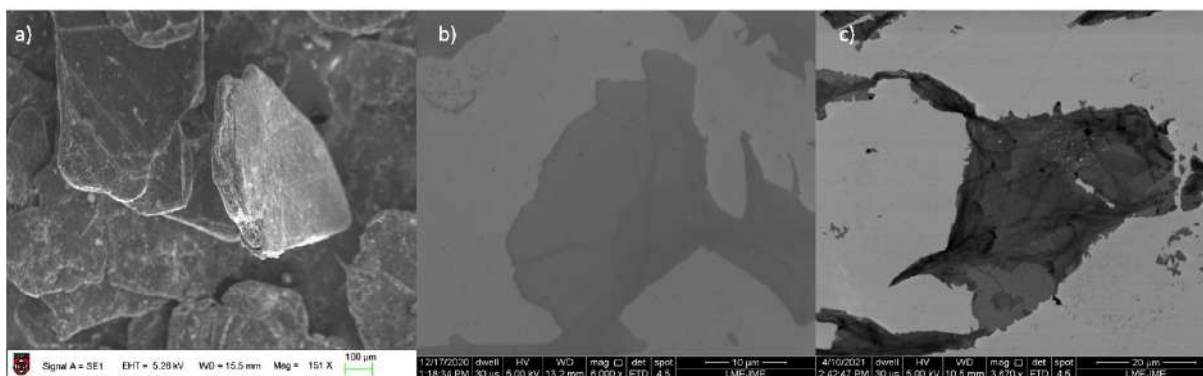


Figura 4.9 – Comparação de microestruturas em SEM de (a) grafite recebido, (b) óxido de grafeno produzido e (c) óxido de grafeno HB produzido.

Por fim, na Figura 4.10, as análises de SEM mostram as estruturas com características como transparência e flexibilidade sempre presentes nas amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Destaca-se a presença de folhas dobradas em todas as amostras observadas, evidenciando o baixo número de camadas.

Devido à baixa interação do RGO com a superfície de silício monocristalino, observou-se uma maior dificuldade de espalhar e abrir as folhas de RGO no substrato. A transparência observada no RGO HB foi maior do que as do RGO 800 W. Tal resultado está associado também ao menor número de camadas (n), conforme calculado pela espectroscopia Raman e pela difração de raios X.

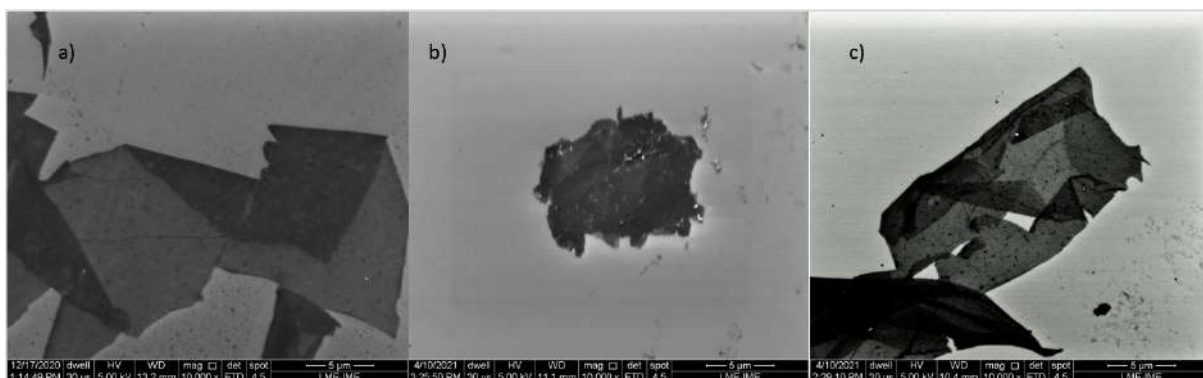


Figura 4.10 – Comparação de microestruturas em SEM de (a) GO, (b) RGO 800 W e (c) RGO HB.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.2.1 FTIR - COMPÓSITOS

A caracterização por espectroscopia de FTIR na modalidade ATR (*Attenuated Total Reflection*) objetivou identificar os grupamentos orgânicos presentes e constatar a efetividade da extrusão reativa. Para isso, foram realizadas varreduras em todas as corridas produzidas, bem como no anidrido maleico, e identificadas as bandas presentes.

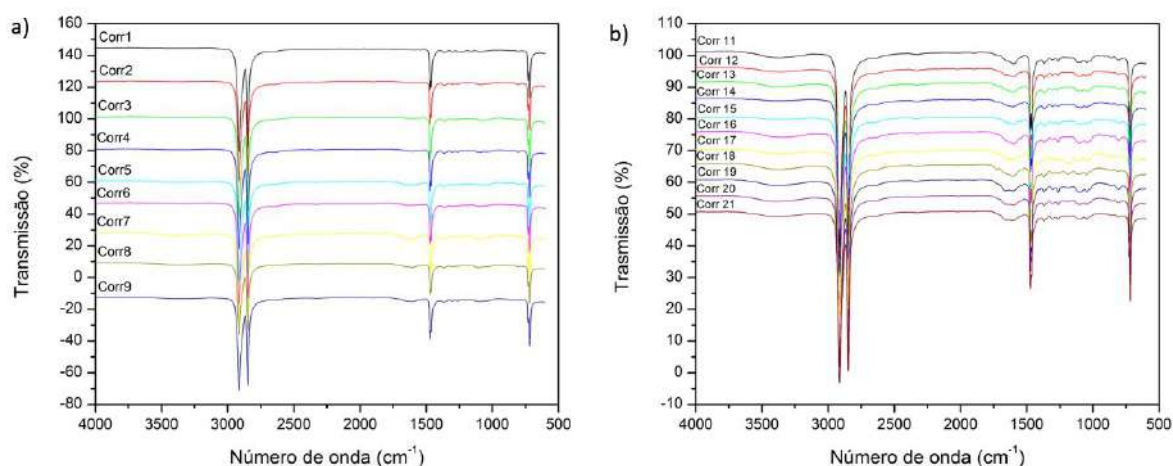


Figura 4.11 – Espectros de FTIR-ATR das corridas (a) do bloco 1 e (b) do bloco 2.

De acordo com a literatura, a graftização do polietileno de alta densidade pode ser evidenciada pelo aparecimento de picos na região de 1718 cm^{-1} , relativo ao estiramento simétrico da carbonila (C=O) e 1790 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico do grupo C=O (MEHRABZADEH; KAMAL; QUINTANAR, 2009b). É possível observar nos gráficos apresentados que as corridas com temperaturas mais elevadas (bloco 2) apresentaram maior perturbação no intervalo desejado.

Apesar de não ser possível observar os referidos picos no espectro do polietileno maleatado com 0,25% de anidrido maleico, não se pode afirmar que não ocorreu nenhum tipo de compatibilização. No gráfico da corrida 11, por exemplo, pode-se observar que na região entre 1540 cm^{-1} a 1770 cm^{-1} pode ser notada a presença de uma banda larga englobando os valores citados pela literatura. É possível que o aspecto mais largo da banda se deva à sobreposição dos picos de polietileno graftizado com o óxido de grafeno reduzido presente na estrutura compósita de diferentes maneiras. Tal narrativa explica inclusive as variedades de formatos que a banda gerada após a extrusão apresenta, sendo portanto reflexo da quantidade de RGO inserido quanto da eficiência da extrusão reativa.

Através das análises de FTIR pode-se concluir que ocorreu a extrusão reativa, ainda que em pequena quantidade no polietileno, apresentando o bloco 2 uma melhor performance em relação à reação.

4.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - COMPÓSITOS

Já as análises de difração de raios X dos nanocompósitos permitiu a observação dos principais picos do polietileno, o cálculo dos espaçamentos interplanares, tamanho dos cristalitos e da cristalinidade dos compósitos. Os difratogramas gerados podem ser observados nas Figuras 4.21 e 4.22.

Os principais picos observados foram os característicos do polietileno em torno de

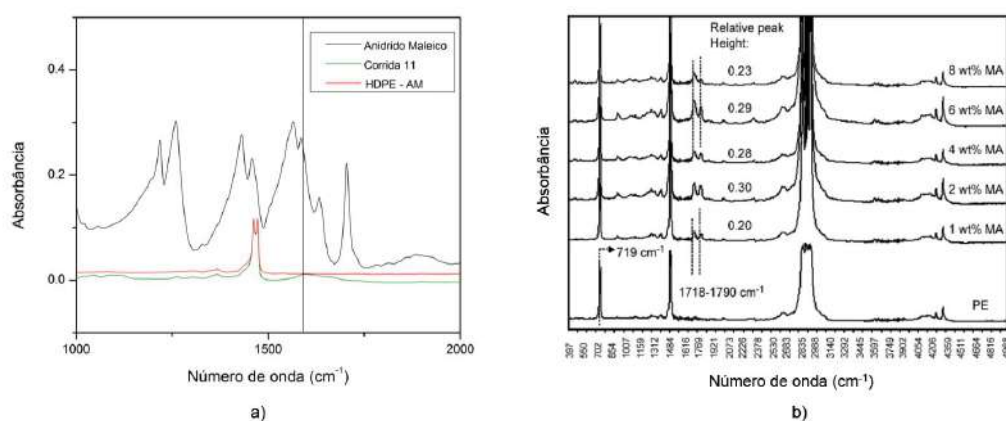


Figura 4.12 – (a) Espectro comparativo do anidrido maleico e corrida 11 e (b) espectro de referência de polietileno extrusado com anidrido maleico.

Fonte: MEHRABZADEH; KAMAL; QUINTANAR

21,6°, relativo ao plano (110), e em torno de 24°, relativo ao plano (200), além de uma banda larga característica da presença de uma fase amorfa entre 10° e 30° (FURUKAWA *et al.*, 2006; CAMINITI; PANDOLFI; BALLIRANO, 2000). De acordo com Camitini (2007), a fase amorfa tem a capacidade de distorcer as posições dos picos no difratograma. De fato, pode-se observar na Tabela 4.5 que o valor mais próximo ao valor de referência é também o que apresenta o maior valor de cristalinidade (CAMINITI; PANDOLFI; BALLIRANO, 2000).

Para avaliação dos resultados de largura a meia altura e cristalinidade, foi utilizada a deconvolução do espectro em três picos no Origin 8.5. O R^2 mínimo dos ajustes das curvas foi de 0.98. Para o cálculo da cristalinidade foi utilizada a seguinte equação:

$$\chi(\%) = [1 - A_{amorfa}/A_{total}] * 100\% \quad (4.4)$$

onde A_{amorfa} corresponde a área sob o halo da fase amorfa e A_{total} corresponde a soma das áreas sob dos picos cristalinos com a região amorfa.

A Tabela 4.6 mostra os valores de correlação absoluta entre as variáveis relacionadas nas linhas e colunas. É possível observar que o percentual de óxido de grafeno reduzido é a variável que apresenta a maior correlação com a cristalinidade. Tal fato mostra que a inserção do óxido de grafeno reduzido aumenta o teor total da região cristalina nas amostras. Em associação com a correlação negativa do tamanho dos cristais com o teor de RGO, tais resultados mostram que o aumento de cristalinidade ocorre devido ao aumento do número de cristais e não do tamanho dos cristais existentes.

Já os valores de correlação positivos da cristalinidade com a temperatura, velocidade de rotação e tempo de residência mostram que o aumento desses parâmetros também aumenta a cristalinidade, provavelmente, devido à melhor homogeneidade com o incremento

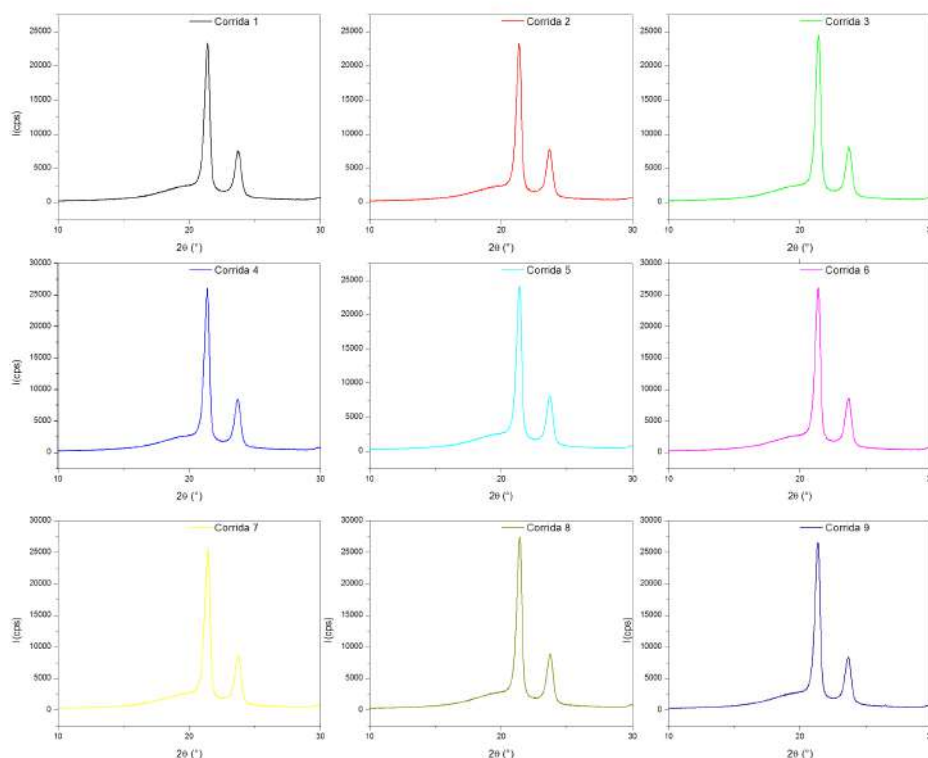


Figura 4.13 – Difrátogramas de raios X das amostras compósitas do bloco 1.

dessas variáveis.

Já as correlações negativas das distâncias interplanares, observadas principalmente com as variáveis de temperatura, velocidade de rotação do parafuso e tempo de residência, estão associados à maior distorção da rede cristalina e degradação polimérica da cadeia de polietileno (BARBOSA *et al.*, 2012). Importante ressaltar que a redução observada na distância interplanar indicia que não houve formação efetiva de um majoritário nanocompósito, mas sim de um microcompósito, uma vez que não pôde ser observada uma intercalação e consequente aumento das distâncias interplanares dos cristais de polietileno com a presença do RGO. Tal resultado condiz com os resultados de FTIR observados, que mostram que os picos associados à compatibilização do polietileno são bem menores que os observados pela literatura (MEHRABZADEH; KAMAL; QUINTANAR, 2009a).

4.2.3 DUREZA SHORE D - COMPÓSITOS

Já os resultados de dureza dos compósitos podem ser observados na Tabela 4.7. Para cada corrida foram feitas cinco medições e o valor médio foi considerado, segundo a norma ASTM D2240. É possível verificar que o maior valor absoluto de dureza foi observado na corrida 5, onde há o maior teor de RGO e menor exposição à extrusão,

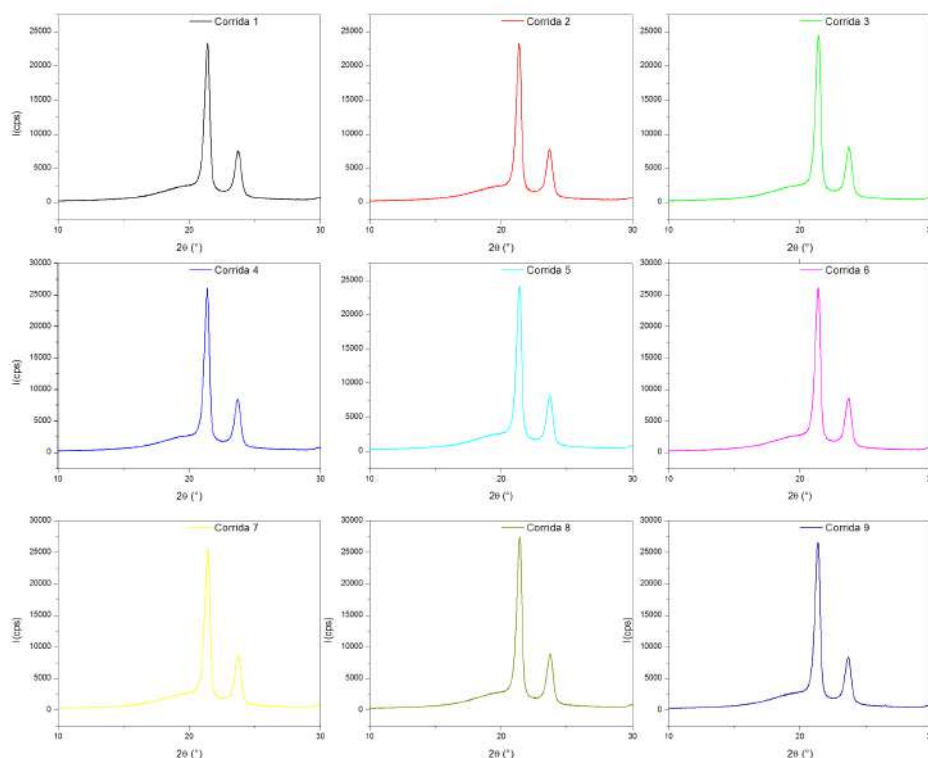


Figura 4.14 – Difratoogramas de raios X das amostras compósitas do bloco 2.

prevenindo a degradação do material.

A análise das correlações mostrou resultados muito próximos de uma correlação nula em todos os parâmetros. A correlação de maior valor absoluto foi com a temperatura, obtendo um valor de -0,0824. Além da temperatura, a velocidade de rotação e o tempo de residência também apresentaram valores negativos e próximos a zero. A única correlação positiva observada foi com o teor de RGO, apresentando um valor de 0,0556. Tais resultados indicam que a dureza é uma variável pouco sensível às variações escolhidas no planejamento de experimentos selecionado e que como sempre observado na literatura, a inserção do óxido de grafeno reduzido aumenta a dureza do compósito final (CALLISTER, 2001), apesar do processamento mais intenso em termos de temperatura, velocidade de processamento e tempo de residência causarem a quebra do tamanho da cadeia do polietileno, reduzindo sua dureza.

O módulo de Young também foi estimado com base nos resultados de dureza Shore D e com o uso da seguinte equação baseada nos estudos de Gent (1958) (GENT, 1958; LARSON, 2016):

Tabela 4.5 – Resultados das análises de difração de raios X.

Corrida	$2\theta_{200}$ (°)	$2\theta_{110}$ (°)	χ (%)	d_{200} (nm)	d_{110} (nm)	L_{200} (nm)	L_{110} (nm)
1	23,72	21,36	53,5	0,191	0,211	15,252	18,196
2	23,68	21,33	53,0	0,192	0,212	15,783	18,891
3	23,72	21,37	53,9	0,191	0,211	15,585	18,614
4	23,68	21,33	53,3	0,192	0,212	15,696	18,725
5	23,69	21,35	51,3	0,192	0,211	15,493	18,218
6	23,68	21,34	53,3	0,192	0,212	15,489	18,522
7	23,70	21,37	54,2	0,192	0,211	15,413	18,200
8	23,71	21,37	54,4	0,191	0,211	15,404	18,531
9	23,66	21,32	52,6	0,192	0,212	15,553	18,709
11	23,69	21,34	53,8	0,192	0,212	15,299	18,346
12	23,79	21,43	53,7	0,191	0,211	15,055	17,903
13	23,71	21,36	53,7	0,192	0,211	15,065	18,014
14	23,68	21,34	52,4	0,192	0,212	15,455	18,677
15	23,62	21,29	52,0	0,192	0,212	16,056	19,554
16	23,68	21,34	53,1	0,192	0,212	15,504	18,869
17	23,77	21,43	54,2	0,191	0,211	15,000	17,801
18	23,81	21,47	54,0	0,191	0,210	14,925	17,744
19	23,83	21,48	53,7	0,191	0,210	14,888	17,717
20	23,72	21,37	53,6	0,191	0,211	14,388	17,085
21	23,93	21,60	54,5	0,190	0,209	13,842	16,014

Tabela 4.6 – Análise das correlações absolutas de DRX em função dos dados de entrada.

Propriedade / Parâmetro	Temperatura (°C)	Velocidade de rotação (rpm)	Tempo de residência (min)	RGO (%)
χ (%)	0,323	0,233	0,345	0,167
d_{110} (nm)	-0,406	-0,429	-0,344	-0,225
d_{002} (nm)	-0,307	-0,443	-0,028	-0,050
L_{110} (nm)	-0,609	-0,313	-0,289	-0,260
L_{002} (nm)	-0,328	-0,312	-0,105	-0,045

$$\log_{10} E = 0,0235 * (D_d + 50) - 0.6403 \quad (4.5)$$

onde E é o módulo de Young em MPa e D_d é a dureza shore D medida.

Os resultados obtidos do cálculo também podem ser observados na Tabela 4.7 e seguem o mesmo comportamento da dureza Shore.

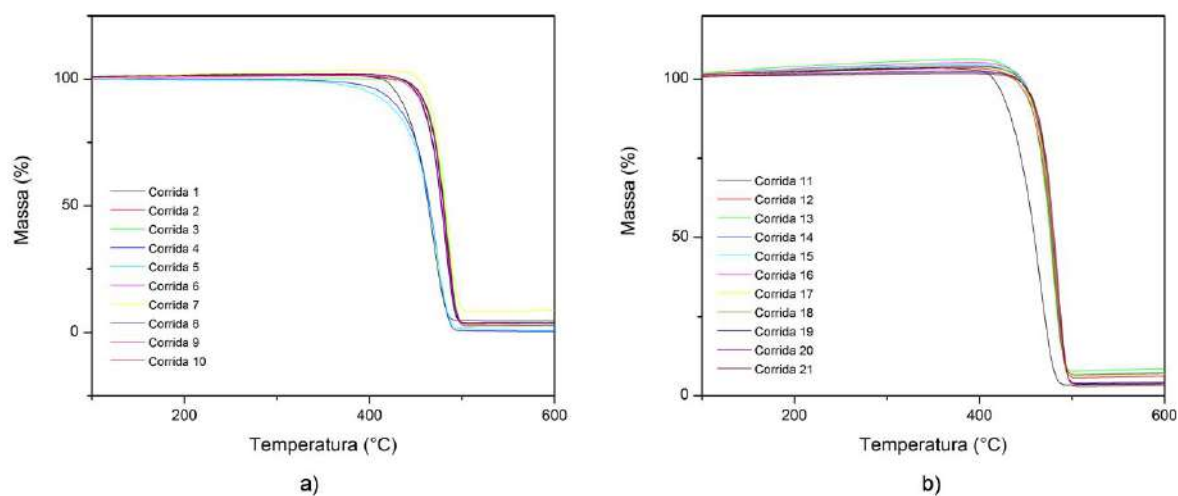
4.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – COMPÓSITOS

As análises de termogravimetria foram realizadas em todos os compósitos, conforme mostrado na Figura 4.15. Em todas as amostras foram realizadas triplicatas e os valores medianos de início da degradação (T_{onset}) e temperatura de degradação (T_{max}), obtidos de

Tabela 4.7 – Resultados de Dureza Shore D e estimativa de módulo de Young.

Corrida	Dureza (Shore D)	Módulo de Young (MPa)
HDPE	52,0	57,1
1	56,2	71,7
2	54,6	65,7
3	57,0	74,9
4	55,0	67,2
5	58,0	79,0
6	56,8	74,1
7	53,2	60,9
8	55,4	68,6
9	54,6	65,7
10	57,2	75,7
11	52,2	57,7
12	50,4	52,4
13	53,0	60,3
14	52,2	57,7
15	53,6	62,3
16	49,8	50,7
17	52,2	57,7
18	53,0	60,3
19	54,6	65,7
20	52,0	57,1
21	52,4	58,4

maneira independente da derivada da curva de perda de massa (DTA), e perda de massa final estão apresentados na Tabela 4.8.

**Figura 4.15** – Análise termogravimétrica das corridas (a) do bloco 1 e (b) do bloco 2.

De acordo com a Tabela 4.8, o compósito com maior temperatura de degradação máxima foi a corrida 3, que apresenta maior teor de óxido de grafeno reduzido, menor

Tabela 4.8 – Resultados de TGA e DTA dos compósitos.

Corrida	Perda de massa (%)	T_{max} (°C)	T_{onset} (°C)
HDPE	94,5	474,3	454,6
1	97,4	467,6	434,4
2	96,4	481,1	460,8
3	98,6	484,5	450,2
4	99,7	470,6	438,1
5	97,9	478,5	451,5
6	96,2	483,9	463,3
7	94,1	462,9	442,9
8	96,1	481,0	459,9
9	97,4	478,5	453,0
10	97,3	482,8	452,8
11	97,5	466,1	418,1
12	93,3	478,5	457,5
13	91,2	481,4	459,1
14	92,6	481,6	462,3
15	90,0	481,0	309,7
16	93,7	481,6	460,9
17	92,4	482,5	462,3
18	89,3	481,5	460,4
19	94,7	483,8	464,3
20	93,8	482,3	462,8
21	98,4	484,2	465,3

tempo de residência e maior velocidade de rotação.

Tabela 4.9 – Análise das correlações absolutas de TGA/DTA em função dos dados de entrada.

Propriedade / Parâmetro	Temperatura (°C)	RGO (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Tempo de residência (min)
T_{max} (°C)	0,2161	0,1902	-0,0239	-0,1654
T_{onset} (°C)	-0,1014	0,3104	0,0928	0,0126
Perda de massa (%)	-0,2063	-0,1294	0,3463	0,0817

Para os resultados de T_{max} , o teor de RGO obteve correlação de 0,1902. Tal resultado indica que a inserção da carga no compósito promove uma maior estabilidade à degradação devido à criação de uma estrutura de barreira e retenção de voláteis (SOHEL *et al.*, 2021), resultado também confirmado pela relevante correlação do teor de RGO com T_{onset} . A temperatura também mostrou correlação positiva de 0,2161, sendo que o resultado reflete a melhora da homogeneização mostrada pelos espectros de FTIR e análise macroscópica.

A Figura 4.16 mostra um comportamento quadrático da média dos valores apresentados em função do teor de óxido de grafeno reduzido inserido em massa, com seu respectivo intervalo de confiança com um nível de significância de 90% e suavização padrão do *software* JMP de 0.05. A inserção de cargas além de 3,75% não melhora a T_{max} , pois reduz o efeito de barreira, devido à possível reaglomeração da carga.

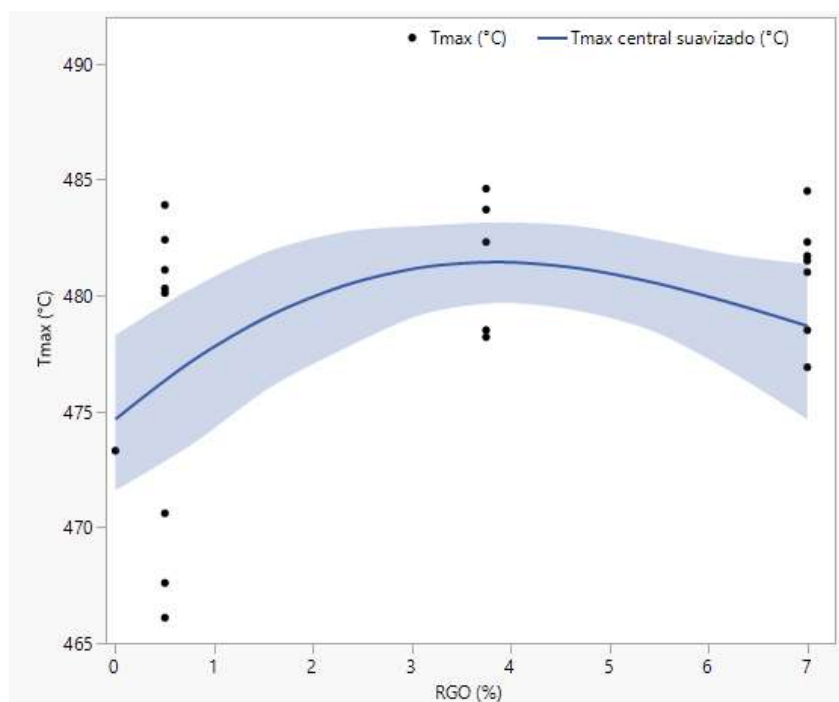


Figura 4.16 – Análise da temperatura de degradação máxima das corridas em função do teor de RGO.

Além disso, a velocidade de rotação apresentou correlação de -0,0239 e o tempo de residência uma correlação de -0,1654, provável reflexo do efeito de cisão das cadeias de polietileno quando expostas às tensões cisalhantes em maiores tempos de processamento e maiores velocidades de rotação.

Através da análise de dados fatorial, produzida pelo *software* JMP, é possível observar diversas interações cruzadas entre as variáveis de processo. A Figura 4.17, adaptada da análise supracitada, mostra que apesar da correlação global ser praticamente nula para a velocidade de rotação do parafuso, para teores de carga baixos, por exemplo, a velocidade do parafuso tem influência negativa sobre a temperatura de degradação, pois prevalece a cisão das cadeias poliméricas. Já para teor mais elevado de carga, a velocidade de rotação do parafuso melhora a uniformidade do compósito, permitindo que o RGO crie uma estrutura de barreira gasosa mais eficiente.

É possível destacar que elevados tempos de residência e elevada velocidade de rotação, apesar de promoverem a melhor uniformização, podem gerar uma superexposição da matriz a tensões cisalhantes e elevadas temperaturas, gerando um efeito adverso.

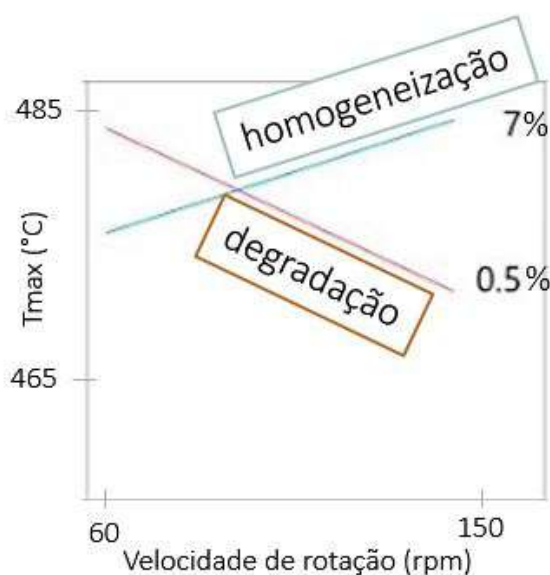


Figura 4.17 – Gráfico de interação entre velocidade de rotação, teor de RGO e T_{max} .

Já a análise da perda de massa mostrou correlações semelhantes em valores absolutos, porém com efeitos contrários aos observados em T_{max} . Isso porque quanto maior a temperatura de degradação de um material, menor será sua perda mássica. A redução da perda de massa a 600 °C faz ainda mais sentido se comparada à perda esperada para o polietileno e para o RGO HB mostrado na Figura 4.7.

4.2.5 ANÁLISE DE LFA – COMPÓSITOS

As análises pelo método de LFA (*Laser Flash Analysis*) permite o cálculo da condutividade térmica, através da medição da difusividade térmica obtida a partir da incidência de um pulso laser sobre a amostra, conforme equação 4.6.

$$k = D * \rho * c_p \quad (4.6)$$

onde k é a condutividade, D é a difusividade térmica, ρ é a densidade e c_p é o calor específico do material analisado. A difusividade é calculada diretamente do equipamento, enquanto a densidade e o c_p são variáveis do material.

A norma ASTM E-1461-2007 permite também o cálculo do c_p por meio do método do LFA, através da utilização de uma referência cujo c_p seja conhecido nas mesmas condições de análise. A equação 4.7 foi então utilizada:

$$c_{p_{amostra}} = \frac{m_{ref}}{m_{amostra}} * \frac{\Delta T_{ref}}{\Delta T_{amostra}} * c_{p_{ref}} \quad (4.7)$$

Foi utilizada uma referência de grafite, cujas propriedades são tabeladas no *software* e com forma quadrada (10 mm x 10 mm) conforme amostras analisadas. Foram utilizadas

duas amostras com efetivos três pulsos laser em cada amostra para cálculo da difusividade e c_p . Os resultados obtidos de condutividade estão dispostos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Resultado das análises de condutividade térmica por LFA.

Corrida	k (W/m.K)
1	0,38
2	0,40
3	0,41
4	0,37
5	0,40
6	0,40
7	0,41
8	0,39
9	0,37
11	0,34
12	0,37
13	0,39
14	0,40
15	0,38
16	0,41
17	0,38
18	0,41
19	0,44
20	0,39
21	0,38
HDPE	0,37

Da Tabela 4.10, pode-se observar que o maior valor de condutividade térmica foi obtida na corrida 19 do segundo bloco, com 3,75% de RGO, 105 rpm de velocidade de rotação do parafuso e 11 min de residência na extrusão.

O gráfico apresentado na Figura 4.18 mostra um comportamento quadrático da média dos valores apresentados em função do teor de óxido de grafeno reduzido inserido em peso, com seu respectivo intervalo de confiança para um nível de confiança de 90% e suavização padrão do *software* JMP de 0.05. Tal comportamento é compatível com o resultado de melhor condutividade térmica e mostra que a inserção de cargas adicionais não melhora significativamente a condutividade, possivelmente devido a reaglomeração das cargas. Tal resultado é muito abaixo do ponto de percolação observado por Kargar (2018) em compósitos de matriz de epóxi (teores de RGO acima de 25%), contudo, é preciso ponderar no caso do presente estudo a baixa compatibilidade das cargas de RGO com a matriz de polietileno (KARGAR *et al.*, 2018).

A Tabela 4.11 mostra as correlações obtidas com as variáveis de entrada.

Da análise das correlações verifica-se o efeito positivo da inserção das cargas de

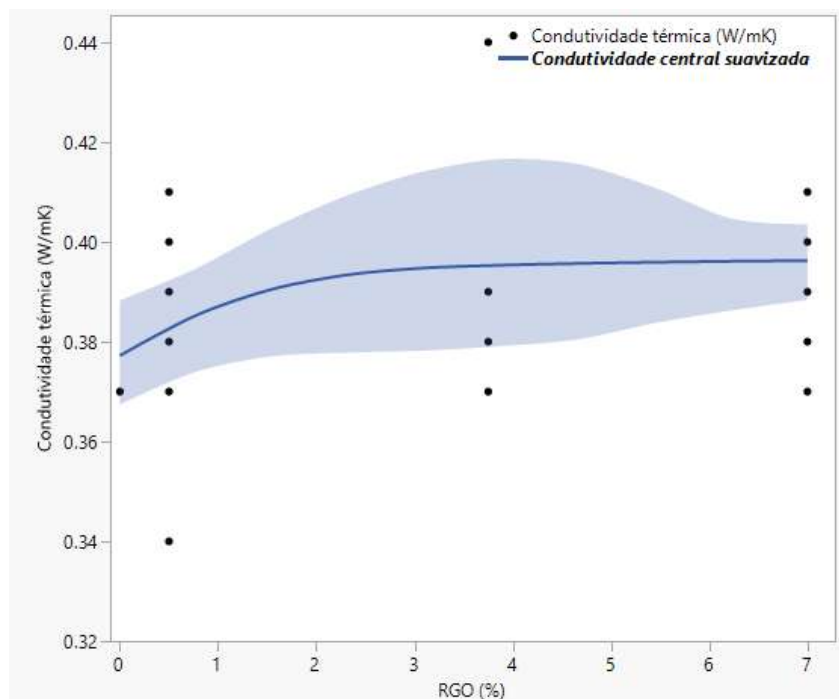


Figura 4.18 – Gráfico da condutividade térmica em função do teor de óxido de grafeno reduzido.

Tabela 4.11 – Análise das correlações absolutas de LFA em função dos dados de entrada.

Propriedade / Parâmetro	Temperatura (°C)	RGO (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Tempo de residência (min)
Condutividade térmica (W/m.K)	0,1907	0,3058	-0,0758	0,2035

óxido de grafeno reduzido na condutividade das amostras. Apesar dos resultados ainda estarem longe das melhores condutividades térmicas encontradas na literatura para a mistura de polietileno com derivado de grafite, os resultados estão próximos dos 0,6 W/m.K encontrados por Usman e seus colaboradores em estudos recentes com matriz poliolefínicas para os mesmos teores de RGO (USMAN; MABROUK; ABDALA, 2021). Em termos efetivos os resultados chegaram a melhorar até 19% em relação ao polietileno puro nas mesmas condições de medição.

Além disso, pode-se observar novamente que a temperatura e o tempo de residência também tiveram efeitos positivos, considerando as correlações calculadas. Isso se deve à redução da viscosidade com a temperatura, além da melhora na homogeneidade na dispersão das cargas e da extrusão reativa que em tempos mais longos pode ser mais efetiva.

4.2.6 ANÁLISE DE DSC – COMPÓSITOS

Os termogramas obtidos das análises de DSC estão expostos na Figura 4.19.

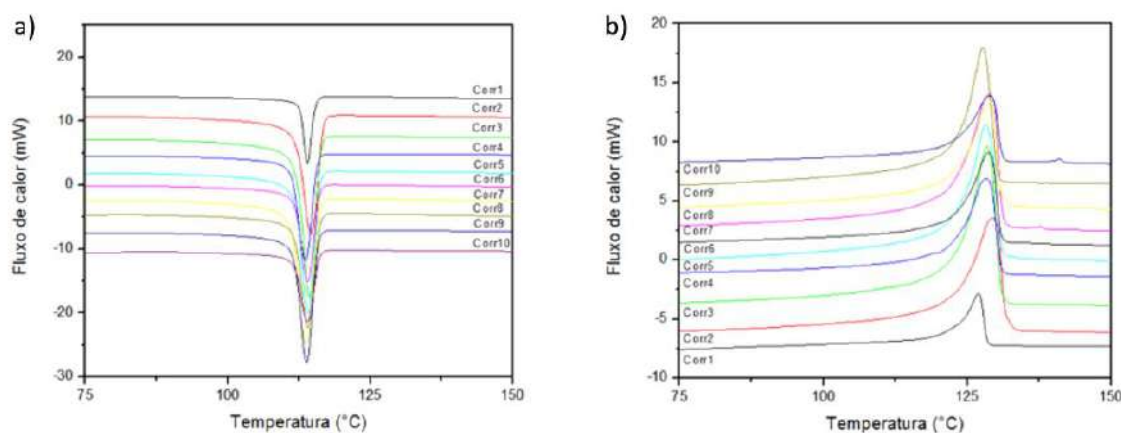


Figura 4.19 – Gráfico de fluxo de calor da análise de DSC em a) resfriamento e b) segundo aquecimento.

Foram consideradas para fins de análise somente as curvas de resfriamento e do segundo aquecimento nos cálculos de cristalinidade, T_m , T_c e T_{onset} . T_m representa a temperatura na qual a maior parte dos cristais se fundem, T_c é a temperatura onde a maior parte dos cristais se cristalizam e T_{onset} que corresponde ao início da fusão dos primeiros cristais.

A cristalinidade foi obtida através da energia de entalpia de fusão ΔH , calculada como a área do pico do fluxo de calor pela massa da amostra, conforme Equação 4.8.

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_{amostra}}{\Delta H_{ideal} * wp} * 100\% \quad (4.8)$$

em que $\Delta H_{amostra}$ é obtido do gráfico de DSC, ΔH_{ideal} é o valor da entalpia de fusão de um cristal de HDPE 100 % cristalino (288 J/g) e wp é o percentual em massa de polímero no compósito. Os resultados obtidos das curvas estão dispostos na Tabela 4.12.

A quantificação das correlações através da análise multivariada mostrou que a correlação do teor de óxido de grafeno reduzido com a T_m foi a mais significativa. A inserção de uma carga na matriz pode tanto ser tratada como uma impureza, caso a atividade da carga seja alta, antecipando a fusão, quanto como uma adição positiva, caso a compatibilidade seja boa, promovendo uma estrutura de cristais mais perfeitos e assim aumentando a T_m (JUNIOR, 2002). Assim, é possível afirmar, a partir da correlação, que o RGO atua como agente de nucleação no processo de cristalização, aumentando a T_m .

Em paralelo, as correlações das propriedades estudadas com a velocidade de rotação e temperatura mostram que essas variáveis aumentam a degradação da matriz polimérica, causando redução da massa molar média do polietileno e, conseqüentemente, aumentando a

Tabela 4.12 – Resultados calculados a partir das análises de DSC.

Corrida	T_c (°C)	Cristalinidade (%)	T_m (°C)	T_{onset} (°C)
HDPE	113,58	40,14	126,98	122,97
1	113,99	43,30	126,97	123,05
2	114,66	41,06	129,30	123,22
3	114,33	46,13	128,54	123,64
4	113,66	42,87	128,47	122,72
5	114,08	42,09	128,29	123,46
6	114,07	39,33	128,80	123,33
7	113,75	43,75	129,05	122,71
8	114,08	42,78	128,80	123,18
9	113,91	39,75	127,80	123,19
10	114,06	42,24	129,05	123,18
11	109,90	45,45	126,20	121,20
12	107,50	34,71	129,50	123,00
13	108,90	48,58	127,50	121,90
14	109,40	44,49	127,10	122,20
15	109,30	41,75	126,70	121,40
16	108,60	43,62	127,30	121,20
17	109,70	44,54	126,60	121,70
18	108,80	37,38	127,80	122,00
19	109,20	42,85	127,10	121,80
20	108,40	36,08	127,50	121,10
21	109,30	40,30	127,20	121,10

fração molar de pontas de cadeia, que em última análise reduz a T_m e a T_c (JUNIOR, 2002) e proporciona um aumento do número de cristais e da cristalinidade (TUNG; BUCKSER, 1958).

Tabela 4.13 – Análise das correlações absolutas de DSC em função dos dados de entrada.

Propriedade / Parâmetro	Temperatura (°C)	RGO (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Tempo de residência (min)
T_m (°C)	-0,0207	0.2937	-0,2404	0,1839
T_c (°C)	-0,4914	-0,0762	-0,0355	-0,1550
χ (%)	0,1433	0,0012	0,5244	-0,0829

A cristalinidade apresentou uma correlação praticamente nula com o teor de RGO. Contudo, foi possível verificar que para as extrusões com temperatura de 190 °C a correlação era estatisticamente positiva e relevante, enquanto para a temperatura de 220 °C era estatisticamente negativa e relevante. Isso mostra que em temperaturas mais baixas, a degradação polimérica não é o fenômeno dominante na extrusão, enquanto em temperaturas mais elevadas, essa dinâmica é invertida e os benefícios da incorporação do RGO na lubrificação não são suficientes para o retardo da degradação nem da conservação

dos cristais.

Por fim, é possível correlacionar também os resultados de condutividade térmica do LFA com os resultados de cristalinidade. Resultados de condutividade como os 3, 7 e 19 encontram reciprocidade na combinação de maiores teores de cristalinidade com maiores teores de óxido de grafeno reduzido, estatisticamente esta correlação assumiu um valor 0,239 para os dados produzidos neste trabalho.

4.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - COMPÓSITOS

A primeira importante observação realizada na análise de microscopia eletrônica de varredura foi a identificação de manchas mais escuras, provenientes da não homogeneidade do óxido de grafeno reduzido na matriz de polietileno, conforme visualizado na Figura 4.20. Essas manchas apresentam uma maior concentração de RGO, que devido à baixa interação com a matriz acaba por se aglomerar em sítios preferenciais, e apresentaram dimensões maiores nas amostras observadas no bloco 1.

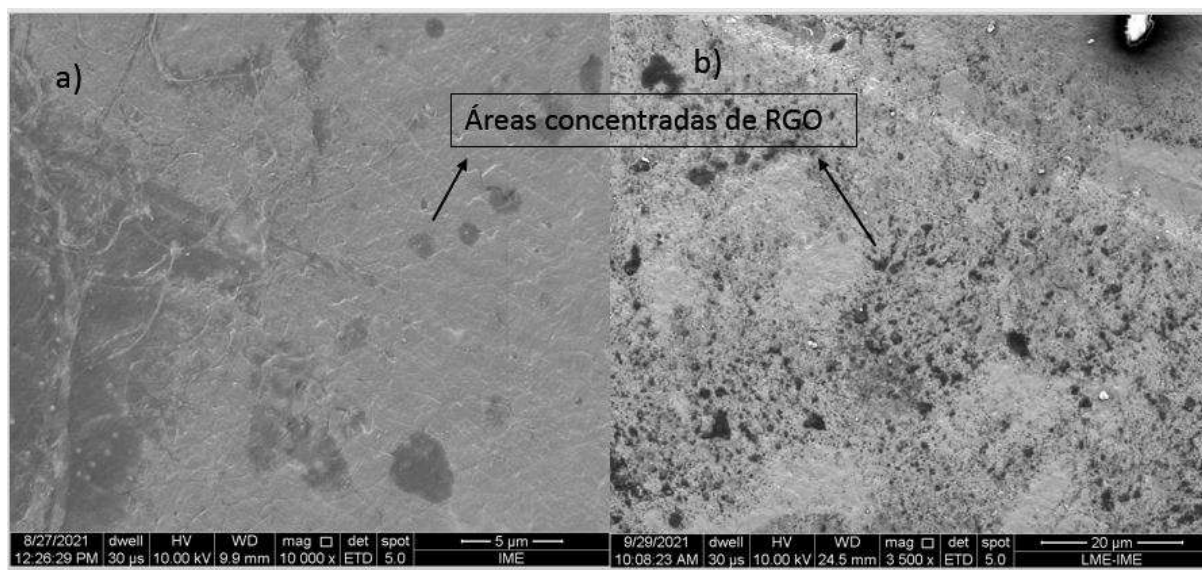


Figura 4.20 – Áreas de maior concentração de RGO nas estruturas compostas (a) no bloco 1 e (b) no bloco 2.

Foi possível observar também nas amostras compostas, estruturas com crescimento na superfície lateral, em formato fractal, conforme a Figura 4.21. Segundo Yu e colaboradores, esse tipo de estrutura aparece em sistemas confinados durante o crescimento dos cristais poliméricos. Elas são estruturas que em sistemas maiores, cresceriam como esferulitas comuns, mas devido ao espaço confinado, crescem em modo fractal plano (YU *et al.*, 2017; MICHELL; MüLLER, 2016). O espaço confinado se deve à criação das manchas de óxido de grafeno reduzido na estrutura que, por terem efeito nucleante, facilitam a criação dessas estruturas.

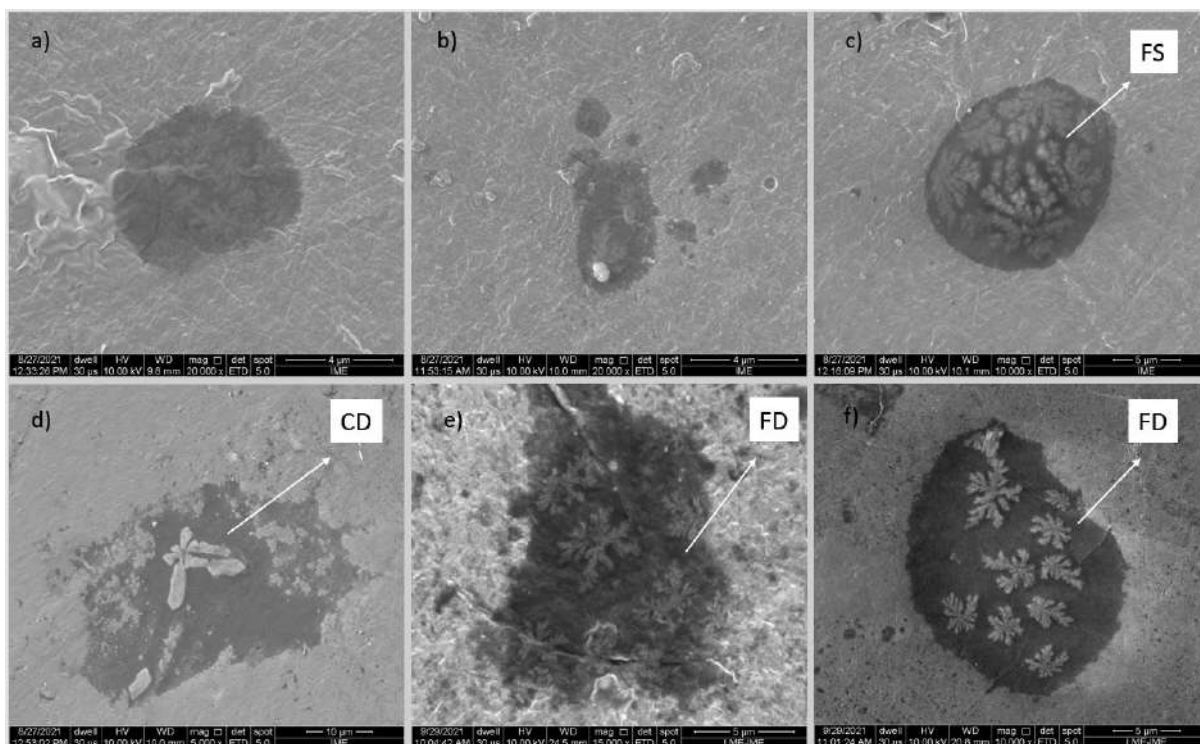


Figura 4.21 – Estruturas em esferulitas no plano nas corridas (a) Corrida 4, (b) corrida 5, (c) corrida 6, (d) corrida 7, (e) corrida 11 e (f) corrida 14.

De acordo com o diagrama mostrado na Figura 4.22, é possível observar a presença de três morfologias: estrutura fractal (FS), dendrita compactada (CD) e dentrita fractal (FD) (MICHELL; MÜLLER, 2016), como observado respectivamente pelas imagens em Figura 4.21.(c), Figura 4.21.(d) e Figura 4.21.(e).

Existem ainda estruturas que parecem estar entre duas das classificações morfológicas propostas. Como o resfriamento das amostras compósitas foram idênticos, a variação da morfologia se deve às diferenças nos graus de anisotropia dessas manchas de RGO na matriz de polietileno.

A Figura 4.23.(b) mostra uma partícula de óxido de grafeno reduzido na matriz de polietileno de alta densidade, enquanto a Figura 4.23.(a) é uma micrografia também em SEM, mostrando uma referência de grafeno em matriz de HDPE com baixa interação. Devido às semelhanças observadas de contorno entre matriz e carga, pode-se concluir que os compósitos fabricados também apresentaram baixa interação com a matriz (WEI; BAI, 2015), ainda que não seja nula, como mostrado pelas análises de FTIR.

4.2.8 CORRELAÇÕES FINAIS E PROPOSIÇÃO DE CONDIÇÃO IDEAL

Por fim, também foi possível obter um mapa em cores das correlações entre as principais variáveis respostas calculadas ao longo deste estudo, conforme mostrado na Figura 4.24. O mapa de cores foi gerado através da análise multivariada do *software* JMP.

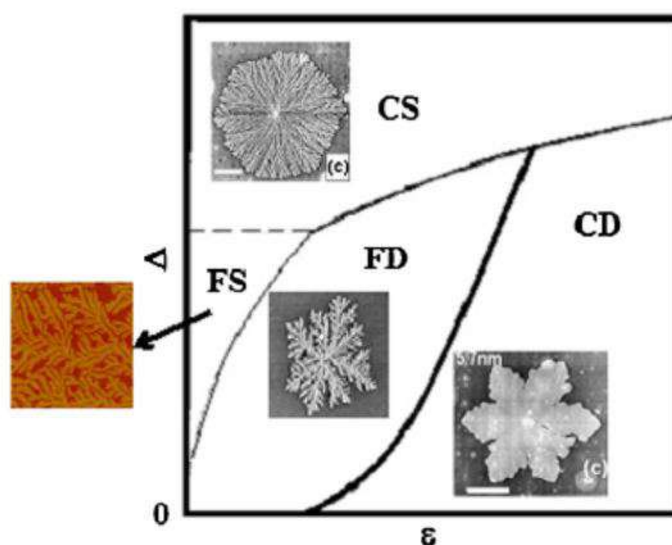


Figura 4.22 – Diagrama de morfologias propostas por Brener para cristalização de polímeros confinados, onde Δ representa a condição de resfriamento e ϵ o grau de anisotropia.

Fonte: MICHELL; MüLLER

No mapa é possível observar que nem todas as variáveis possuem correlações positivas (em vermelho) umas com as outras, como é o caso já esperado pela literatura da cristalinidade e da temperatura de fusão. Várias dessas correlações positivas também eram esperadas pelos princípios físicos que as regem, como por exemplo, a relação entre cristalinidade e condutividade térmica, uma vez que a região amorfa é menos eficiente na condução de calor que a região cristalina. Assim, é de se esperar que o aumento na cristalinidade também seja acompanhado de um aumento na condutividade térmica, como já observado em seções anteriores.

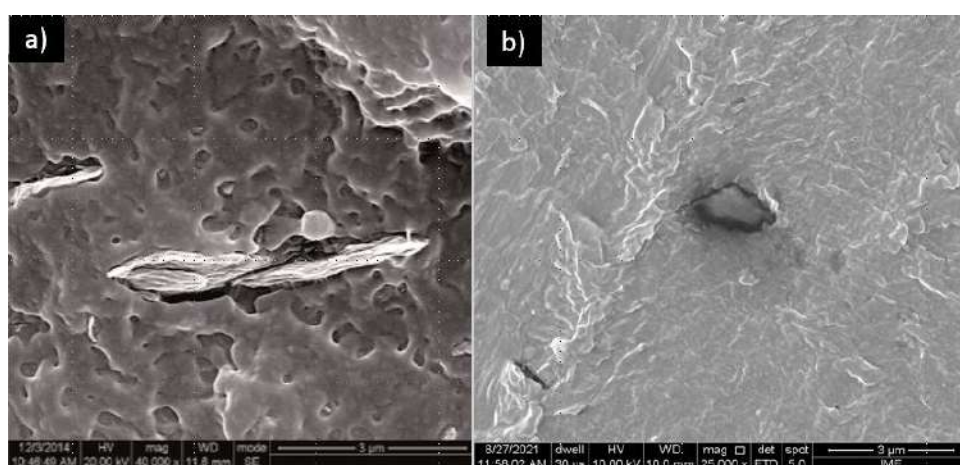


Figura 4.23 – Observação de grafeno na matriz (a) na referência (Wei, 2015) e (b) no presente trabalho.

Fonte: WEI; BAI

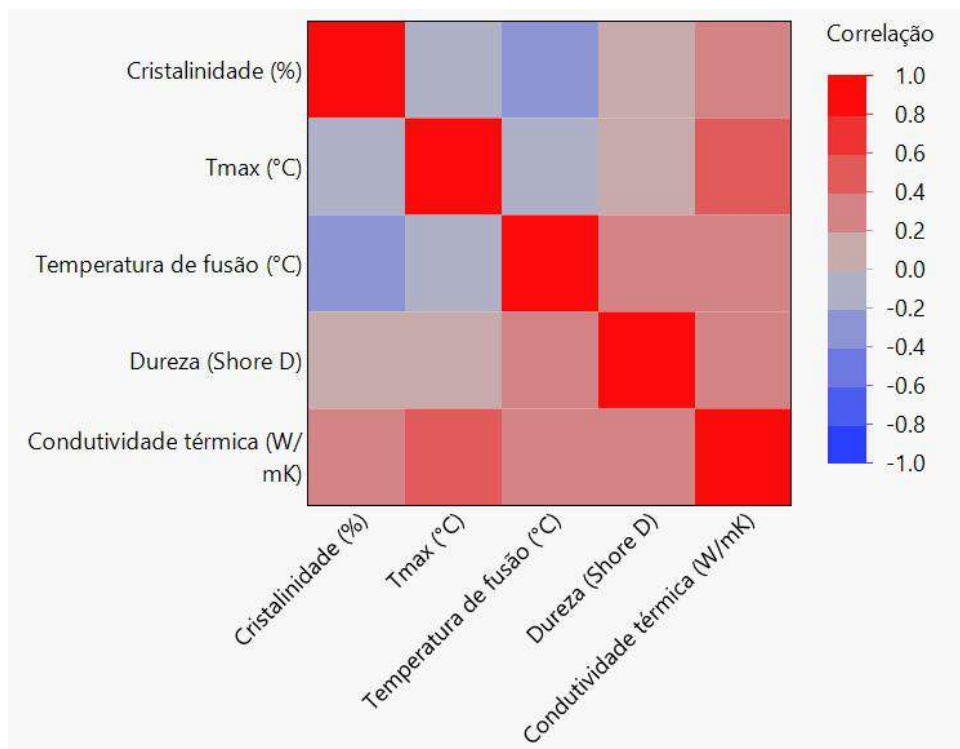


Figura 4.24 – Mapa de cores com as correlações entre as propriedades estudadas.

Desse modo, considerando a aplicação desejada em materiais de interface térmica, especialmente em dispositivos eletrônicos, cujas temperaturas de funcionamentos variam entre 25° C e 80° C, todos os compósitos escolhidos seriam permitidos nos critérios de temperatura de fusão e de degradação. Além da integridade do componente, duas outras variáveis estudadas são relevantes: condutividade térmica (principal) e a dureza (secundária). Assim, considerando os resultados obtidos, a escolha de compósito mais desejável corresponde à corrida 19, cujas propriedades estão consolidadas na Tabela 4.14, abaixo.

Tabela 4.14 – Caracterizações da corrida 19.

k (W/m.K)	0,44
T_d (°C)	483,8
Dureza (Shore D)	54,6
χ_{DRX} (%)	53,7

Os resultados apresentados podem ser comparados com alguns materiais já encontrados na indústria. A condutividade térmica do compósito (0,44 W/m.K) é melhor que a encontrada pela base de alumínio com dupla resina (TM-ES06) da empresa Futura-Itália, que apresenta condutividade térmica de 0,285 W/m.K (SRL, 2017) e próxima à condutividade de 0,7 W/m.K do produto HTC da Electrolube (ELECTROLUBE, 2013), mostrando que os valores obtidos já se encontram dentro do espectro dos produtos comerciais. Além disso, a dureza Shore também se aproxima da encontrada nos principais MIT maleáveis,

que gira em torno de 80 Shore D, mas com uma densidade que atinge até 50% dos valores observados no HTC, por exemplo, que é de $2,04 \text{ g/cm}^3$, o que resulta em uma massa menor em caso de utilização.

4.2.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS

Para o teor de anidrido maleico inserido de 0,25% observou-se um ápice de condutividade em 3,75% de óxido de grafeno reduzido em peso, mas é possível que com o aumento do teor de anidrido maleico ocorra uma melhor compatibilização da carga com a matriz, possibilitando deslocamentos positivos no teor ótimo de RGO na análise da condutividade. A investigação de teores mais elevados de anidrido maleico e de óxido de grafeno reduzido são sugeridos como trabalhos futuros. Além disso, são propostas também as seguintes melhorias:

- cálculo dos dados de condutividade com uso do calor específico obtido pela técnica de DSC e da densidade pela técnica de Arquimedes para obtenção de valores mais precisos de condutividade térmica;
- caracterização elétrica dos compósitos; e
- teste dos compósitos em sistemas eletrônicos reais, para verificação da temperatura de operação.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que a redução híbrida do óxido de grafeno em n-metilpirrolidona e ácido ascórbico (RGO HB) foi mais eficiente que a redução por micro-ondas no mesmo solvente e mesmas condições. Nas caracterizações, observou-se a redução das bandas oxigenadas e restauração das bandas de aromáticos tanto nos espectros de FTIR, quanto de UV-Vis, além redução da distância interplanar do plano (002) e aumento da razão C/O mais relevante para o RGO HB. Foi possível observar também que tanto nas análises de espectroscopia Raman quanto nas análises de difração de raios X o número de camadas observado foi abaixo de 10 folhas, indicando o excelente resultado da redução, inclusive quanto comparado a outros trabalhos publicados na literatura.

Já as caracterizações realizadas nos compósitos mostraram a presença de bandas características da reação do anidrido maleico com o polietileno, ainda que em pequena proporção no espectro de FTIR. Constatou-se uma aumento na cristalinidade dos compósitos em função da adição do óxido de grafeno reduzido tanto na análise de DSC, quanto na difração de raios X, além do efeito também positivo dessa variável na condutividade térmica, dureza e temperatura de degradação.

Em linhas gerais, as observações sobre os compósitos mostraram que não somente o teor de óxido de grafeno reduzido mas também as variáveis de processamento como a velocidade de rotação do parafuso, o tempo de residência e a temperatura são essenciais na obtenção das propriedades finais. As variáveis de processamento permitem a melhora da homogeneidade das cargas na matriz, mas o excesso em alguns parâmetros pode também causar degradação no polímero, um efeito adverso.

Por fim, os resultados obtidos de temperatura de fusão, cristalinidade, temperatura de degradação e condutividade térmica se mostraram compatíveis com a utilização desses compósitos como materiais de interface térmica, inclusive tendo condutividades compatíveis com valores de produtos já catalogados no mercado, porém com densidades significativamente menores.

REFERÊNCIAS

- ACIK, M.; LEE, G.; MATTEVI, C.; PIRKLE, A.; WALLACE, R. M.; CHHOWALLA, M.; CHO, K.; CHABAL, Y. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 115, n. 40, p. 19761–19781, sep 2011.
- AGNE, M. T.; VOORHEES, P. W.; SNYDER, G. J. Phase transformation contributions to heat capacity and impact on thermal diffusivity, thermal conductivity, and thermoelectric performance. **Advanced Materials**, Wiley, v. 31, n. 35, p. 1902980, jul 2019.
- ANDONOVIC, B.; GROZDANOV, A.; PAUNOVIĆ, P.; DIMITROV, A. T. X-ray diffraction analysis on layers in graphene samples obtained by electrolysis in molten salts: a new perspective. **Micro and Nano Letters**, Institution of Engineering and Technology (IET), v. 10, n. 12, p. 683–685, dec 2015.
- BARBOSA, A.; DREGER, L. A.; SCHNEIDER, A. L.; MORISSO, E. D. P.; SANTANA, F. M.; C, R. Polietileno de baixa densidade-pebd: mercado, produção, principais propriedades e aplicações. **Espacios**, v. 38, n. 17, p. 10–23, 2017. ISSN 07981015.
- BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; NBREGA, K. C.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Influence of processing variables on the mechanical behavior of HDPE/clay nanocomposites. *FapUNIFESP (SciELO)*, v. 15, n. 3, p. 477–482, may 2012.
- BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, The Royal Society, v. 149, p. 249–259, dec 1859.
- CALLISTER, W. **Fundamentals of materials science and engineering : an interactive etext**. New York: Wiley, 2001. ISBN 047139551X.
- CAMINITI, R.; PANDOLFI, L.; BALLIRANO, P. Structure of polyethylene from x-ray powder diffraction: Influence of the amorphous fraction on data analysis. *Informa UK Limited*, v. 39, n. 4, p. 481–492, jul 2000.
- CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; STAVALE, F.; ACHETE, C. A.; CAPAZ, R. B.; MOUTINHO, M. V. O.; LOMBARDO, A.; KULMALA, T. S.; FERRARI, A. C. Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 8, p. 3190–3196, jul 2011.
- CHEN, J.; LI, Y.; HUANG, L.; LI, C.; SHI, G. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved hummers method with a simple purification process. **Carbon**, Elsevier BV, v. 81, p. 826–834, jan 2015.
- COLEMAN, D. E.; MONTGOMERY, D. C. A systematic approach to planning for a designed industrial experiment. **Technometrics**, Taylor e Francis, v. 35, n. 1, p. 1–12, 1993. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00401706.1993.10484984>>.
- COLLINS, R. **Graphene, 2D Materials, and Carbon Nanotubes 2017-2027**. London, 2018.

COLLINS, R. **Threats and Opportunities for Thermal Interface Materials**. Cambridge, 2020.

COUTINHO, F.; B.MELLO, I. L. M.; MARIA, S.; C., L. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003. ISSN 15244725.

EIGLER, S.; GRIMM, S.; ENZELBERGER-HEIM, M.; MÜLLER, P.; HIRSCH, A. Graphene oxide: efficiency of reducing agents. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 49, n. 67, p. 7391, 2013.

ELECTROLUBE. **Heat Transfer Compound (HTC) - Technical Data Sheet**. Ashby Park, Leicestershire, United Kingdom, 2013.

ENOKI, T. **Graphite intercalation compounds and applications**. New York: Oxford University Press, 2003. ISBN 0195128273.

FURUKAWA, T.; SATO, H.; KITA, Y.; MATSUKAWA, K.; YAMAGUCHI, H.; OCHIALI, S.; SIESLER, H. W.; OZAKI, Y. Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle x-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. Springer Science and Business Media LLC, v. 38, n. 11, p. 1127–1136, sep 2006.

GAO, X.; JIANG, D. en; ZHAO, Y.; NAGASE, S.; ZHANG, S.; CHEN, Z. Theoretical insights into the structures of graphene oxide and its chemical conversions between graphene. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, American Scientific Publishers, v. 8, n. 12, p. 2406–2422, dec 2011.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar 2007.

GENT, A. N. On the relation between indentation hardness and young's modulus. Rubber Division, ACS, v. 31, n. 4, p. 896–906, sep 1958.

HERNANDEZ, Y.; LOTYA, M.; RICKARD, D.; BERGIN, S. D.; COLEMAN, J. N. Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. **Langmuir**, American Chemical Society (ACS), v. 26, n. 5, p. 3208–3213, nov 2009.

William S. Hummmers. **Preparation of Graphitic Acid**. 1957. 2,798,878.

ISKANDAR, F.; HIKMAH, U.; STAVILA, E.; AIMON, A. H. Microwave-assisted reduction method under nitrogen atmosphere for synthesis and electrical conductivity improvement of reduced graphene oxide (rGO). **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 83, p. 52391–52397, 2017.

JU, H.-M.; HUH, S. H.; CHOI, S.-H.; LEE, H.-L. Structures of thermally and chemically reduced graphene. **Materials Letters**, Elsevier BV, v. 64, n. 3, p. 357–360, feb 2010.

JUNIOR, S. V. C. **Ciencia dos polimeros : um texto basico para tecnólogos e engenheiros**. Sao Paulo: Artliber, 2002. ISBN 8588098105.

- KARGAR, F.; BARANI, Z.; SALGADO, R.; DEBNATH, B.; LEWIS, J. S.; AYTAN, E.; LAKE, R. K.; BALANDIN, A. A. Thermal percolation threshold and thermal properties of composites with high loading of graphene and boron nitride fillers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, American Chemical Society (ACS), v. 10, n. 43, p. 37555–37565, oct 2018.
- KHAN, J.; MOMIN, S. A.; MARIATTI, M. A review on advanced carbon-based thermal interface materials for electronic devices. **Carbon**, Elsevier BV, v. 168, p. 65–112, oct 2020.
- KIDALOV, S.; SHAKHOV, F. Thermal conductivity of diamond composites. **Materials**, MDPI AG, v. 2, n. 4, p. 2467–2495, dec 2009.
- KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/polymer nanocomposites. **Macromolecules**, American Chemical Society (ACS), v. 43, n. 16, p. 6515–6530, jul 2010.
- KING, A. A. K.; DAVIES, B. R.; NOORBEHESHT, N.; NEWMAN, P.; CHURCH, T. L.; HARRIS, A. T.; RAZAL, J. M.; MINETT, A. I. A new raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives. **Scientific Reports**, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, jan 2016.
- KULKARNI, H. B.; TAMBE, P.; JOSHI, G. M. Influence of covalent and non-covalent modification of graphene on the mechanical, thermal and electrical properties of epoxy/graphene nanocomposites: a review. **Composite Interfaces**, Informa UK Limited, v. 25, n. 5-7, p. 381–414, aug 2017.
- KUMAR, P.; YU, S.; SHAHZAD, F.; HONG, S. M.; KIM, Y.-H.; KOO, C. M. Ultrahigh electrically and thermally conductive self-aligned graphene/polymer composites using large-area reduced graphene oxides. **Carbon**, Elsevier BV, v. 101, p. 120–128, may 2016.
- LADD, M.; PALMER, R. **Structure Determination by X-ray Crystallography**. [S.l.]: Springer US, 2013.
- LARSON, K. **Can You Estimate Modulus From Durometer Hardness for Silicones** ? [S.l.], 2016. 1–6 p. Disponível em: <<https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/tech-art/11/11-37/11-3716-01-durometer-hardness-for-silicones.pdf>>.
- LE, G. T.; MANYAM, J.; OPAPRAKASIT, P.; CHANLEK, N.; GRISDANURAK, N.; SREEARUNOTHAI, P. Divergent mechanisms for thermal reduction of graphene oxide and their highly different ion affinities. **Diamond and Related Materials**, Elsevier BV, v. 89, p. 246–256, oct 2018.
- LI, X.; WANG, L.; LIU, Y.; LI, W.; DONG, B.; DUAN, W. H. Dispersion of graphene oxide agglomerates in cement paste and its effects on electrical resistivity and flexural strength. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier BV, v. 92, p. 145–154, sep 2018.
- LIENHARD, J. H.; CATTON, I. Heat transfer across a two-fluid-layer region. **Journal of Heat Transfer**, ASME International, v. 108, n. 1, p. 198–205, feb 1986.
- LIMA, A. M.; FARIA, G. S.; NARDECCHIA, S.; CRUZ, L. R. de O.; SOUZA, M. de M. V. M.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de filmes finos transparentes e condutores de óxido de grafeno reduzido. **Matéria (Rio de Janeiro)**, FapUNIFESP (SciELO), v. 22, n. suppl 1, jan 2018.

LIU, Y.; FENG, J. An attempt towards fabricating reduced graphene oxide composites with traditional polymer processing techniques by adding chemical reduction agents. **Composites Science and Technology**, Elsevier BV, v. 140, p. 16–22, mar 2017.

MA, Y.; YE, Y.; WAN, H.; CHEN, L.; ZHOU, H.; CHEN, J. Chemical modification of graphene oxide to reinforce the corrosion protection performance of UV-curable polyurethane acrylate coating. **Progress in Organic Coatings**, Elsevier BV, v. 141, p. 105547, apr 2020.

MACEDO, N. G. **Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti- chama para PVC**. Dissertação (mathesis) — USP - Ribeirão Preto, 2011.

MAHANTA, N. K.; ABRAMSON, A. R. Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets. In: **13th InterSociety Conference on Thermal and Thermo-mechanical Phenomena in Electronic Systems**. [S.l.]: IEEE, 2012.

MALDOVAN, M. Sound and heat revolutions in phononics. **Nature**, Springer Science and Business Media LLC, v. 503, n. 7475, p. 209–217, nov 2013.

MANO, E. B. **Polimeros como materiais de engenharia**. Sao Paulo: Edgard Blucher, 2000, 2000. ISBN 9788521200604.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 8, p. 4806–4814, jul 2010.

MARTIN-GULLON, I.; PÉREZ, J. M.; DOMENE, D.; SALGADO-CASANOVA, A. J.; RADOVIC, L. R. New insights into oxygen surface coverage and the resulting two-component structure of graphene oxide. **Carbon**, Elsevier BV, v. 158, p. 406–417, mar 2020.

MEHRABZADEH, M.; KAMAL, M.; QUINTANAR, G. Maleic anhydride grafting onto hdpe by in situ reactive extrusion and its effect on intercalation and mechanical properties of hdpe/clay nanocomposites. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 18, 01 2009.

MEHRABZADEH, M.; KAMAL, M. R.; QUINTANAR, G. Maleic anhydride grafting onto hdpe by in situ reactive extrusion and its effect on intercalation and mechanical properties of hdpe/clay nanocomposites. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 18, n. 10, p. 833–842, 2009. ISSN 10261265.

MICHELL, R. M.; MÜLLER, A. J. Confined crystallization of polymeric materials. Elsevier BV, v. 54-55, p. 183–213, mar 2016.

MONTGOMERY, D. **Design and analysis of experiments**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2013. ISBN 9781118146927.

NEGRETI, M. A. de P. **Obtenção e caracterização de Compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido**. Dissertação (mathesis) — USP, 2016.

NEZAKATI, T.; TAN, A.; LIM, J.; CORMIA, R. D.; TEOH, S.-H.; SEIFALIAN, A. M. Ultra-low percolation threshold POSS-PCL/graphene electrically conductive polymer: Neural tissue engineering nanocomposites for neurosurgery. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier BV, v. 104, p. 109915, nov 2019.

NISTAL, A.; GARCIA, E.; COLL, D. P.; PRIETO, C.; BELMONTE, M.; OSENDI, M.; MIRANZO, P. Low percolation threshold in highly conducting graphene nanoplatelets/glass composite coatings. **Carbon**, Elsevier BV, v. 139, p. 556–563, nov 2018.

OLIVEIRA, A. E. F.; PEREIRA, A. C.; BETTIO, G. B.; TARLEY, C. R. T. Synthesis, studies and structural characterization of thermal and hydrazine reduction of graphene oxide by raman spectroscopy and infrared spectroscopy. **Revista Virtual de Química**, Sociedade Brasileira de Química (SBQ), v. 11, n. 3, p. 866–877, 2019.

OLOWOJOBA, G. B.; KOPSIDAS, S.; ESLAVA, S.; GUTIERREZ, E. S.; KINLOCH, A. J.; MATTEVI, C.; ROCHA, V. G.; TAYLOR, A. C. A facile way to produce epoxy nanocomposites having excellent thermal conductivity with low contents of reduced graphene oxide. **Journal of Materials Science**, Springer Science and Business Media LLC, v. 52, n. 12, p. 7323–7344, mar 2017.

O'NEILL, A.; KHAN, U.; NIRMALRAJ, P. N.; BOLAND, J.; COLEMAN, J. N. Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 115, n. 13, p. 5422–5428, mar 2011.

ONORATO, P.; GRATTON, L. M.; POLESELLO, M.; SALMOIRAGHI, A.; OSS, S. The beer lambert law measurement made easy. **Physics Education**, IOP Publishing, v. 53, n. 3, p. 035033, apr 2018.

PEACOCK, A. **Handbook of Polyethylene**. Taylor e Francis Ltd., 2000. Disponível em: <https://www.ebook.de/de/product/37649806/andrew_peacock_handbook_of_polyethylene.html>.

PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, Elsevier BV, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, aug 2012.

PEI, S.; WEI, Q.; HUANG, K.; CHENG, H.-M.; REN, W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. **Nature Communications**, Springer Science and Business Media LLC, v. 9, n. 1, jan 2018.

PENDOLINO, F.; ARMATA, N. **Graphene Oxide in Environmental Remediation Process**. [S.l.]: Springer International Publishing, 2017.

PHUANGBUREE, T.; SOLONENKO, D.; PLAINPAN, N.; THAMYONGKIT, P.; ZAHN, D. R. T.; UNARUNOTAI, S.; TUNTULANI, T.; LEELADEE, P. Surface modification of graphene oxide via noncovalent functionalization with porphyrins for selective photocatalytic oxidation of alcohols. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 44, n. 20, p. 8264–8272, 2020.

PIERSON, H. **Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : properties, processing, and applications**. Park Ridge, N.J: Noyes Publications, 1993. ISBN 0815513399.

ROBINSON, J. T.; TABAKMAN, S. M.; LIANG, Y.; WANG, H.; CASALONGUE, H. S.; VINH, D.; DAI, H. Ultrasmall reduced graphene oxide with high near-infrared absorbance for photothermal therapy. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 133, n. 17, p. 6825–6831, apr 2011.

SANES, J.; SÁNCHEZ, C.; PAMIES, R.; AVILÉS, M.-D.; BERMÚDEZ, M.-D. Extrusion of polymer nanocomposites with graphene and graphene derivative nanofillers: An overview of recent developments. **Materials**, MDPI AG, v. 13, n. 3, p. 549, jan 2020.

SARVAR, F.; WHALLEY, D.; CONWAY, P. Thermal interface materials - a review of the state of the art. In: **2006 1st Electronic Systemintegration Technology Conference**. [S.l.]: IEEE, 2006.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54 – 57, 2016. ISSN 1809-8797.

SHAHIL, K. M.; BALANDIN, A. A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials. **Solid State Communications**, Elsevier BV, v. 152, n. 15, p. 1331–1340, aug 2012.

James H. Shane, Acton, Framingham Robert J. Russell e Raymond A. Bochman. **Flexible Graphite Material of Expanded Particles Compressed Together**. 1968. 3,404,061.

SHANG, Y.; ZHANG, D.; LIU, Y.; GUO, C. Preliminary comparison of different reduction methods of graphene oxide. **Bulletin of Materials Science**, Springer Science and Business Media LLC, v. 38, n. 1, p. 7–12, feb 2015.

SHTEIN, M.; NADIV, R.; BUZAGLO, M.; REGEV, O. Graphene-based hybrid composites for efficient thermal management of electronic devices. **ACS Applied Materials and Interfaces**, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 42, p. 23725–23730, oct 2015.

SILVA, D. L.; CAMPOS, J. L. E.; FERNANDES, T. F.; ROCHA, J. N.; MACHADO, L. R.; SOARES, E. M.; MIQUITA, D. R.; MIRANDA, H.; RABELO, C.; NETO, O. P. V.; JORIO, A.; CANÇADO, L. G. Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes. **Carbon**, Elsevier BV, v. 161, p. 181–189, may 2020.

SILVA, K. D.; HUANG, H.-H.; JOSHI, R.; YOSHIMURA, M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. **Carbon**, Elsevier BV, v. 119, p. 190–199, aug 2017.

SILVA, K. K. H. D.; HUANG, H.-H.; YOSHIMURA, M. Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. **Applied Surface Science**, Elsevier BV, v. 447, p. 338–346, jul 2018.

SOHEL, M. A.; MONDAL, A.; ARIF, P. M.; THOMAS, S.; SENGUPTA, A. Effects of graphene on thermal properties and thermal stability of polycarbonate/graphene nanocomposite. SAGE Publications, p. 089270572199788, apr 2021.

SRL, F. **Thermal Interface Materials**. S. Giuliano Milanese (MI), Itália, 2017.

SRUTHI, T.; TARAFDER, K. Enhancement of quantum capacitance by chemical modification of graphene supercapacitor electrodes: a study by first principles. **Bulletin of Materials Science**, Springer Science and Business Media LLC, v. 42, n. 6, sep 2019.

STAMPFER, C.; FRINGES, S.; GÜTTINGER, J.; MOLITOR, F.; VOLK, C.; TERRÉS, B.; DAUBER, J.; ENGELS, S.; SCHNEZ, S.; JACOBSEN, A.; DRÖSCHER, S.; IHN, T.; ENSSLIN, K. Transport in graphene nanostructures. **Frontiers of Physics**, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 3, p. 271–293, jul 2011.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, Elsevier BV, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, jun 2007.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, Wiley, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, may 1898.

TIEN, H. N.; LUAN, V. H.; CUONG, T. V.; KONG, B.-S.; CHUNG, J. S.; KIM, E. J.; HUR, S. H. Fast and simple reduction of graphene oxide in various organic solvents using microwave irradiation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, American Scientific Publishers, v. 12, n. 7, p. 5658–5662, jul 2012.

TJONG, S. C. **Carbon Nanotube Reinforced Composites**. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2009. ISBN 9783527627004. Disponível em: <https://www.ebook.de/de/product/21193348/sie_chin_tjong_carbon_nanotube_reinforced_composites.html>.

TRUSOVAS, R.; RAČIUKAITIS, G.; NIAURA, G.; BARKAUSKAS, J.; VALUŠIS, G.; PAULIUKAITE, R. Recent advances in laser utilization in the chemical modification of graphene oxide and its applications. **Advanced Optical Materials**, Wiley, v. 4, n. 1, p. 37–65, oct 2015.

TUNG, L. J.; BUCKSER, S. The effects of molecular weight on the crystallinity of polyethylene. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 62, n. 12, p. 1530–1534, dec 1958.

USMAN, C.; MABROUK, A.; ABDALA, A. Enhanced thermal conductivity of polyethylene nanocomposites with graphene, granulated graphene, graphene nanoplatelet, and their hybrids. Wiley, aug 2021.

VU, M. C.; BAE, Y. H.; YU, M. J.; CHOI, W.-K.; ISLAM, M. A.; KIM, S.-R. Thermally conductive adhesives from covalent-bonding of reduced graphene oxide to acrylic copolymer. **The Journal of Adhesion**, Informa UK Limited, v. 95, n. 10, p. 887–910, apr 2018.

WEI, J.; VO, T.; INAM, F. Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 5, n. 90, p. 73510–73524, 2015.

WEI, P.; BAI, S. Fabrication of a high-density polyethylene/graphene composite with high exfoliation and high mechanical performance via solid-state shear milling. **Royal Society of Chemistry (RSC)**, v. 5, n. 114, p. 93697–93705, 2015.

WEISSMAN, S. A.; ANDERSON, N. G. Design of experiments (DoE) and process optimization. a review of recent publications. **American Chemical Society (ACS)**, v. 19, n. 11, p. 1605–1633, ago. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/op500169m>>.

XIE, X.; ZHOU, Y.; HUANG, K. Advances in microwave-assisted production of reduced graphene oxide. **Frontiers in Chemistry**, Frontiers Media SA, v. 7, jun 2019.

XU, Y.; CAO, H.; XUE, Y.; LI, B.; CAI, W. Liquid-phase exfoliation of graphene: An overview on exfoliation media, techniques, and challenges. **Nanomaterials**, MDPI AG, v. 8, n. 11, p. 942, nov 2018.

YANG, X.; GUO, Y.; LUO, X.; ZHENG, N.; MA, T.; TAN, J.; LI, C.; ZHANG, Q.; GU, J. Self-healing, recoverable epoxy elastomers and their composites with desirable thermal conductivities by incorporating BN fillers via in-situ polymerization. **Composites Science and Technology**, Elsevier BV, v. 164, p. 59–64, aug 2018.

YOUSSEF, A.; HOLLISTER, S. J.; DALTON, P. D. Additive manufacturing of polymer melts for implantable medical devices and scaffolds. **Biofabrication**, IOP Publishing, v. 9, n. 1, p. 012002, feb 2017.

YU, C.; XIE, Q.; BAO, Y.; SHAN, G.; PAN, P. Crystalline and spherulitic morphology of polymers crystallized in confined systems. MDPI AG, v. 7, n. 5, p. 147, may 2017.

ZHANG, B.; CHEN, T. Study of ultrasonic dispersion of graphene nanoplatelets. **Materials**, MDPI AG, v. 12, n. 11, p. 1757, may 2019.