

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUANA BENETTI

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO COM GRAFITE UTILIZANDO
LÍQUIDOS IÔNICOS**

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUANA BENETTI

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO COM GRAFITE UTILIZANDO
LÍQUIDOS IÔNICOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler
Orientadora

Porto Alegre, 2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Doralino e Ivete, pela educação, incentivo e por sempre estarem presentes. Obrigada pela ajuda, pelas longas conversas no telefone e pelos bolos, chimias e queijos que me enviaram durante este tempo. Agradeço também ao meu irmão, que sempre esteve por perto, me ajudando quando precisei.

Ao meu namorado Marcelo, pelos doces, pela paciência, por todo apoio e carinho durante esse tempo. Obrigada por todas as noites que me ouviu ensaiando para seminários ou estudando para provas e por entender tudo isso. A minha “filha” Bibi que esteve comigo apenas por 10 meses, mas deixou saudades para a vida toda quando partiu, e ao meu “filho” Darwin que só me trouxe alegria desde que chegou.

A minha orientadora Raquel Santos Mauler por sempre incentivar seus alunos a serem independentes. Obrigada pelos ensinamentos, pela paciência e pelo carinho. Aos colegas do laboratório K-212 por tornaram os momentos de trabalho mais divertidos. A Cláudia C. Cassol que me ensinou a amar a pesquisa e estimulou a minha motivação por esse projeto. Obrigada por todo o carinho, pela paciência e pela amizade.

Aos amigos por entenderem à minha ausência neste tempo. Especialmente a minha amiga Aline, que apesar da distância manteve contato sempre. Obrigada por todas as conversas e por sempre estar disponível quando precisei. Aos amigos que a UFRGS me propiciou conhecer, especialmente a Flávia, Laís, Paula, Joice e Lucas. Obrigada por tornarem estes anos melhores.

As empresas, Nacional do Grafite e Braskem, por fornecerem os materiais empregados nesta pesquisa.

A todos os professores que, durante o curso, souberam transmitir não apenas os conteúdos, mas também os valores de um profissional. E agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O crescente interesse tecnológico em nanocompósitos poliméricos com propriedades elétricas conduziu a utilização de materiais à base de carbono, como as nanolâminas de grafite, em sua obtenção. Polipropileno (PP) é uma das poliolefinas de maior importância comercial devido a sua baixa densidade, facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas. O emprego de nanolâminas de grafite nessa matriz polimérica visa o sinergismo entre as características do PP, e a condutividade elétrica e excelentes propriedades térmicas e mecânicas desta nanocarga. Entretanto, a dificuldade de dispersão desta nanocarga na matriz de PP e a baixa interação entre as fases torna a obtenção de nanocompósitos com grafite um desafio. Neste contexto, o líquido iônico (LI) hexafluorofosfato de 1-n-decil-3-metilimidazólio foi utilizado neste trabalho com o objetivo de superar estas dificuldades. Os nanocompósitos foram obtidos por incorporação de 2% em massa de grafite na matriz polimérica, através de intercalação no estado fundido. A separação das lamelas do grafite foi feita através de esfoliação, em banho de ultrassom, utilizando como solventes acetonitrila, tetrahydrofurano e *N,N*-dimetilformamida, a fim de avaliar a influência do solvente na separação das lamelas. Além disso, foram preparados grafites esfoliados com adição do LI durante a ultrassonificação. Os nanocompósitos foram caracterizados por análises termogravimétricas, calorimetria diferencial de varredura, ensaios de tração, análises dinâmico-mecânicas, microscopia eletrônica de transmissão e varredura. Os resultados indicaram que a adição de LI, associado ao grafite, resultou em aumento da rigidez e da estabilidade térmica dos nanocompósitos, possivelmente devido ao aumento da interação entre as fases. A utilização de THF, como solvente na esfoliação em ultrassom, resultou em melhor dispersão das cargas no PP promovendo aumento da temperatura de transição vítrea (T_g). E quando este solvente foi associado ao LI, no processo de esfoliação, foi observada maior adesão das cargas na matriz polimérica. A ultrassonificação demonstrou ser um método eficiente para separação das lamelas, como observado pelas análises de difração de raios-X. Além disso, provavelmente este método foi necessário para incorporação do LI nas lamelas, pois a mistura direta do LI e do grafite em PP, no estado fundido, resultou em redução da estabilidade térmica deste polímero. O emprego do ultrassom de ponteira associado ao banho de ultrassom, no processo de esfoliação, resultou em maior separação das lamelas e maior redução do tamanho dos tactóides do grafite.

Palavras-chave: grafite esfoliado, nanocompósitos, líquidos iônicos, ultrassonificação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura lamelar do grafite contendo átomos de carbono com hibridização sp^2	12
Figura 2. Representação de uma lamela de grafite parcialmente oxidado.	13
Figura 3. MEV do grafite antes (a) e após (b) expansão por intercalação de ácido e choque térmico.	14
Figura 4. Representação do líquido iônico DMIPF ₆ atuando como compatibilizante entre o grafeno e as cadeias do polímero.	18
Figura 5. Representação da morfologia dos nanocompósitos contendo cargas lamelares. Morfologia aglomerada (a), intercalada (b) e esfoliada (c).	20
Figura 6. Imagem de microscopia óptica de um compósito de UHMWPE com nanolâminas de grafite.	22
Figura 7. Representação da formação de um “caminho tortuoso” pelas lamelas do grafite reduzindo a difusão dos gases através da matriz polimérica.	22
Figura 8. Número de publicações relacionadas à palavra chave “graphene” nos últimos 10 anos.	24
Figura 9. Número de patentes relacionadas à palavra chave “graphene” nos últimos 10 anos.	25
Figura 10. Representação da reação de troca iônica do ânion Cl^- pelo PF_6^- para a obtenção do LI hexafluorofosfato de 1-n-decil-3-metilimidazólio.	30
Figura 11. Micrografias de MET dos nanocompósitos de PP com (a) e (b) grafite expandido e grafite esfoliado em (c) e (d) ACN, (e) e (f) DMF e (g) e (h) THF. Imagens obtidas com ampliação de 7,5k e 30k.	37
Figura 12. Imagens de MEV dos nanocompósitos de PP com (a) e (b) grafite expandido e grafite esfoliado em (c) e (d) ACN, e (e) e (f) THF.	38
Figura 13. Curvas de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) para os nanocompósitos de PP/grafite com (GR) e sem tratamento (GE), em USB, em ACN, THF e DMF.	39
Figura 14. Termogramas de TG (a) e DTG (b) para os nanocompósitos de PP/grafite com (GR) e sem tratamento (GE), em USB, em ACN, THF e DMF.	40

Figura 15. Módulo elástico e resistência à tração dos nanocompósitos de PP/grafite com (GR) e sem tratamento (GE), em USB, em ACN, THF e DMF.	41
Figura 16. Micrografias de MET dos nanocompósitos de PP com grafite esfoliado, em USB, em THF (a, b, c) e ACN (d, e, f), com adição de LI. Imagens obtidas com ampliação de 7,5k, 30k e 100k.	43
Figura 17. Imagens de MEV dos nanocompósitos de PP contendo grafite esfoliado, em USB, na presença de LI, em (a) e (b) ACN, e (c) e (d) THF.	44
Figura 18. Curvas de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) para os nanocompósitos de PP/grafite com (GR) e sem (GE) tratamento, em USB, em ACN e THF, e com adição de LI. ...	45
Figura 19. Termogramas de TG (a) e DTG (b) para os nanocompósitos de PP/grafite com (GR) e sem (GE) tratamento, em USB, em ACN e THF, e com adição de LI.	46
Figura 20. Módulo elástico e resistência à tração dos nanocompósitos de PP com grafite esfoliado (GR), em USB, em ACN e THF, e com adição de LI.	47
Figura 21. Logaritmo do Módulo de armazenamento (a) e $\tan \delta$ (b) dos nanocompósitos de PP com grafite esfoliado (GR), em USB, em ACN e THF, e com adição de LI.	48
Figura 22. Pico de difração do plano (002) dos grafites, contendo LI, submetidos à esfoliação em USB por diferentes tempos, utilizando THF como solvente.	50
Figura 23. Pico de difração do plano (002) dos grafites, contendo LI, submetidos à esfoliação em USB e USP, utilizando THF como solvente.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperatura inicial de degradação ($T_{5\%}$) e temperatura na qual ocorre a taxa máxima de degradação (T_p) dos nanocompósitos, obtidas por TGA. Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau da cristalinidade (X_c) dos nanocompósitos, obtidos por DSC.	41
Tabela 2. Módulo elástico e resistência à tração dos nanocompósitos de PP com grafite expandido (GE) e grafite esfoliado em diferentes solventes (GR).	42
Tabela 3. Temperatura inicial de degradação ($T_{5\%}$) e temperatura na qual ocorre a máxima degradação (T_p) dos nanocompósitos, obtidas por TGA. Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau da cristalinidade (X_c) dos nanocompósitos, obtidos por DSC.	46
Tabela 4. Módulo Elástico e resistência à tração dos nanocompósitos, obtidos através de ensaios de tração. Temperatura de transição vítrea (T_g), módulo de armazenamento (E') à 25 °C e temperatura de deflexão térmica (HDT) dos nanocompósitos, obtidos por DMA.	49
Tabela 5. Parâmetros de DRX para os grafites, contendo LI, submetidos à esfoliação em banho de ultrassom por diferentes tempos, utilizando THF como solvente. Dados calculados empregando a lei de Bragg ^a e a equação de Scherrer ^b	50
Tabela 6. Parâmetros de DRX para os grafites, contendo LI, submetidos à esfoliação em ultrassom por diferentes métodos, utilizando THF como solvente. Dados calculados empregando a lei de Bragg ^a e a equação de Scherrer ^b	52
Tabela 7. Relação de custos das matérias primas utilizadas na síntese de 2 kg do DMIPF ₆	53
Tabela 8. Relação de custos das matérias primas utilizadas nas etapas do processo de produção de 1 tonelada do nanocompósito GRTHF+LI/PP.	54

LISTA DE ABREVIACÕES

ACN – Acetonitrila

C – diâmetro do cristal de grafite

d – distância entre dois planos adjacentes e paralelos do grafite (d_{002})

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

DMF – *N,N*-dimetilformamida

DMIPF₆ – Hexafluorofosfato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

E' – Módulo de Armazenamento no estado sólido

E'' – Módulo de Perda no estado sólido

GE – Grafite Expandido

GR – Grafite submetido ao tratamento em ultrassom

HDT – Temperatura de deflexão térmica

LI – Líquido Iônico

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PP – Polipropileno

T_{5%} – Temperatura inicial de degradação (5% de perda de massa)

T_c – Temperatura de Cristalização

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

T_m – Temperatura de Fusão

T_p – Temperatura na qual ocorre a máxima degradação

USB – Banho de Ultrassom

USP – Ultrassom de Ponteira

X_c – Grau de cristalinidade

β – largura a meia altura do pico de difração

δ_D – parâmetro de solubilidade de energia coesiva de dispersão

ΔH_m – Entalpia de Fusão

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	ESTADO DA ARTE	12
2.1.	GRAFITE	12
2.1.1.	Grafite Oxidado (GO)	13
2.1.2.	Grafite Expandido (GE)	13
2.1.3.	Grafeno e Nanolâminas de Grafite	14
2.1.4.	Métodos de Obtenção do Grafeno ou das Nanolâminas de Grafite	15
2.2.	LÍQUIDOS IÔNICOS	17
2.3.	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	19
2.3.1.	Nanocompósitos Poliméricos com Grafite	20
3.	SITUAÇÃO ATUAL	24
4.	OBJETIVOS	27
4.1.	OBJETIVO GERAL	27
4.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
5.	PROPOSTA TECNOLÓGICA	28
6.	METODOLOGIA	29
6.1.	MATERIAIS	29
6.2.	SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO	29
6.3.	ESFOLIAÇÃO MECÂNICA DO GRAFITE	30
6.4.	OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	31
6.5.	CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE E DOS NANOCOMPÓSITOS	31
6.5.1.	Difração de Raios-X (DRX)	31
6.5.2.	Análise Termogravimétrica (TGA)	32
6.5.3.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	33

6.5.4. Ensaio de Tração	33
6.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
6.5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	34
6.5.7. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	35
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
7.1. AVALIAÇÃO DO SOLVENTE EMPREGADO NO PROCESSO	36
7.1.1. Morfologia dos Nanocompósitos	36
7.1.2. Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos	39
7.1.3. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos	41
7.2. EFEITO DO LÍQUIDO IÔNICO NA OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	42
7.2.1. Morfologia dos Nanocompósitos	43
7.2.2. Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos	44
7.2.3. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos	47
7.3. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE ESFOLIAÇÃO EM ULTRASSOM	49
7.3.1. Efeito do Tempo de Esfoliação na Estrutura do Grafite	49
7.4. AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE ESFOLIAÇÃO EM ULTRASSOM	51
7.4.1. Efeito do Método de Esfoliação na Estrutura do Grafite	51
8. AVALIAÇÃO DE CUSTOS	53
9. CONCLUSÃO	56
10. REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos têm atraído um crescente interesse devido as suas propriedades únicas e possibilidade de geração de materiais de alto desempenho. Estes materiais encontram aplicações na indústria automotiva, aeroespacial, de construção civil e em dispositivos eletrônicos. A adição de cargas, em escala nanométrica, resulta em maior incremento em determinadas propriedades dos polímeros, em relação aos compósitos convencionais, através de baixas quantidades adicionadas (menos de 5% em massa).

A adição de nanocargas em matrizes poliméricas tem o intuito de incrementar as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira à permeação de gases do material. Atualmente, alguns grupos de pesquisa utilizam silicatos lamelares como nanocarga, no entanto, a condutividade elétrica desses materiais é baixa. A fim de superar esta deficiência, materiais à base de carbono, tais como o negro de fumo, nanolâminas de grafite e nanotubos de carbono foram introduzidos para a preparação de nanocompósitos. O grafite apresenta propriedades diferenciadas, como alta estabilidade térmica, leveza e condutividade elétrica, podendo ser obtido comercialmente por um baixo custo.

Visto que o incremento nas propriedades dos nanocompósitos depende da interação entre a matriz e a carga e do grau de dispersão desta no polímero, no caso do grafite faz-se necessário a separação de suas lamelas, para obter a dimensão nano desta carga. A esfoliação mecânica, utilizando ultrassom, tem sido amplamente empregada devido ao seu alto rendimento e possibilidade de aplicação em larga escala. Entretanto, a suspensão de grafite geralmente não se mantém estável após a esfoliação, apresentando agregação de suas lamelas. A adição de líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio pode ampliar a estabilidade dessa suspensão, pois estes compostos interagem com as lamelas evitando a coalescência das mesmas, podendo atuar como surfactantes neste processo.

O solvente empregado na esfoliação do grafite, em ultrassom, também desempenha um papel importante. A separação das lamelas ocorre quando as interações entre as mesmas são rompidas, e para isto, as interações entre o grafite e o solvente devem ser maiores que as interações entre as lamelas. Entretanto, os solventes que apresentam maior interação com o grafite são tóxicos ou possuem alto ponto de ebulição, dificultando sua remoção. Recentemente,

busca-se empregar solventes com menor toxicidade e que necessitem de menor gasto energético em sua remoção, viabilizando sua utilização em escala industrial.

Diferentes matrizes poliméricas têm sido empregadas na preparação de nanocompósitos. Polipropileno (PP) é uma das matrizes mais utilizadas por apresentar alta versatilidade em termos de propriedades, baixa densidade, facilidade de processamento, baixo custo e possibilidade de reciclagem. A aplicação de nanolâminas de grafite nesta matriz pode resultar em aumento da estabilidade térmica, de propriedades mecânicas, como a rigidez, e da condutividade elétrica do PP, que é um material isolante. Entretanto, este aumento depende da dispersão da nanocarga no PP e da interação PP/grafite. Os líquidos iônicos, dependendo de sua estrutura, podem atuar como compatibilizantes ampliando a interação entre as fases e promovendo maior aumento das propriedades do polímero.

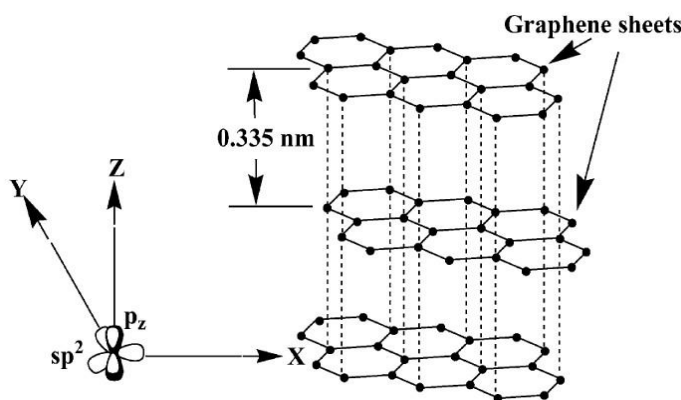
2. ESTADO DA ARTE

2.1. GRAFITE

O grafite é um mineral encontrado naturalmente no qual o carbono elementar encontra-se no menor estado de energia, à temperatura e pressão ambiente. O cristal de grafite consiste em folhas bidimensionais (grafeno) empilhadas paralelamente. Estas folhas são formadas por uma rede hexagonal de carbonos com hibridização sp^2 . Deste modo, os elétrons do orbital π encontram-se deslocalizados por toda superfície das lamelas tornando este material um ótimo condutor, térmico e elétrico, ao longo do plano (SENGUPTA et al., 2011).

Na Figura 1, observa-se que as lamelas adjacentes do grafite encontram-se separadas por uma distância de aproximadamente 0,335 nm, e esta estrutura se mantém devido as forças de van der Waals existentes entre elas. Estas forças são relativamente fracas e, portanto, as folhas podem deslizar umas sobre as outras conferindo ao grafite a característica de lubrificante.

Figura 1. Representação da estrutura lamelar do grafite contendo átomos de carbono com hibridização sp^2 .



FONTE: SENGUPTA et al., 2011.

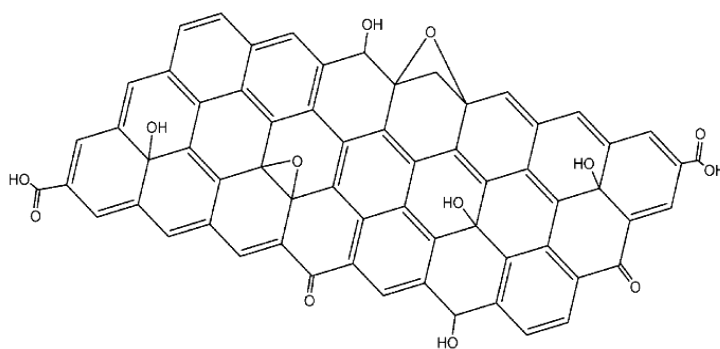
A esfoliação do grafite natural possibilita a obtenção de folhas de grafeno de alta qualidade, com baixa quantidade de defeitos estruturais e alta condutividade térmica e elétrica. No entanto, o emprego de grafite natural resulta em baixo rendimento da esfoliação (CAI et al., 2012). A fim de facilitar o processo de separação das lamelas, para obtenção de nanolâminas de grafite, geralmente o grafite natural é previamente modificado, por métodos químicos ou físicos, através de um processo que aumente a distância entre suas lamelas.

2.1.1. Grafite Oxidado (GO)

O óxido de grafite ou grafite oxidado (GO) é obtido através do tratamento dos flocos de grafite natural com agentes oxidantes. Este tratamento introduz grupos polares nas lamelas do grafite resultando em aumento da distância interlamelar, devido ao espaço ocupado por estes grupos (SENGUPTA et al., 2011). Entre os agentes oxidantes utilizados estão incluídos o ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico e permanganato de potássio com base no método de Hummers (HUMMERS et al., 1958). Uma representação do GO, contendo os grupos epóxi, hidroxila, carboxila e carbonila, pode ser visualizada na Figura 2.

A presença de grupos polares facilita a esfoliação do grafite em meio aquoso e solventes polares. Além disso, o aumento da distância entre as lamelas reduz a interação entre as mesmas, facilitando a esfoliação deste material por métodos térmicos ou mecânicos. Por outro lado, a oxidação gera defeitos no plano basal do grafeno, ou seja, ocorre um rompimento na deslocalização eletrônica devido à modificação da hibridização dos carbonos sp^2 . Deste modo, a oxidação resulta em alteração nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do grafite. A redução do GO restaura parcialmente a condutividade, mas defeitos estruturais podem permanecer (STANKOVICH et al., 2006; SINGH et al., 2011; CAI et al., 2012).

Figura 2. Representação de uma lamela de grafite parcialmente oxidado.



Fonte: SENGUPTA et al., 2011.

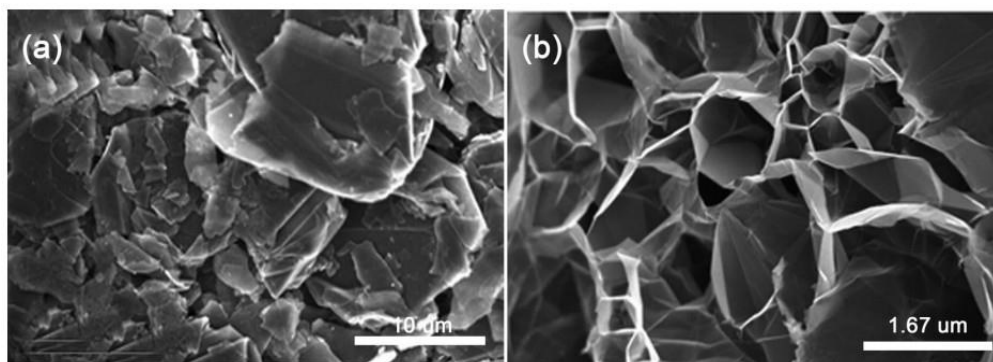
2.1.2. Grafite Expandido (GE)

A inserção de átomos ou moléculas entre as folhas de grafite possibilita a obtenção de grafite intercalado. Este material, quando submetido a tratamento térmico acima de uma

temperatura crítica ou exposto à radiação micro-ondas sofre uma grande expansão (em torno de 100 vezes) ao longo do eixo C, perpendicular às lamelas do grafite. Esta expansão ocorre devido à decomposição dos intercalantes, resultando em compostos voláteis, que geram alta pressão provocando o aumento da distância interlamelar. O grafite expandido (GE) apresenta baixa densidade e alta resistência à temperatura (POTSS et al., 2011; SENGUPTA et al., 2011).

O GE é muito utilizado como precursor para obtenção de grafeno, nanolâminas de grafite e nanocompósitos poliméricos com grafite, devido a menor interação entre suas lamelas que facilita a separação das mesmas. No caso de nanocompósitos, a utilização do GE resulta em maior dispersão do grafite na matriz polimérica em relação ao grafite natural. A Figura 3 apresenta a modificação da estrutura do grafite após o processo de expansão.

Figura 3. MEV do grafite antes (a) e após (b) expansão por intercalação de ácido e choque térmico.



FONTE: Adaptado de VICULIS et al., 2005.

2.1.3. Grafeno e Nanolâminas de Grafite

O grafeno é um material bidimensional composto por uma rede hexagonal de carbonos com elétrons π deslocalizados (WANG et al., 2010). A possibilidade de isolamento deste material resultou no Prêmio Nobel de Física, em 2010, que foi concedido a Andre Geim and Konstantin Novoselov, que obtiveram uma folha de grafeno através de clivagem micromecânica, utilizando uma fita adesiva. Antes desta descoberta, considerava-se impossível a existência deste material isolado devido a sua instabilidade termodinâmica (SHENDEROVA et al., 2002). Desde então, pesquisadores se empenham no desenvolvimento de um método de obtenção deste material em escala industrial.

O grande interesse pelo grafeno se deve as excelentes propriedades que o mesmo apresenta, incluindo alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente ($250.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), condutividade térmica excepcional ($5000 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e propriedades mecânicas superiores, como Módulo de Young de 1 TPa (SINGH et al., 2011).

As nanolâminas de grafite, que consistem em algumas folhas de grafeno empilhadas, de modo que uma das dimensões destas partículas se apresente na escala nano, também possuem propriedades diferenciadas em relação ao grafite. Entretanto, estas propriedades se alteram de acordo com o número de lamelas de grafeno empilhadas, da sequência de empilhamento, da área superficial e do grau de oxidação.

2.1.4. Métodos de Obtenção do Grafeno ou das Nanolâminas de Grafite

Os processos de obtenção de grafeno ou nanolâminas de grafite podem ser divididos em duas metodologias. Os métodos de síntese do grafeno e as rotas de obtenção deste material a partir do grafite, separando suas lamelas até a obtenção do mesmo em escala nanométrica.

Entre os processos de síntese do grafeno podem-se citar a deposição química em fase vapor (CVD), o crescimento epitaxial, a descarga por arco e a redução de CO. Estes métodos resultam em um grafeno com baixa quantidade de defeitos, entretanto, produzem pequenas quantidades de material. Além disso, pode-se obter grafeno através da abertura de nanotubos de carbono empregando nanopartículas metálicas (KARMAKAR et al., 2009; SINGH et al., 2011; YOUNG et al., 2012; CHANG; WU, 2013).

No entanto, os métodos de produção a partir da esfoliação/separação das lamelas do grafite são mais adequados para a produção de nanocompósitos, devido à possibilidade de produção deste material em larga escala e menor custo associado ao processo. Entre estes métodos pode-se citar: esfoliação química, que consiste na modificação da estrutura do grafite por meio de oxidação; esfoliação mecânica, que pode ser feita através de ultrassonificação ou agitação mecânica; esfoliação térmica, que envolve a decomposição de grupos funcionais entre as lamelas do grafite resultando em aumento da distância interlamelar; esfoliação eletroquímica; têmpera térmica e esfoliação empregando fluidos supercríticos (POTTS et al., 2011; CAI et al., 2012).

A obtenção de nanomateriais através da sonoquímica ou ultrassonificação começou a ser explorada em 1994 e, desde então, as pesquisas relacionadas ao emprego deste método vêm se

expandindo. O processo consiste na aplicação de radiação ultrassônica de alta potência, na faixa de frequência de 20 kHz à 10 MHz. O fenômeno físico responsável por este processo é a cavitação acústica, que consiste na geração, crescimento e colapso de cavidades micrométricas de vapor e gases em um líquido. (MARTINES, DAVOLOS, JAFELICCI JÚNIOR, 2000; GEDANKEN, 2004). Durante a esfoliação do grafite, empregando a ultrassonificação, estas cavidades atuam sobre os tactóides induzindo a descamação das camadas periféricas deste material (ŁOŚ et al., 2013).

A esfoliação mecânica, utilizando ultrassom, tem sido amplamente estudada devido à possibilidade de obtenção de maiores quantidades de grafeno e por este apresentar menor quantidade de defeitos estruturais, em relação a outros métodos de esfoliação. Para uma esfoliação eficiente as interações de van de Waals, entre as lamelas adjacentes, devem ser superadas e, para isto, devem existir fortes interações entre as mesmas e o solvente (COLEMAN, 2009).

A insolubilidade do grafite é um fator importante que limita o grau de esfoliação em ultrassom. Os parâmetros de solubilidade de Hansen podem ser empregados para escolher o solvente que possui maior interação com as lamelas do grafite. Foi demonstrado que, para suspensões de grafeno, a qualidade da dispersão é particularmente sensível ao parâmetro de solubilidade de energia coesiva de dispersão (δ_D), que está relacionado com as interações dipolo induzido-dipolo induzido (interações de London), que são as interações dominantes em moléculas apolares. Deste modo, a utilização de solventes que apresentam δ_D semelhante ao do grafeno (18 MPa), durante a esfoliação em fase líquida, resulta em suspensões mais estáveis e com menor agregação das lamelas. Estudos indicam que dispersões estáveis são obtidas em solventes com $15\text{MPa} < \delta_D < 21\text{MPa}$ (O'NEILL et al., 2011).

Solventes orgânicos altamente polares, tais como *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), e dimetilsulfóxido (DMSO), têm sido amplamente utilizados para formar dispersões estáveis de grafeno (QIAN et al., 2009). Estes solventes apresentam δ_D de 17,4 MPa, 18 MPa e 18,4 MPa, respectivamente (HANSEN, 2007), entretanto, possuem alto ponto de ebulição tornando sua remoção difícil e encarecendo o processo. Outro problema encontrado é a toxicidade de alguns destes compostos, apresentando riscos à saúde devido ao grande volume empregado. A utilização de solventes com baixo ponto de ebulição, baixa toxicidade e que apresentem δ_D semelhante ao grafeno é uma alternativa promissora. Entre os solventes com estas

características pode-se citar a acetonitrila (ACN) e o tetrahidrofurano (THF), cujos δ_D são 15,3 MPa e 16,8 MPa, respectivamente (HANSEN, 2007).

Entretanto, o grafeno apresenta uma forte tendência em aglomerar-se em múltiplas lamelas após a esfoliação, tornando a obtenção deste material isolado um grande desafio. A adição de surfactantes à suspensão contendo grafite, durante a esfoliação, pode reduzir a coalescência das lamelas e facilitar a esfoliação. Estes compostos atuam na redução da energia interfacial líquido-vapor da solução, que corresponde à energia requerida para separar as lamelas superando as forças de van der Waals (NOTLEY, 2012). Portanto, uma grande variedade de tensoativos tem sido utilizada, incluindo não-iônicos, como Pluronic® P-123, Plurionic® F108 e F127, catiônicos como brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e aniônicos como dodecilsulfato de sódio e colato de sódio (NOTLEY, 2012; CAI et al., 2012).

Foi demonstrado por Notley (2012) que a concentração do tensoativo reduz rapidamente, quando o mesmo é adicionado no início da esfoliação, devido à adsorção nas lamelas que são delaminadas inicialmente. Deste modo, ocorre mudança na energia interfacial líquido-vapor da solução, dificultando a separação das lamelas remanescentes. No entanto, quando o surfactante foi adicionado continuamente durante a esfoliação do grafite, em ultrassom, observou-se um aumento significativo na produção de grafeno (NOTLEY, 2012).

2.2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LI) são definidos como sais que apresentam ponto de fusão inferior a 100 °C e possuem uma estrutura cristalina iônico-covalente (PLECHKOVA et al., 2007). O baixo ponto de fusão destes sais se deve as fracas interações entre os íons que resultam em uma baixa energia do retículo cristalino (CONSORTI; SOUZA; DUPONT, 2001).

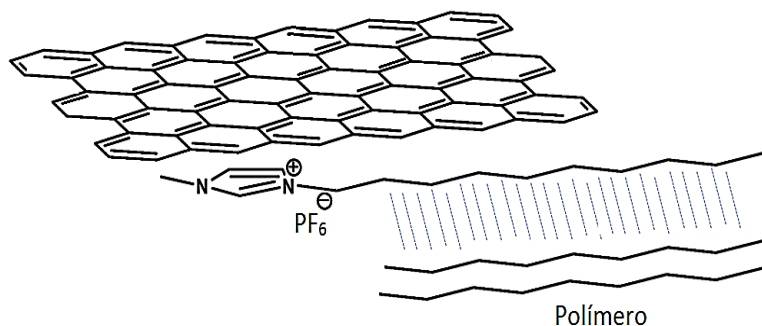
De acordo com a necessidade de aplicação, pode-se ajustar as propriedades dos LI através modificação dos cátions e ânions que compõe sua estrutura (SMIGLAK et al., 2014). A estrutura do cátion, por exemplo, interfere nas propriedades térmicas do LI. O cátion imidazólio, por exemplo, apresenta maior estabilidade térmica em relação aos cátions piridínio, pirrolidínio e amônio, pois é mais resistente à abertura do anel durante o tratamento térmico (AWAD et al., 2004). Em relação ao ânion, a substituição de haletos por BF_4^- e PF_6^- , resulta em maior estabilidade térmica destes sais (NGO et al., 2000).

As propriedades diferenciadas destes compostos vêm atraindo atenção para sua utilização em diferentes processos industriais. Entre estas propriedades, pode-se destacar: pressão de vapor negligenciável, alta condutividade iônica e estabilidade térmica, baixa temperatura de fusão e toxicidade, não inflamabilidade e ampla janela eletroquímica (SEDEV, 2011; ACIK et al., 2012). As possibilidades de aplicação incluem processos catalíticos, de extração, síntese, eletroquímica, biotecnologia, analítica, entre outros (PLECHKOVA et al., 2007; SMIGLAK et al., 2014). Além disso, os LI têm sido utilizados na obtenção de novos materiais atuando como solventes, modelos estruturais, precursores e estabilizantes (SMIGLAK et al., 2014).

Recentemente, os LI vêm sendo utilizados na obtenção de grafeno à partir de suspensões contendo grafite. Foi relatada a obtenção de suspensões altamente estáveis e concentradas de nanolâminas de grafite, através de sonificação do grafite natural em LI. As altas concentrações obtidas são atribuídas à semelhança entre a tensão superficial destes materiais (CUI et al., 2011). Entre os LI utilizados destacam-se os derivados do cátion imidazólio, que interagem não-covalentemente com o plano basal de ligações π conjugadas do grafeno (YANG et al., 2012). A estabilização do grafeno é atribuída às interações π - π ou cátion- π entre este material e os íons imidazólio, bem como a forte polarização do grafeno provocada pelo LI (PENG et al., 2013).

Em nanocompósitos, os LI podem atuar como compatibilizantes, pois a facilidade de modificação de sua estrutura possibilita a obtenção de um composto que apresente interação com ambas as fases, resultando em maior adesão das cargas na matriz polimérica. Na Figura 4, está representada a interação simultânea do hexafluorofosfato de 1-n-decil-3-metilimidazólio (DMIPF₆) com o grafeno e com o polímero, por interações de van der Waals através da cadeia apolar presente em sua estrutura.

Figura 4. Representação do líquido iônico DMIPF₆ atuando como compatibilizante entre o grafeno e as cadeias do polímero.



2.3. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O advento dos compósitos como uma classe de matérias distinta deu-se na metade do século XX. Os compósitos podem ser definidos como qualquer material multifásico que exibe propriedades de ambas as fases constituintes. Esta sinergia entre as propriedades resulta em um material com propriedades superiores as dos constituintes isolados. No caso de compósitos bifásicos, as propriedades resultantes dependem de quais são as fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria e dispersão da carga ou fase dispersa no interior da matriz, como se denomina a fase presente em maior quantidade. (CALLISTER JR; G. RETHWISCH, 2012).

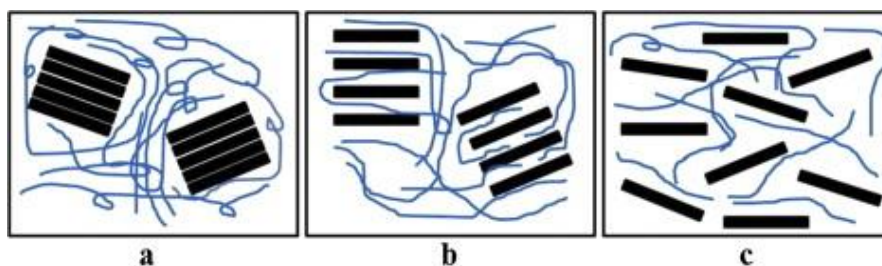
Nos nanocompósitos a fase dispersa apresenta uma de suas dimensões em escala nanométrica (SALAVAGIONE; MARTINEZ; ELLIS, 2011), conferindo a estes materiais um maior incremento nas propriedades quando comparado ao efeito da adição de cargas em compósitos convencionais. Este efeito é atribuído a maior área superficial das nanocargas que resulta em alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) destas. A obtenção de um maior incremento em propriedades possibilita a utilização de menor quantidade da fase dispersa, resultando em um material menos denso (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2004).

A melhoria nas propriedades do polímero pode ser alcançada através do aumento da dispersão das cargas e de sua distribuição através da matriz. Além disso, o aumento da interação entre as fases resulta em maior sinergia das propriedades. No caso de nanocompósitos contendo cargas lamelares são observadas três diferentes morfologias, de acordo com a dispersão das cargas na matriz polimérica, são elas: aglomerada, intercalada e esfoliada (Figura 5). Quando ocorre incompatibilidade entre as fases, geralmente observa-se a morfologia aglomerada. As morfologias intercalada e esfoliada resultam em interações mais fortes entre a matriz e a carga, e maior aumento nas propriedades. Portanto, uma dispersão uniforme e esfoliação da carga resultam em maior desempenho do material obtido (HU et al., 2014).

A dispersão das cargas na matriz polimérica depende do método de mistura das fases. Os três métodos principais para a obtenção de nanocompósitos poliméricos com grafite são a polimerização *in situ*, a intercalação em solução e a intercalação no estado fundido. A polimerização *in situ* resulta em melhor dispersão das cargas no polímero, entretanto, esta técnica consome grande quantidade de energia não sendo viável para a produção em larga escala. O

método de intercalação em solução resulta em materiais que apresentam condutividade elétrica com baixo limiar de percolação, no entanto, o uso de grandes quantidades de solvente tem impedido a adoção desta técnica pela indústria. A intercalação no estado fundido apresenta as vantagens de empregar equipamentos de mistura tradicionais, como a extrusora, não utilizar solventes, ser um método de fácil preparo e rentável (SENGUPTA et al., 2011).

Figura 5. Representação da morfologia dos nanocompósitos contendo cargas lamelares. Morfologia aglomerada (a), intercalada (b) e esfoliada (c).



FONTE: Adaptado de Hu et al. 2014.

Uma das matrizes termoplásticas mais utilizadas na obtenção de nanocompósitos é o polipropileno (PP), isto se deve as suas excelentes propriedades como: alta estabilidade química e térmica, baixa densidade, fácil processamento, reciclabilidade, elevada resistência à fadiga por flexão, baixa absorção de umidade e por ser comprovadamente atóxico. Outra vantagem associada ao PP é o seu baixo custo em relação a outros termoplásticos e sua possibilidade de aplicação em diversos setores.

Entretanto, o PP apresenta alta permeabilidade à gases, baixa estabilidade dimensional, baixa condutividade térmica e elétrica. Estas propriedades podem ser melhoradas com a adição de nanocargas. Além disso, as nanocargas apresentam a vantagem de não alterar a facilidade de processamento deste material, e não resultar em redução da ductilidade e resistência ao impacto do polímero (FERREIRA, 2008).

2.3.1. Nanocompósitos Poliméricos com Grafite

Materiais que apresentem baixa densidade e elevada razão de aspecto são desejáveis para a produção de nanocompósitos, pois estes atuam como agente de reforço na matriz do polímero,

sem modificar consideravelmente sua massa (VICULIS et al., 2005). Entre os materiais que apresentam esta característica, podem-se citar os silicatos lamelares, nanotubos de carbono e nanolâminas de grafite. As nanolâminas de grafite apresentam a estrutura lamelar dos silicatos e as propriedades elétricas dos nanotubos de carbono, que são relativamente caros. Sendo assim, pode ser considerado um material de reforço ideal, pois é um dos materiais mais fortes conhecidos por unidade de peso e, além disso, pode conferir aumento da condutividade elétrica da matriz polimérica.

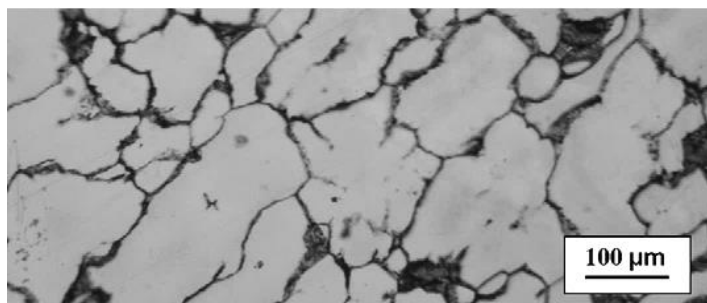
O grafeno atua como reforço em matrizes poliméricas devido à transferência de tensões, da matriz para esta carga, que resulta em aumento da resistência mecânica do polímero. Em nanocargas lamelares, a tensão aplicada na carga se acumula à partir das extremidades das lamelas através de uma tensão de cisalhamento na interface entre o polímero e a carga (YOUNG et al., 2012). Portanto, quanto maior a interação entre as fases, maior a adesão entre as mesmas resultando em melhor resistência mecânica do material.

Song et al. (2011) investigaram o comportamento mecânico de polipropileno reforçado com óxido de grafeno reduzido. Foi encontrada uma melhoria de 74% no módulo de Young e 75% de aumento no limite de escoamento do PP com adição de apenas 0,42% em volume de carga (SONG et al., 2011). Entretanto, quando dispersas no polímero as nanocargas de grafite podem assumir uma estrutura ondulada ou amassada, reduzindo os valores de módulo do nanocompósito. Isto ocorre, pois as lamelas amassadas tenderiam a desdobrar-se ao invés de sofrer estiramento no plano, quando uma tensão de tração é aplicada sobre o material (POTTS et al., 2011).

Outra propriedade do polímero que pode ser modificada com a adição de grafeno é a condutividade elétrica. Para isso, a concentração da carga condutora na matriz polimérica deve ser maior que uma concentração crítica, denominada limiar de percolação elétrica, na qual ocorre a formação de uma rede de partículas condutoras no interior da matriz isolante (POTTS et al., 2011). A Figura 6 mostra a rede de partículas condutoras formada na matriz de polietileno de ultra alta densidade (UHMWPE) através da adição de 0,15% em volume de nanolâminas de grafite (PANG et al., 2010). Liu et al. (2008) relataram a preparação de compósitos de poliestireno com grafeno, funcionalizado com hexafluorofosfato de 1-metil-3-octil imidazólio, que apresentaram alta condutividade ($13,84 \text{ S.m}^{-1}$) com 4,19% em volume de carga (LIU et al., 2008). No entanto, diversos fatores influenciam no aumento da condutividade elétrica através da

adição de grafeno, como o alinhamento das lamelas no interior da matriz, o grau de dispersão das partículas, a razão de aspecto das mesmas e o grau de oxidação do material. A condução pode ocorrer por tunelamento, entre finas camadas de polímero em torno das partículas, não havendo necessidade de contato físico entre elas (POTTS et al., 2011).

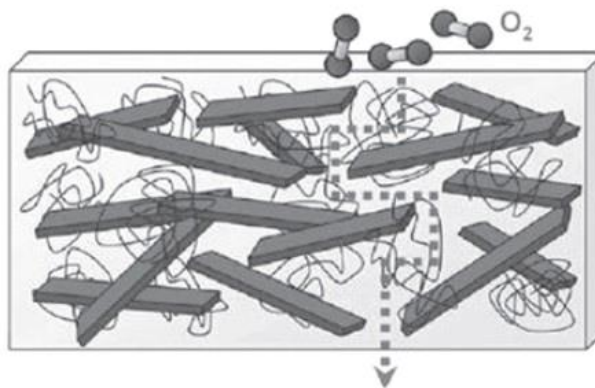
Figura 6. Imagem de microscopia óptica de um compósito de UHMWPE com nanolâminas de grafite.



FONTE: Adaptado de PANG et al., 2010.

A incorporação de nanolâminas de grafite na matriz polimérica pode, inclusive, reduzir significativamente a permeação de gases através deste material, em relação ao polímero puro. Quando o grafite encontra-se bem disperso, as lamelas formam uma rede de percolação resultando em um “caminho tortuoso”. Este caminho dificulta a difusão de moléculas gasosas através da matriz (Figura 7), reduzindo a permeabilidade a gases (POTTS et al., 2011).

Figura 7. Representação da formação de um “caminho tortuoso” pelas lamelas do grafite reduzindo a difusão dos gases através da matriz polimérica.



FONTE: POTTS et al., 2011.

Foi demonstrado que a adição de cargas baseadas em carbono, como negro de fumo, nanotubos de carbono e nanolâminas de grafite no polipropileno pode resultar em aumento de até 30 °C na temperatura inicial de decomposição deste polímero, quando estas partículas encontram-se bem dispersas na matriz polimérica. Além disso, estes materiais podem conferir propriedades ao PP como retardância de chama, redução do gotejamento e aumento da absorção de calor, resultando em redução do tempo de combustão. A presença destas cargas resultou em formação de camadas protetoras de resíduo, durante a combustão do polímero, promovendo uma redução de até 74 % na taxa máxima de liberação de calor (DITTRICH et al., 2013).

Estas propriedades diferenciadas conferidas pelo grafeno ou nanolâminas de grafite possibilitam a obtenção de nanocompósitos com alto desempenho, que podem ser aplicados em diferentes setores da indústria, por exemplo: na indústria automobilística e aeroespacial, em peças com maior resistência e baixa densidade, possibilitando o desenvolvimento de veículos e aeronaves mais leves que apresentem, deste modo, menor consumo de combustíveis e, conseqüentemente, menor emissão de poluentes; na indústria alimentícia, em embalagens com baixa permeabilidade a gases, permitindo maior tempo de conservação dos alimentos; na construção civil, em materiais que retardem a propagação de chamas. No entanto, as possibilidades de aplicação que resultam em maior interesse na produção desses materiais estão relacionadas com suas propriedades elétricas.

Devido às propriedades elétricas concedidas pelas nanolâminas de grafite, os nanocompósitos poliméricos contendo este material podem ser aplicados em: células solares, transistores de efeito de campo (FET) e dispositivos de armazenamento de energia. Ademais, considerando que as monocamadas de grafeno apresentam 98% de transparência, estes materiais podem ainda ser aplicados em dispositivos fotovoltaicos e óptico-eletrônicos (POTTS et al., 2011). Devido a sua transparência, flexibilidade e excelentes propriedades térmicas e elétricas, os nanocompósitos contendo grafeno poderiam ainda ser aplicados em dispositivos eletrônicos flexíveis, como componentes de tela *touchscreen* e *displays*. Outras potenciais aplicações para estes materiais incluem sua utilização em blindagem para interferência por ondas eletromagnéticas e revestimentos antiestáticos (LIANG et al., 2009).

3. SITUAÇÃO ATUAL

As pesquisas relacionadas aos métodos de separação das lamelas do grafite, para obtenção do grafeno, e utilização deste material em diferentes sistemas resultaram em inúmeras publicações científicas nos últimos anos. A Figura 8 demonstra o aumento do número de publicações relacionadas ao grafeno nos últimos 10 anos, e a Figura 9 revela o número de patentes publicadas neste mesmo período, evidenciando a importância tecnológica deste material. Os dados da Figura 8 foram obtidos empregando as bases de dados do *Web of Science*, e os dados da Figura 9 foram obtidos utilizando a base de dados *Derwent Innovations Index (Web of Science)*. A pesquisa de dados foi feita por título utilizando a palavra chave “*graphene*”, no período de janeiro de 2006 até outubro de 2015. A busca realizada resultou em 58965 publicações neste período de tempo e, destas, 10595 são patentes.

A partir do ano de 2010 vem ocorrendo um aumento mais acentuado do número de publicações científicas e patentes relacionadas ao grafeno. Possivelmente, o Prêmio Nobel de Física para o grafeno atraiu grande atenção da comunidade científica e resultou em novos grupos de pesquisa envolvendo este material. Deste modo, empresas e pesquisadores se motivavam em desenvolver um método viável de produção de grafeno em larga escala.

Figura 8. Número de publicações relacionadas à palavra chave “*graphene*” nos últimos 10 anos.

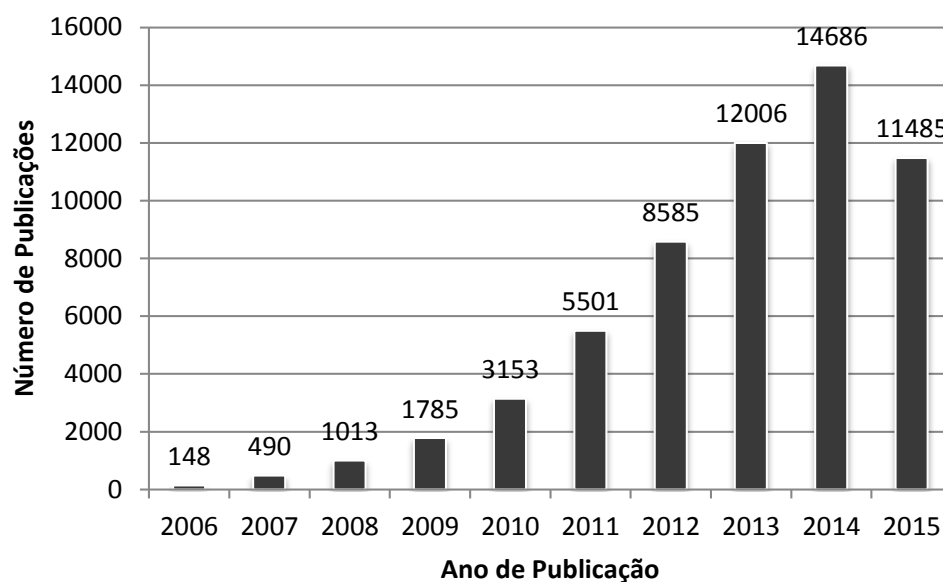
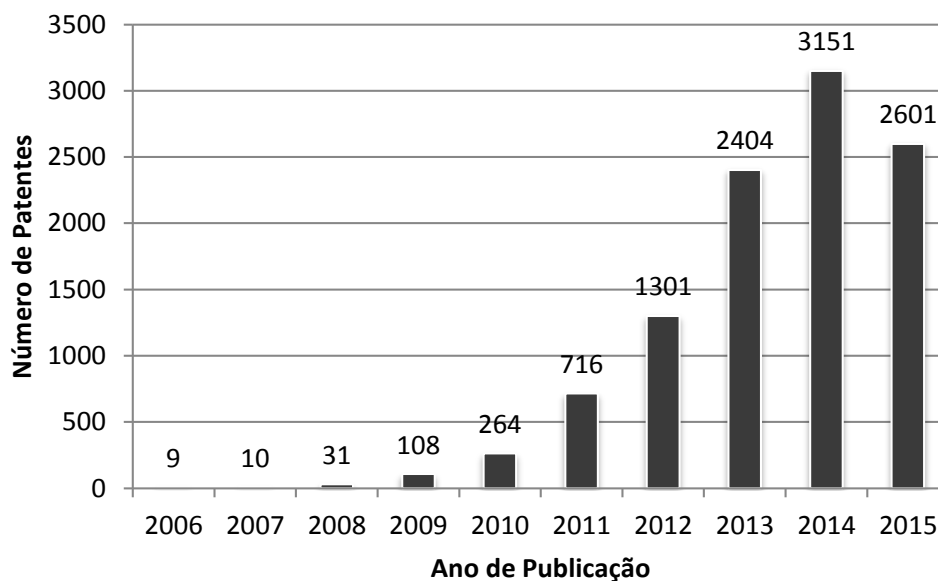


Figura 9. Número de patentes relacionadas à palavra chave “graphene” nos últimos 10 anos.



A empresa Samsung anunciou recentemente um método de produção do grafeno em escala industrial. Esta tecnologia consiste no crescimento de folhas de grafeno sobre *wafers* de silício, empregando germânio, o qual permite que os cristais de grafeno formados se alinhem possibilitando a obtenção de um material homogêneo e livre de defeitos estruturais (LEE et al., 2014). No entanto, esta metodologia emprega um processo complexo e torna-se relativamente cara quando empregada para a produção de nanocompósitos, que requerem maiores quantidades de grafeno.

O Brasil encontra-se atualmente como o 3º maior produtor da grafita, e suas reservas estão localizadas em Minas Gerais, Ceará e Bahia. Em 2013, a produção nacional do grafite natural beneficiado foi de 91.908 toneladas. As reservas de grafita natural representam 50,7% das reservas mundiais desse mineral. O principal mercado da grafita é a indústria tradicional de refratários (tijolos de alta temperatura e revestimentos utilizados na produção de metal, cerâmica, petroquímica e indústrias de cimento). Além desse segmento, o grafite é utilizado como ânodo em baterias, na produção de aço e como lubrificante (DUARTE, 2015; LIMA et al., 2015).

As reservas naturais abundantes do minério tornam o grafite um material de baixo custo no Brasil, diferentemente de outras cargas condutoras, como os nanotubos de carbono. Deste modo, a utilização deste material em nanocompósitos é uma alternativa promissora, permitindo o

desenvolvimento de um material com alto valor agregado a partir de precursores que apresentam baixo custo.

Entretanto, necessita-se de uma tecnologia viável que possibilite a obtenção de nanolâminas de grafite ou grafeno a partir do grafite. A esfoliação mecânica, empregando ultrassom, apresenta como vantagens o fato de ser um processo mais simples, de menor custo e o alto rendimento, quando comparada a outros métodos de obtenção. Além disso, a ultrassonificação já é uma técnica utilizada pela indústria para limpeza de materiais, solda de plásticos, processos químicos, preparação de emulsões e suspensões, degaseificação de solventes e avaliação não destrutiva em materiais (MARTINES, DAVOLOS, JAFELICCI JÚNIOR, 2000).

Nanocompósitos poliméricos baseados em termoplásticos vêm sendo empregados na indústria automobilística, em peças para o tanque de combustível, interior e exterior do automóvel. Estes materiais são utilizados, inclusive, na indústria de embalagens, de tintas e na indústria aeroespacial, em partes da aeronave e na pintura da superfície externa (HUSSAIN et al., 2006; PAUL, ROBESON, 2008). Entretanto, a utilização de grafeno para a obtenção de nanocompósitos ainda não é uma realidade em escala industrial, devido à dificuldade de dispersão deste material na matriz polimérica e da viabilidade do processo produtivo. No entanto, estes materiais encontram aplicação em diversas áreas, como citado anteriormente, tornando sua produção de grande interesse comercial e tecnológico.

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho busca obter nanocompósitos poliméricos que reúnam características favoráveis dos materiais utilizados, como a termoplasticidade e facilidade de processamento do PP e a condutividade elétrica, resistência térmica e propriedades mecânicas diferenciadas do grafite. Pretende-se alcançar esta sinergia entre as propriedades dos materiais através do aumento da interação entre as fases e da dispersão do grafite na matriz polimérica e, por isto, foi avaliado o efeito da utilização do líquido iônico, hexafluorofosfato de 1-n-decil-3-metilimidazólio como compatibilizante entre as fases e surfactante no processo de esfoliação do grafite.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito de diferentes solventes, utilizados na esfoliação do grafite em ultrassom, na morfologia e propriedades finais dos nanocompósitos. Buscando empregar solventes de baixo ponto de ebulição e baixa toxicidade.
- Avaliar o efeito do líquido iônico na dispersão do grafite na matriz polimérica, nas propriedades dos nanocompósitos e na interação matriz/nanocarga.
- Verificar a eficácia do método de esfoliação mecânica, por ultrassom, na separação das lamelas do grafite e a influência da utilização deste método nas propriedades dos nanocompósitos.
- Aprimorar o processo de esfoliação do grafite via ultrassom, analisando o efeito do tempo de esfoliação na estrutura do grafite.
- Otimizar o processo de esfoliação do grafite empregando dois diferentes métodos de esfoliação mecânica, o banho de ultrassom e o ultrassom de ponteira, e verificando seu efeito na estrutura do grafite.
- Avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e morfologia dos nanocompósitos obtidos, bem como a estrutura do grafite.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

O polipropileno é um dos plásticos mais empregados mundialmente devido à sua fácil processabilidade, seu baixo custo, sua possibilidade de aplicação em diversos setores e baixa densidade, em relação a outros polímeros disponíveis comercialmente. Entretanto, certas aplicações requerem aumento de determinadas propriedades deste polímero. A modificação do PP com nanolâminas de grafite possibilita o uso deste material em: aplicações que requeiram aumento no módulo elástico, sem perda da tenacidade, como em peças com baixa densidade para a indústria automotiva e aeroespacial, a fim de atender os padrões estabelecidos de emissão de poluentes (KIZILTAS et al., 2013); materiais com alta constante dielétrica, que poderiam ser aplicados em micro eletrônica (RAMASAMY; YANG; RAFAILOVICH, 2014); materiais que retardem a propagação de chamas e liberação de calor durante a combustão (DITTRICH et al., 2013), podendo ser empregados na construção civil.

Portanto, este trabalho apresenta como proposta tecnológica a obtenção de nanolâminas de grafite, através de um processo de esfoliação mecânica, empregando ultrassom, e aplicação deste material em uma matriz de PP. O nanocompósito obtido deve apresentar propriedades superiores ao polímero puro, devido à sinergia entre as propriedades dos constituintes isolados, possibilitando a obtenção de um material de alto desempenho e com alto valor agregado, visando sua utilização em aplicações tecnológicas.

A baixa interação entre o grafite e o PP motivou a utilização do DMIPF₆ na obtenção dos nanocompósitos, com o objetivo de aumentar a interação entre as fases e a dispersão das cargas na matriz polimérica e, desta forma, ampliando as propriedades do material obtido. Este LI apresenta baixa volatilidade e alta estabilidade térmica, sendo ideal para às altas temperaturas de processamento do polímero.

As principais vantagens associadas a esta tecnologia de produção são: baixa quantidade de carga utilizada, resultando em um material de baixa densidade em relação aos compósitos convencionais; a intercalação da carga na matriz polimérica no estado fundido, visando à aplicação industrial deste processo; a utilização de solventes que apresentam baixa toxicidade, baixo ponto de ebulição e possibilidade de reutilização, pois são facilmente separados do grafite por um processo de evaporação; possibilidade de obter maior rendimento no processo de esfoliação, se comparado a outros métodos de produção de nanolâminas de grafite.

6. METODOLOGIA

6.1. MATERIAIS

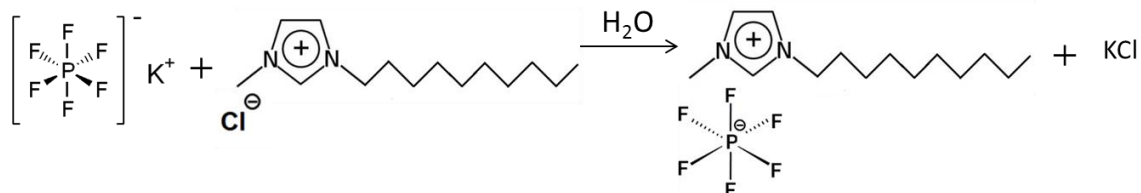
Foram utilizados os seguintes materiais para a preparação dos nanocompósitos: microesferas de polipropileno isotático homopolímero (H-503) com índice de fluidez de 3,5 g/10 min e densidade 0,905 g/cm³, fornecido pela Braskem S.A; Antioxidante Irganox B215 da Ciba; Grafite expandido Micrograf HC11, fornecido pela Nacional de Grafite Ltda, com teor de cinzas de 0,5%; cloreto de 1-n-decil-3-metilimidazólio (Sigma Aldrich); hexafluorofosfato de potássio (Sigma Aldrich); carbonato de sódio (Grupo Química). Além disso, foram utilizados os seguintes solventes: *N,N*-dimetilformamida (DMF), comercializado pela Vetec; acetonitrila P.A. (ACN), comercializada pela Labsynth; tetrahidrofurano (THF), comercializado pela Nuclear; diclorometano P.A., comercializado pela Anidrol.

6.2. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO

A estabilidade térmica dos líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio aumenta com o aumento do ânion (FREDLAKE et al., 2004). Deste modo, a fim de evitar a degradação térmica do líquido iônico utilizado, devido à alta temperatura de processamento do polímero, foi realizada a troca ou metátese do ânion. Ademais, o aumento do volume do ânion pode resultar em maior separação das lamelas. A troca iônica consistiu na reação entre o líquido iônico comercial, cloreto de 1-n-decil-3-metilimidazólio (DMICl), com o sal hexafluorofosfato de potássio (KPF₆), adicionado em excesso, de acordo com a metodologia adaptada descrita por Cassol et al. (2006).

A reação foi feita em meio aquoso e mantida sob agitação magnética por 1 hora. Após o tempo de reação adicionou-se diclorometano, e as fases orgânica e aquosa foram separadas em pêra de separação. A fase orgânica foi seca com carbonato de sódio, que foi removido por filtração. A fim de verificar a presença de Cl⁻ residual, uma alíquota da fase orgânica contendo o DMIPF₆ foi adicionada a uma solução de AgNO₃ sob agitação, não havendo formação de precipitado. Posteriormente, o solvente foi evaporado sob aquecimento e pressão reduzida. O líquido iônico obtido foi o hexafluorofosfato de 1-decil-3-metilimidazólio (DMIPF₆), e a reação de troca iônica está representada na Figura 10.

Figura 10. Representação da reação de troca iônica do ânion Cl^- pelo PF_6^- para a obtenção do LI hexafluorofosfato de 1-n-decil-3-metilimidazólio.



6.3. ESFOLIAÇÃO MECÂNICA DO GRAFITE

O grafite esfoliado (GR) foi obtido através da esfoliação mecânica, em banho de ultrassom (USB), de suspensões contendo 10% em massa de grafite expandido (GE) em ACN, THF e DMF, a fim de avaliar a influência do solvente no processo. O equipamento empregado foi um ultrassom da marca Branson 1800, com potência de 70 W e frequência de 40 kHz. Foi utilizado um balão Schlenk de 250 mL contendo 10 g de grafite em solvente. Esse sistema foi mantido por 7 horas sob ultrassonificação, para cada amostra avaliada. Este tempo de esfoliação foi definido de acordo com resultados obtidos anteriormente por nosso grupo de pesquisa. Além disso, foram preparadas suspensões de grafite com adição lenta e contínua do DMIPF_6 , durante o processo de ultrassonificação, de acordo com procedimento descrito por Notley (2012). Em seguida, foi realizada a secagem do solvente utilizando pressão reduzida e, posteriormente, as amostras foram mantidas por 12 horas em estufa a vácuo, sob aquecimento, para a remoção do solvente residual.

Posteriormente, foi avaliado o efeito do tempo sob sonificação na estrutura do grafite a fim de otimizar o processo de esfoliação. Foram retiradas alíquotas das suspensões contendo grafite e líquido iônico, em THF, durante diferentes tempos de esfoliação em banho de ultrassom. Em seguida, este método de esfoliação foi comparado à esfoliação em ultrassom de ponteira (USP) marca Branson 450 D, com potência de 400W, frequência de 20kHz. Empregou-se uma suspensão contendo 10% em massa de grafite expandido, em THF contendo DMIPF_6 , e esta foi mantida por 79 minutos sob sonificação, no sistema de pulsos, e com amplitude de 40%. Além disso, foi verificada a utilização dos métodos combinados, empregando 12,5 minutos em USP, seguido de 120 minutos em USB e mais 12,5 minutos em USP. Este tempo foi calculado considerando a mesma energia elétrica consumida em cada um dos métodos, de acordo com a potência dos equipamentos empregados, e utilizando a metodologia modificada descrita por Buzaglo, M. et al. (2013).

6.4. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os grafites foram previamente misturados ao PP em uma concentração de 2% em massa em relação ao polímero, em seguida, a intercalação foi realizada através de mistura no estado fundido. Também foram preparados compósitos através da mistura dos componentes, sem utilização do USB, estes foram denominados GE/PP, GE+LI/PP e LI/PP. A mistura foi realizada em uma extrusora Haake (modelo Rheomex PTW) com dupla rosca corrotacional com diâmetro de 16 mm e $L/D = 25$. O perfil de temperatura da zona de alimentação para a matriz foi de 170, 185, 195, 190, 185, 180°C, com uma velocidade de rosca de 150 rpm. Para evitar a degradação térmica das amostras, durante o processamento, foram adicionados 2000 ppm de um antioxidante às formulações.

Após o processamento, os nanocompósitos foram granulados em uma peletizadora e os pellets obtidos foram utilizados para obtenção dos corpos de prova. Foi utilizada uma injetora Battenfeld Plus 350 e obtiveram-se corpos de prova tipo I, conforme a norma ASTM D 638, através de moldagem por injeção de acordo com a norma ASTM D 4101. Esses materiais foram utilizados na realização dos ensaios de resistência a tração, DMA, das análises por MET e MEV. Para as análises térmicas, por TGA e DSC, o material foi analisado na forma de filmes finos, obtidos por prensagem dos pellets em prensa hidráulica na temperatura de 190° e pressão de cinco toneladas.

6.5. CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE E DOS NANOCOMPÓSITOS

6.5.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e comprimentos de onda da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos dos sólidos. Na técnica de análise por difração de raios-X, quando esta radiação incide sobre a amostra, uma fração do feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons ou íons que constituem a amostra e se encontram na trajetória do feixe. Para cada sólido, um conjunto de planos característico irá reemitir o feixe e, quando a condição de Bragg é satisfeita, a interferência construtiva gera um padrão de difração característico de cada material. A equação 1 é conhecida como lei de Bragg, onde n corresponde

à ordem de difração, λ é o comprimento de onda do raio-X (Å), d é a distância entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos e θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente (CALLISTER JR; G.RETHWISCH, 2012).

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (1)$$

A dimensão do cristal de grafite foi estimado através da equação de Scherrer (equação 2), onde C é a diâmetro do cristal e β é a largura a meia altura do pico de difração, em nm, obtida através da largura a meia altura do pico de difração em graus (β').

$$C = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (2)$$

O grafite foi analisado por DRX a fim de verificar a modificação de sua estrutura cristalina devido ao tratamento em ultrassom. As amostras foram analisadas na forma de pó em um difratômetro Siemens D500, operado em modo reflexão, com comprimento de onda da radiação incidente de 1.54Å (Cu) e os dados foram coletados de 1 a 45° com ângulo de passo de 0,05°.

6.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Nesta técnica de análise térmica a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (CANEVAROLO JR. et al., 2007). Esta técnica foi empregada a fim de determinar a estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao PP.

As análises foram feitas em um equipamento TA Instruments QA 50, onde as amostras foram aquecidas na faixa de 30 °C à 700° C, mantendo uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio. Utilizou-se $10 \pm 0,3$ mg de material na forma de filmes e foram determinadas as temperaturas inicial de degradação (5% de perda de massa), representada por $T_{5\%}$, e a temperatura na qual a taxa de degradação é máxima (T_p) para os materiais.

6.5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Quando o polímero passa por uma mudança física ou química observa-se uma variação correspondente na entalpia. A análise por DSC se baseia na medida da diferença de variação de entalpia, entre o polímero e um material de referência, quando este processo for promovido a uma variação controlada de temperatura (LUCAS et al., 2001).

Os materiais foram analisados por DSC em um equipamento TA Instruments DSC Q20, na faixa de temperatura de 30 °C à 180 °C, utilizando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio. Foram utilizados $7 \pm 0,3$ mg de amostra na forma de filmes finos. A temperatura de fusão (T_m) foi obtida no segundo aquecimento e a história térmica dos materiais foi eliminada através do primeiro aquecimento até 180 °C.

O grau de cristalinidade dos materiais (X_c) foi calculado à partir da área sob o pico de fusão das amostras. Empregou-se a relação abaixo (equação 3), onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra (área sob o pico endotérmico), w é a fração em peso de PP no nanocompósito e ΔH_m° é o calor de fusão do polipropileno isotático hipoteticamente 100% cristalino, cujo valor considerado foi de 190 J/g. (AMASH et al., 2000).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \times \Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (3)$$

6.5.4. Ensaio de Resistência à Tração

Este ensaio consiste na aplicação de uma deformação sob tração, a velocidade constante, até a ruptura do material ou até que a deformação alcance um valor pré-estabelecido, possibilitando a medida ou cálculo de alguns parâmetros mecânicos. Dentre estes parâmetros pode-se citar a resistência à tração, que corresponde à tensão máxima suportada pelo corpo de prova durante o ensaio, e o módulo de Young ou módulo de elasticidade, que é a razão entre a tensão e a deformação na região linear da curva tensão *versus* deformação, ou seja, na região de comportamento elástico (CANEVAROLO JR. et al., 2007).

Para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais os corpos de prova foram submetidos à ensaios de resistência à tração, em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 10.000, a uma

velocidade de ensaio de 50 mm/min conforme norma ASTM D 638. As amostras analisadas foram ambientadas por 48 h a 23 °C antes do ensaio.

6.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No microscópio eletrônico de varredura a irradiação da amostra, com elétrons, provoca a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e de raios X. A imagem é obtida pela detecção de elétrons secundários e retroespalhados. Em amostras não condutoras, é necessário realizar um revestimento por um filme condutor, evitando o acúmulo de carga negativa sobre o material analisado (CANEVAROLO JR. et al., 2007).

Os nanocompósitos foram analisados por MEV com o objetivo de verificar a morfologia, distribuição das cargas pela matriz e a adesão entre as fases. Utilizou-se um equipamento JEOL JSM – 6060 com uma tensão de aceleração de 10 kV. A preparação das amostras foi feita através da submersão dos materiais em nitrogênio líquido por 5 minutos e, após este tempo, os mesmos foram imediatamente fraturados. As amostras foram fixadas sobre suportes metálicos e suas superfícies foram recobertas com uma fina camada de ouro.

6.5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise por MET consiste na geração de um feixe de elétrons que é acelerado em uma coluna, sob alto vácuo, em direção à amostra, empregando um potencial elétrico positivo. Ao atingir a amostra, uma parte dos elétrons do feixe incidente é transmitida, enquanto a outra pode ser difratada por um arranjo periódico de planos atômicos, gerando contraste por difração. Os elétrons transmitidos são focados por uma lente objetiva em uma imagem que é ampliada através de lentes. As partes mais escuras da imagem correspondem a regiões nas quais poucos elétrons foram transmitidos, ou seja, regiões mais densas ou espessas, que no caso deste trabalho correspondem aos tactóides e as lamelas do grafite. Estas regiões difratam o feixe incidente, diferentemente das regiões correspondentes a matriz polimérica, que se apresentam como áreas mais claras, devido aos elétrons transmitidos (CANEVAROLO JR. et al., 2007).

A morfologia dos nanocompósitos de PP foi avaliada por TEM em um microscópio JEOL JEM - 1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80 kV. Cortes com espessura de 70 nm feitos

perpendicularmente ao fluxo de injeção dos corpos de prova, utilizando uma câmara criogênica acoplada ao ultramicrotomo (RMC CR-X), na temperatura de -80 °C. Foi utilizada uma lâmina de diamante e a coleta dos cortes foi feita em telas de cobre de 300 mesh.

6.5.7. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica consiste na aplicação de uma tensão ou deformação de modo oscilatório com baixa amplitude e medir a tensão ou deformação resultante em função da temperatura (LUCAS et al., 2001). Esta técnica fornece informações a respeito dos processos de relaxação, tanto macroscópicos quanto moleculares, permitindo relacionar estes processos a propriedades mecânicas dos nanocompósitos (CANEVAROLO JR. et al., 2007). O PP pode apresentar três relaxações: em torno de 80 °C (transição α), de 8 °C (transição β) e de 100 °C (transição γ). A transição α é atribuída ao deslizamento e rotação das lamelas na fase cristalina, a transição β corresponde à transição vítrea (T_g), e a transição γ é geralmente atribuída à relaxação de alguns segmentos de cadeia nas regiões amorfas (BIKIARIS, 2010).

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas a fim de verificar a alteração do módulo de armazenamento (E'), da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de deflexão térmica (HDT) dos materiais. Foi utilizado um equipamento TA Instruments modelo Q800. As análises foram feitas em single-cantilever, utilizando a porção central dos corpos de prova, com geometria retangular. As amostras foram resfriadas até -30 °C, mantendo esta temperatura por 5 minutos e, em seguida, foram aquecidas até 130 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. A frequência da tensão empregada foi de 1 Hz com deformação de 0,01%. Obteve-se o valor do módulo de armazenamento na temperatura de 25 °C, a temperatura de transição vítrea (T_g) foi medida através do máximo do pico de $\tan \delta$ (razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento) e a HDT foi obtida através das curvas de módulo de armazenamento, sendo a temperatura em que $E' = 794$ MPa de acordo com metodologia desenvolvida por Scobbo Junior (2000).

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. AVALIAÇÃO DO SOLVENTE EMPREGADO NO PROCESSO

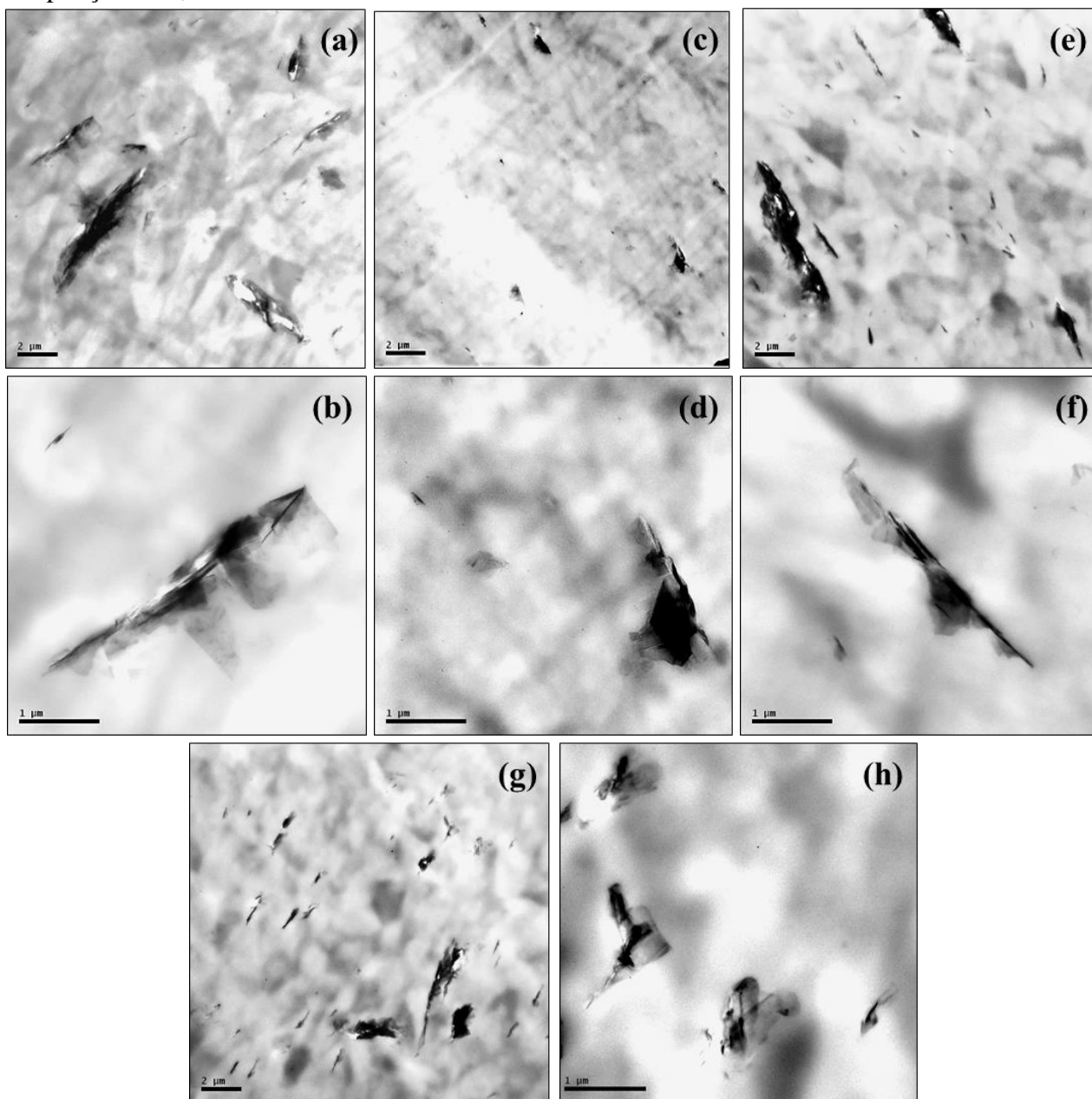
Neste trabalho foi avaliada a utilização de três diferentes solventes no processo de esfoliação do grafite, em banho de ultrassom, com o objetivo de verificar a influência destes na morfologia e propriedades dos nanocompósitos obtidos. Os solventes utilizados foram DMF, ACN e THF. Os nanocompósitos de polipropileno com grafite, obtidos a partir da esfoliação do grafite nestes solventes, foram denominados GRDMF/PP, GRACN/PP e GRTHF/PP, respectivamente. O solvente mais adequado para a obtenção dos nanocompósitos foi determinado por meio da análise das propriedades térmicas, mecânicas e da morfologia destes materiais. O nanocompósito obtido a partir da mistura do grafite expandido no PP foi denominado GE/PP.

7.1.1. Morfologia dos Nanocompósitos

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanocompósitos revelaram que ocorreu uma baixa dispersão das cargas, na matriz de PP, e observa-se a presença de agregados de grafite em todos os materiais analisados (Figura 11).

A literatura demonstra que o DMF promove maior separação das lamelas, devido a maior interação com o grafite em relação aos outros solventes empregados (QIAN et al., 2009). Neste caso, pode-se observar através das micrografias que as nanocargas apresentaram maior tendência à esfoliação e dispersão nos nanocompósitos contendo grafite submetido ao tratamento em ultrassom, em THF, possivelmente devido à diferença de composição do grafite empregado. Percebe-se que o nanocompósito no qual foi empregado DMF apresentou agregados maiores. Ademais, a utilização de ACN, como solvente, resultou em baixa dispersão do grafite no PP.

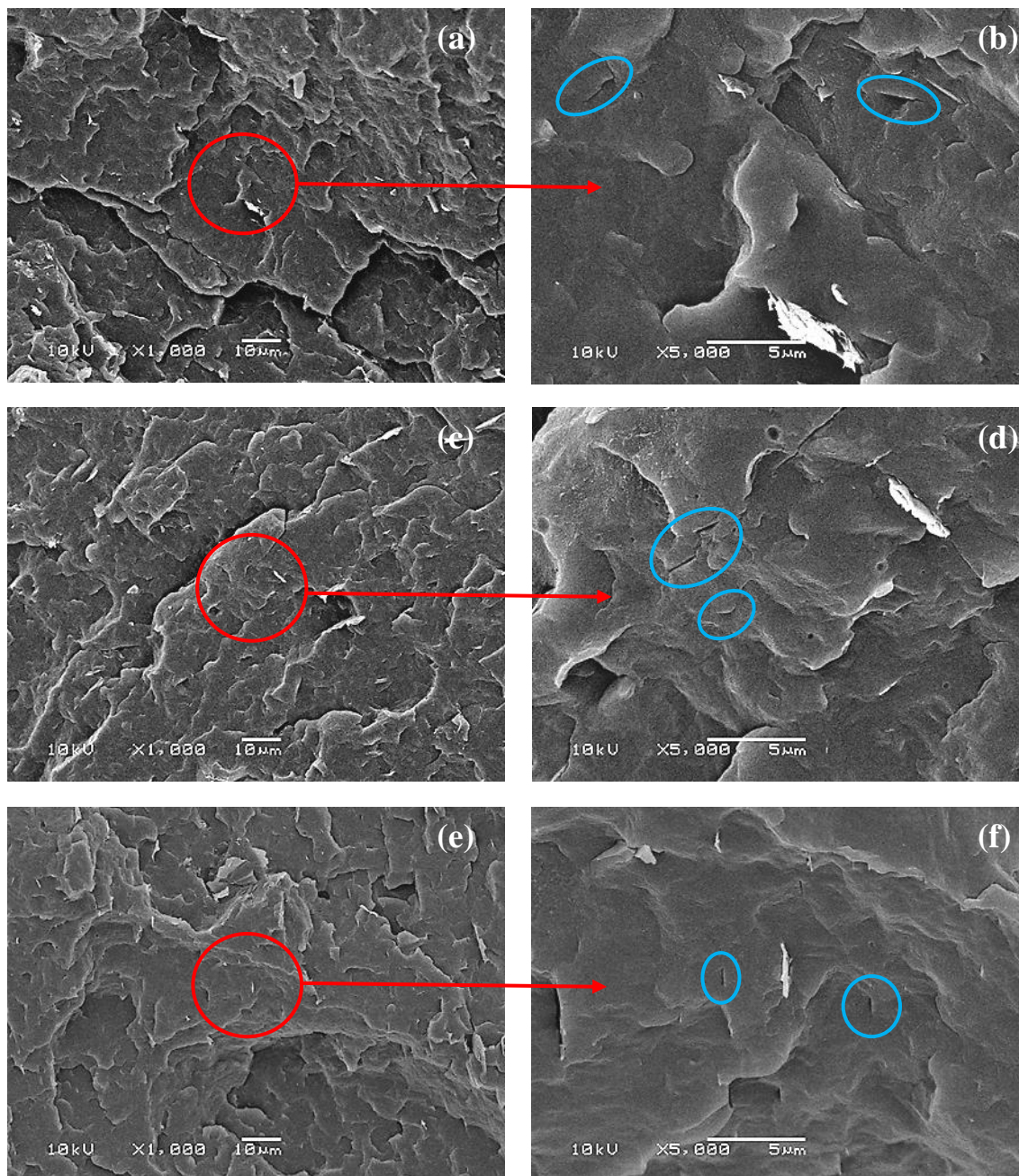
Figura 11. Micrografias de MET dos nanocompósitos de PP com (a) e (b) grafite expandido e grafite esfoliado em (c) e (d) ACN, (e) e (f) DMF e (g) e (h) THF. Imagens obtidas com ampliação de 7,5k e 30k.



Os nanocompósitos submetidos à fratura criogênica apresentaram fraca adesão das partículas de grafite na matriz de PP, independente do solvente utilizado na esfoliação, em ultrassom. De acordo com a literatura, quando a interação entre as fases é fraca podem surgir vazios e fendas, na interface, criando um mecanismo que interrompe a propagação das falhas e reduz a absorção de energia pelo material, podendo resultar em menor resistência à fratura

(FERREIRA et al., 2013). Através das imagens obtidas por MEV (Figura 12), observam-se áreas (em azul) que podem representar pontos de arrancamento das cargas da matriz, demonstrando a fraca adesão interfacial entre o PP e o grafite.

Figura 12. Imagens de MEV dos nanocompósitos de PP com (a) e (b) grafite expandido e grafite esfoliado em (c) e (d) ACN, e (e) e (f) THF.

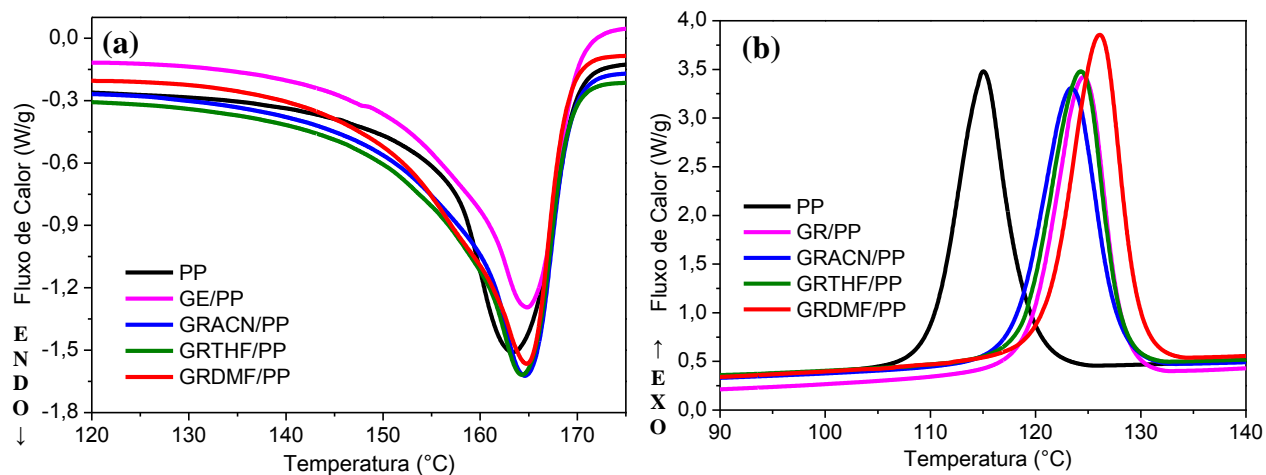


7.1.2. Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos

Os resultados obtidos por DSC demonstram que não houve variação significativa na temperatura de fusão (T_m) do polímero (Figura 13-a) e no grau de cristalinidade (Tabela 1) do mesmo após a adição de grafite. Entretanto, a adição de grafite esfoliado em ultrassom, resultou em alargamento do pico de fusão. Este resultado pode indicar que o processo de secagem não foi suficiente para a remoção de todo o solvente, deste modo, a presença de solvente residual pode ter modificado a estrutura dos cristalitos devido à alteração no arranjo das lamelas do PP.

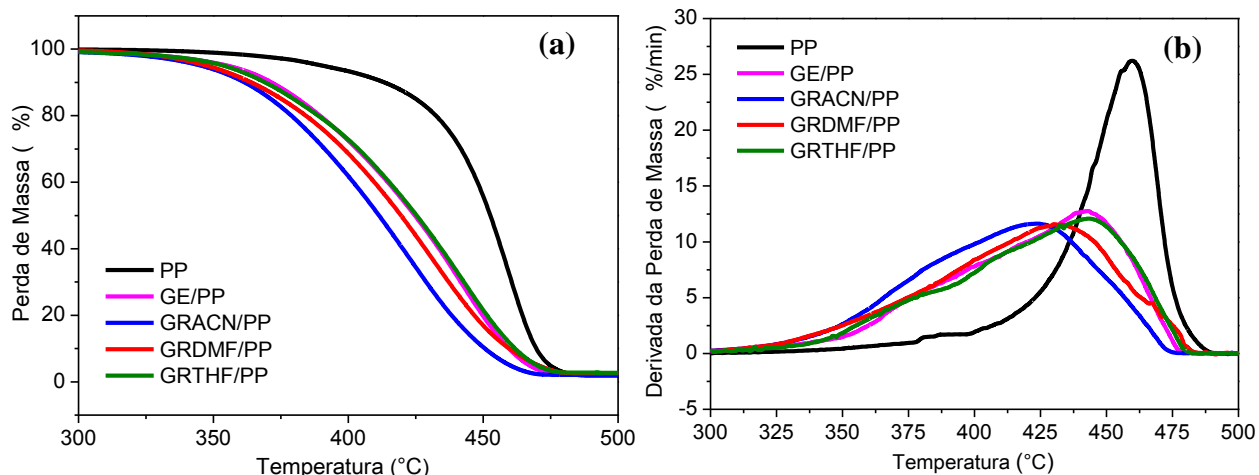
A temperatura de cristalização (T_c) apresentou um aumento de 8-11°C quando o grafite foi adicionado na matriz polimérica (Figura 13-b). Este resultado pode indicar que o grafite atuou como um agente nucleante na cristalização do PP, reduzindo a barreira de nucleação provocada pela energia livre de superfície interfacial (FERREIRA et al., 2013). O aumento na temperatura de cristalização do PP é uma vantagem produtiva durante o processamento, pois resulta na redução do tempo por ciclo produtivo, aumentando a produtividade deste material.

Figura 13. Curvas de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) para os nanocompósitos de PP/grafite com (GR) e sem tratamento (GE), em USB, em ACN, THF e DMF.



A Figura 14 apresenta as curvas de perda de massa (TG) e derivada da perda de massa (DTG) dos nanocompósitos. Os resultados das análises termogravimétricas indicaram uma redução na temperatura inicial de degradação do polímero ($T_{5\%}$), após a adição de grafite, inclusive para os nanocompósitos contendo grafite tratado via ultrassonificação. Além disso, houve uma redução na temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima.

Figura 14. Termogramas de TG (a) e DTG (b) para os nanocompósitos de PP/grafite com (GR) e sem tratamento (GE), em USB, em ACN, THF e DMF.



Nanocargas lamelares vêm sendo aplicadas em nanocompósitos a fim de ampliar a sua estabilidade térmica, pois devido a sua estrutura lamelar podem atuar como uma barreira física, dificultando a difusão dos gases gerados pelo processo de degradação (KUILA et al., 2012). Quando as nanolâminas de grafite encontram-se bem dispersas, podem formar camadas protetoras de resíduos carbonizados, durante a combustão do polímero, reduzindo a taxa de liberação de calor e aumentando a estabilidade térmica dos nanocompósitos (DITTRICH et al., 2013).

Entretanto, os resultados obtidos (Tabela 1) indicam que a adição de grafite no PP resultou em redução da estabilidade térmica deste polímero. Deste modo, acredita-se que a baixa dispersão desta carga impossibilitou sua ação como barreira para os produtos de degradação. Pode-se observar, inclusive, que o nanocompósito no qual foi utilizado ACN como solvente na esfoliação do grafite apresentou maior redução na estabilidade térmica, em relação ao PP, sendo este o nanocompósito que apresentou menor dispersão das cargas na matriz. Ademais, a alta condutividade térmica desta carga pode ter facilitado a transferência de calor para a matriz e, assim, acelerado o processo de degradação do polímero. Na tabela 1 encontram-se os dados obtidos através das análises dos materiais por DSC e TGA.

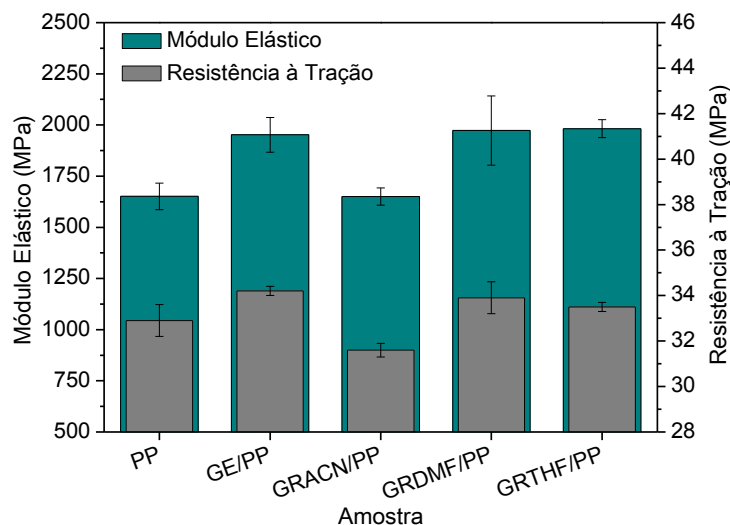
Tabela 1. Temperatura inicial de degradação ($T_{5\%}$) e temperatura na qual ocorre a taxa máxima de degradação (T_p) dos nanocompósitos, obtidas por TGA. Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau da cristalinidade (X_c) dos nanocompósitos, obtidos por DSC.

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	T_p (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PP	390	460	163	115	101,6	53
GE/PP	343	443	165	125	95,35	51
GRACN/PP	345	424	165	123	107,2	58
GRDMF/PP	347	432	165	126	107,5	58
GRTHF/PP	353	443	164	124	107,4	58

7.1.3. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos

O comportamento mecânico dos nanocompósitos, avaliado por ensaios de resistência a tração, pode ser visualizado na Figura 15. A adição de grafite resultou em aumento na rigidez do PP, indicado pelo aumento do módulo elástico, exceto na amostra contendo grafite esfoliado em ACN. Este aumento pode ser explicado pelo efeito de reforço das lamelas na matriz, o qual pode ser atribuído à efetiva transferência de tensão entre a matriz e a nanocarga (INUWA et al., 2014).

Figura 15. Módulo elástico e resistência à tração dos nanocompósitos de PP/grafite com (GR) e sem tratamento (GE), em USB, em ACN, THF e DMF.



No caso da amostra GRACN/PP acredita-se que a fraca interação grafite/solvente, durante a esfoliação, resultou em aglomeração das partículas. Consequentemente, houve baixa dispersão desta carga na matriz de PP, como foi observado pelas micrografias de MET. Percebe-se, inclusive, uma leve redução da resistência à tração do GRACN/PP (Tabela 2), com relação ao PP, que pode indicar que a transferência de tensão da matriz para a carga foi dificultada neste caso, possivelmente devido à presença de aglomerados (LANDEL, NIELSEN, 1993).

O tratamento do grafite, em banho de ultrassom, não resultou em modificações significativas no módulo elástico e na resistência a tração dos nanocompósitos. Os valores de módulo e resistência à tração dos materiais encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Módulo elástico e resistência à tração dos nanocompósitos de PP com grafite expandido (GE) e grafite esfoliado em diferentes solventes (GR).

Amostra	Módulo Elástico (MPa)	Resistência à Tração (MPa)
PP	1651 ± 65	32,9 ± 0,7
GE/PP	1952 ± 85	34,2 ± 0,2
GRACN/PP	1650 ± 42	31,6 ± 0,3
GRDMF/PP	1973 ± 169	33,9 ± 0,7
GRTHF/PP	1982 ± 44	33,5 ± 0,2

Considerando os resultados obtidos anteriormente, optou-se por dar continuidade neste trabalho utilizando apenas THF e ACN como solventes no processo de esfoliação, visto que a utilização de DMF resultou em nanocompósitos com morfologia e propriedades semelhantes ou inferiores aos materiais obtidos utilizando THF. Deste modo, pode-se economizar energia no processo de remoção do solvente, pois o DMF apresenta um alto ponto de ebulição (153°C) em comparação com a ACN (82°C) e o THF (66°C).

7.2. EFEITO DO LÍQUIDO IÔNICO NA OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

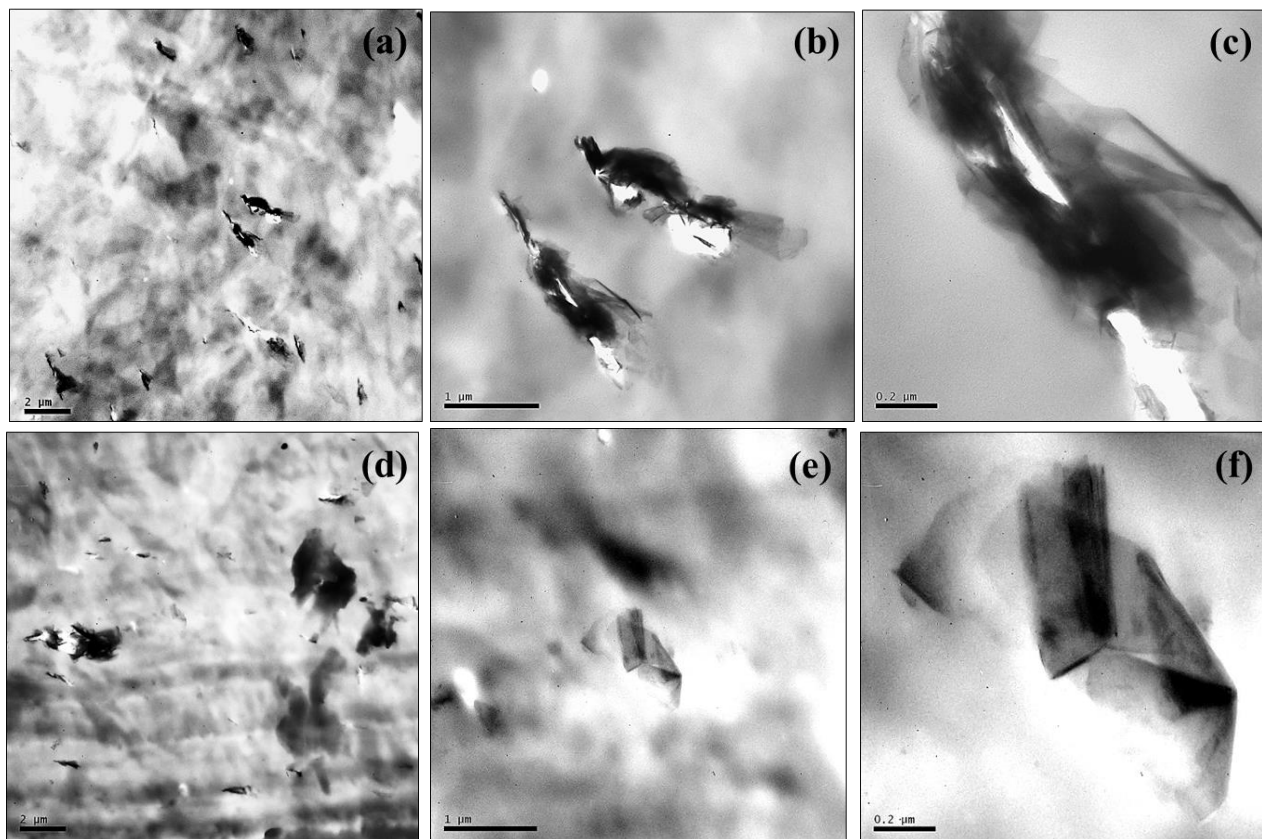
O líquido iônico empregado na obtenção dos nanocompósitos foi o DMIPF₆. Este foi adicionado durante a esfoliação do grafite em banho de ultrassom, utilizando ACN e THF como solventes. Os nanocompósitos obtidos a partir do grafite esfoliado na presença de LI foram

denominados GRACN+LI/PP e GRTHF+LI/PP. Estes materiais foram avaliados em relação as suas propriedades térmicas, mecânicas e morfologia e comparados aos nanocompósitos obtidos sem adição de LI a fim de verificar o efeito da adição deste composto. O material obtido por meio da mistura do LI no PP, diretamente na extrusora, denominado LI/PP e o material obtido da mistura do grafite expandido, com o LI e o PP, na extrusora, denominado GE+LI/PP foram avaliados com respeito às propriedades térmicas apenas.

7.2.1. Morfologia dos Nanocompósitos

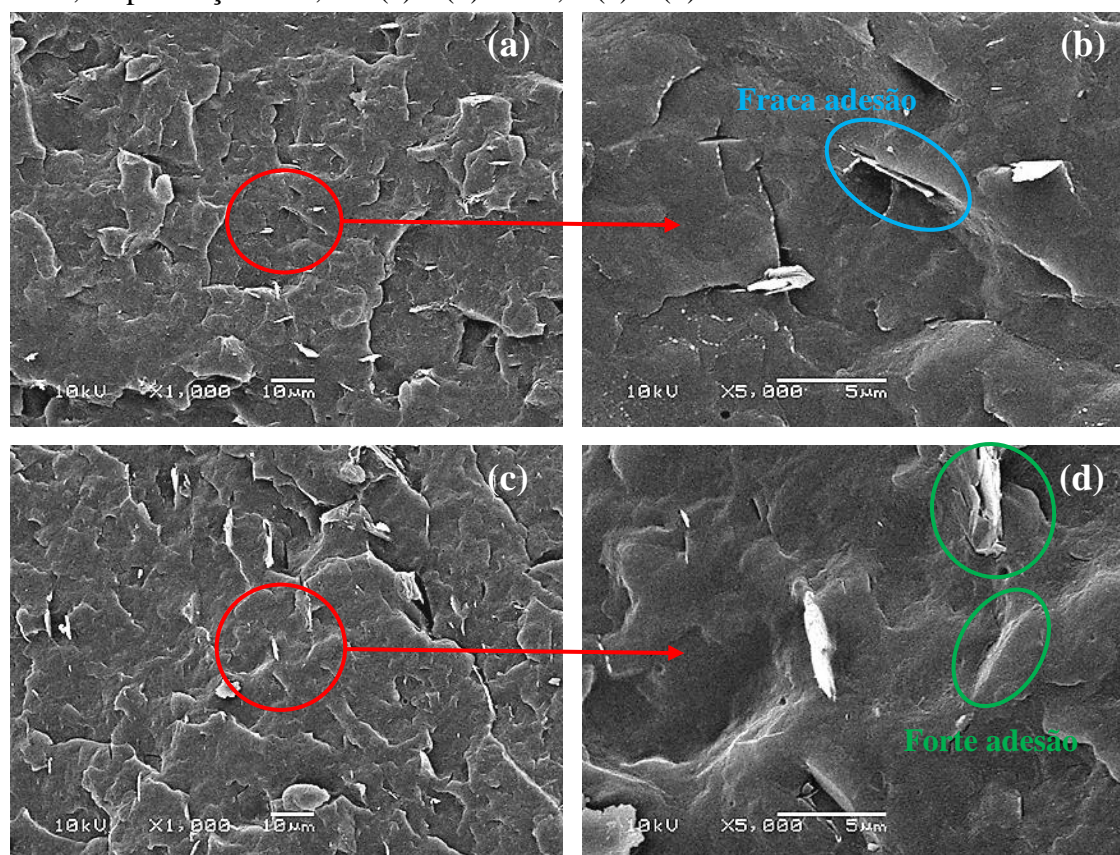
As imagens de MET dos nanocompósitos, contendo DMIPF₆, demonstram que não houve modificação significativa na dispersão das cargas na matriz após a adição do LI (Figura 16). Isto indica que, possivelmente, o LI não auxiliou no processo de esfoliação do grafite, em ultrassom, não atuando com surfactante nos sistemas estudados neste trabalho.

Figura 16. Micrografias de MET dos nanocompósitos de PP com grafite esfoliado, em USB, em THF (a, b, c) e ACN (d, e, f), com adição de LI. Imagens com ampliação de 7,5k, 30k e 100k.



As imagens de MEV dos nanocompósitos, contendo DMIPF₆ (Figura 17), demonstram maior adesão do grafite na matriz quando o THF foi empregado como solvente, na esfoliação em ultrassom. Acredita-se que a maior interação entre o grafite e este solvente, devido a maior semelhança no valor do δ_D , possibilitou a maior penetração do solvente entre as lamelas e resultou em maior incorporação do LI no grafite. Esta maior incorporação resultou em maior adesão do grafite no PP, em relação à utilização de ACN.

Figura 17. Imagens de MEV dos nanocompósitos de PP contendo grafite esfoliado, em USB, na presença de LI, em (a) e (b) ACN, e (c) e (d) THF.

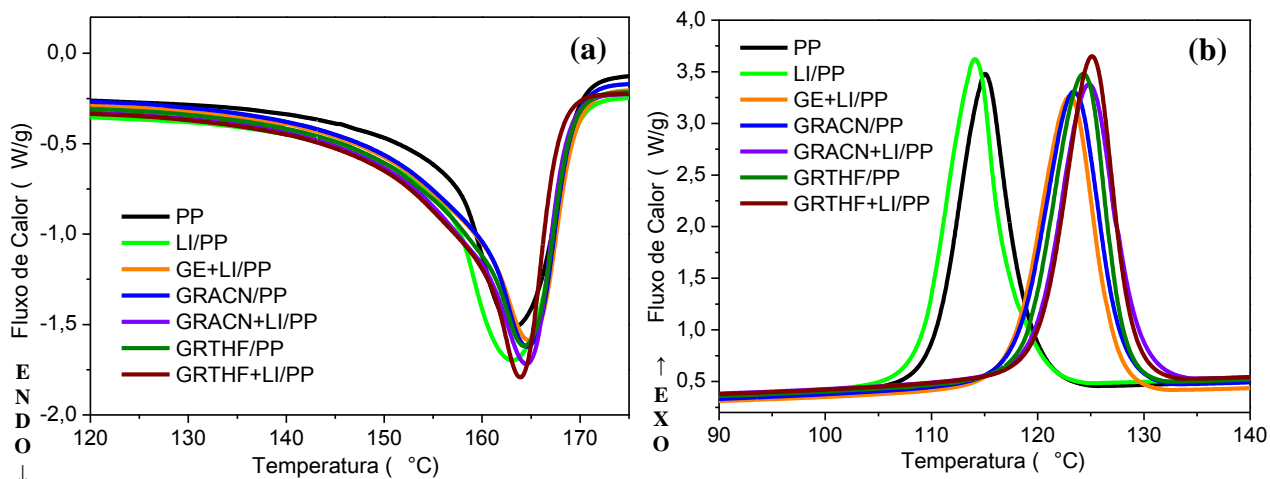


7.2.2. Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos

A adição do DMIPF₆, e do mesmo associado ao grafite, não provocou alterações significativas na temperatura de cristalização dos nanocompósitos, como pode ser observado na Figura 18(b) e na Tabela 3. Este resultado indica que o LI não apresentou efeito nucleante na cristalização do PP.

A temperatura de fusão (Figura 18-a) e o grau de cristalinidade (Tabela 3) do polímero também não apresentaram variações significativas com a adição do LI. Portanto, a quantidade de LI adicionada neste sistema parece não modificar significativamente a estrutura do polímero.

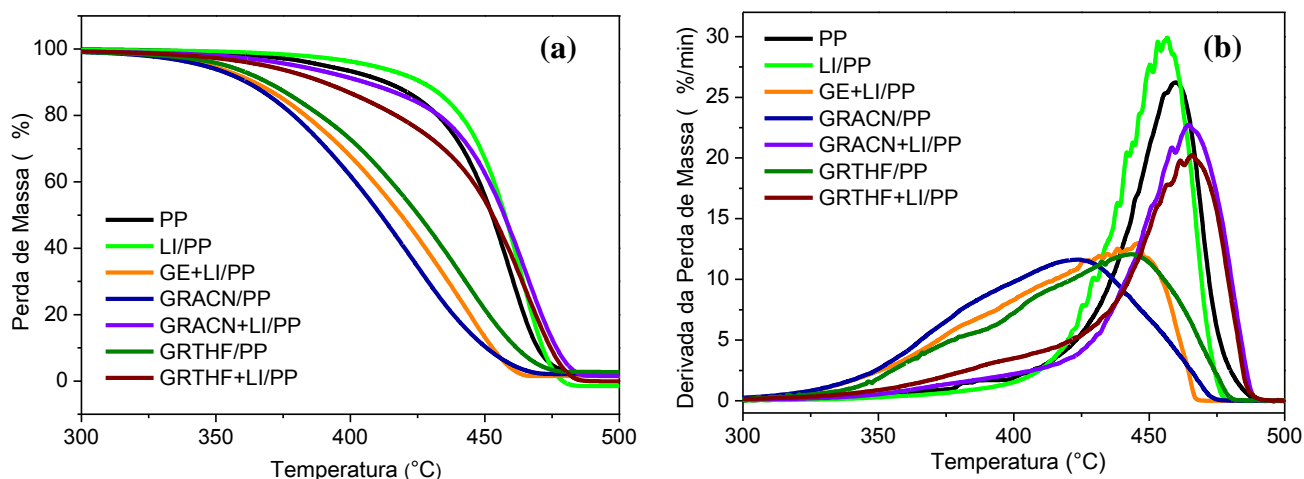
Figura 18. Curvas de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) para os nanocompósitos de PP/grafite com (GR) e sem (GE) tratamento, em USB, em ACN e THF, e com adição de LI.



A Figura 19 apresenta as curvas de perda de massa (TG) e de derivada de perda de massa (DTG) dos nanocompósitos. Após a adição de LI, associado ao grafite, observa-se uma redução menos acentuada na temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos (Figura19-a).

Os nanocompósitos contendo LI apresentaram um aumento de até 6°C na temperatura na qual a taxa de degradação é máxima (T_p), em relação ao PP. Este aumento foi mais significativo se comparado aos nanocompósitos sem adição de LI. Este resultado sugere que o DMIPF₆ pode ter atuado como compatibilizante entre as nanolâminas de grafite e a matriz polimérica, promovendo maior interação entre as fases e, assim, ampliando a estabilidade térmica do PP. Além disso, se o grafite estiver facilitando a transferência de calor para o polímero, a presença de líquido iônico na interface destes materiais poderia reduzir este efeito. Os resultados das análises térmicas estão apresentados na Tabela 3.

Figura 19. Termogramas de TG (a) e DTG (b) para os nanocompósitos de PP/grafite com (GR) e sem (GE) tratamento, em USB, em ACN e THF, e com adição de LI.



O nanocompósito obtido através da mistura física dos componentes diretamente na extrusora, denominado GE+LI/PP, apresentou redução na estabilidade térmica em relação ao PP (Tabela 3). Deste modo, acredita-se que a etapa de esfoliação em ultrassom é necessária para que o LI possa incorporar nas lamelas do grafite e, posteriormente, facilitar a interação do mesmo com o PP. Além disso, a adição de LI no PP por mistura no estado fundido resultou em aumento da $T_{5\%}$, porém, a estabilidade térmica do PP não apresentou variação significativa com a adição do DMIPF₆.

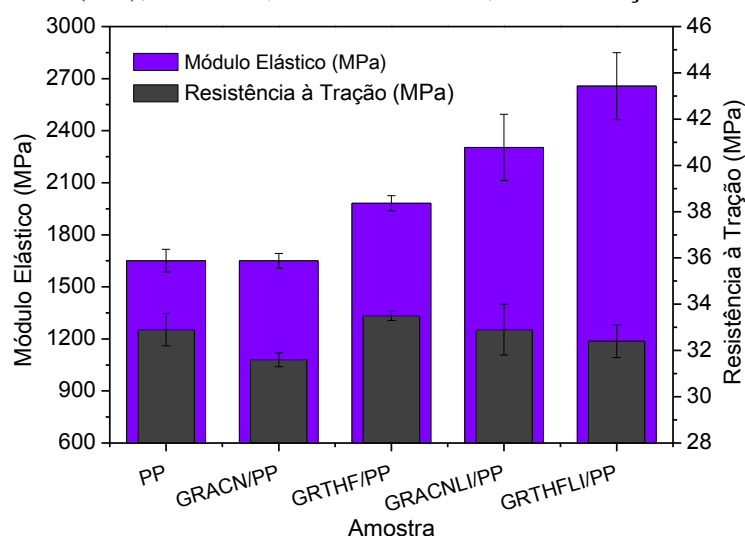
Tabela 3. Temperatura inicial de degradação ($T_{5\%}$) e temperatura na qual ocorre a máxima degradação (T_p) dos nanocompósitos, obtidas por TGA. Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau da cristalinidade (X_c) dos nanocompósitos, obtidos por DSC.

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	T_p (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PP	390	460	163	115	101,6	53
LI/PP	408	456	163	114	114,5	60
GE+LI/PP	348	446	165	123	108,5	58
GRACN/PP	345	424	165	123	107,2	58
GRTHF/PP	353	443	164	124	107,4	58
GRACN+LI/PP	380	464	165	125	111,2	60
GRTHF+LI/PP	369	466	164	125	108,3	58

7.2.3. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos

A Figura 20 demonstra as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, obtidas através de ensaios de resistência a tração. A adição de LI promoveu um maior incremento no módulo elástico do polímero, possivelmente em consequência da maior interação entre o polímero e o grafite, auxiliada pelo DMIPF₆. Entretanto, apesar de alguns estudos relacionarem o aumento da resistência à tração, em nanocompósitos contendo grafite, a maior adesão entre as fases e dispersão das nanocargas na matriz (KUILA et al., 2010; INUWA et al., 2014), neste estudo não ocorreu variação significativa nesta propriedade.

Figura 20. Módulo elástico e resistência à tração dos nanocompósitos de PP com grafite esfoliado (GR), em USB, em ACN e THF, e com adição de LI.



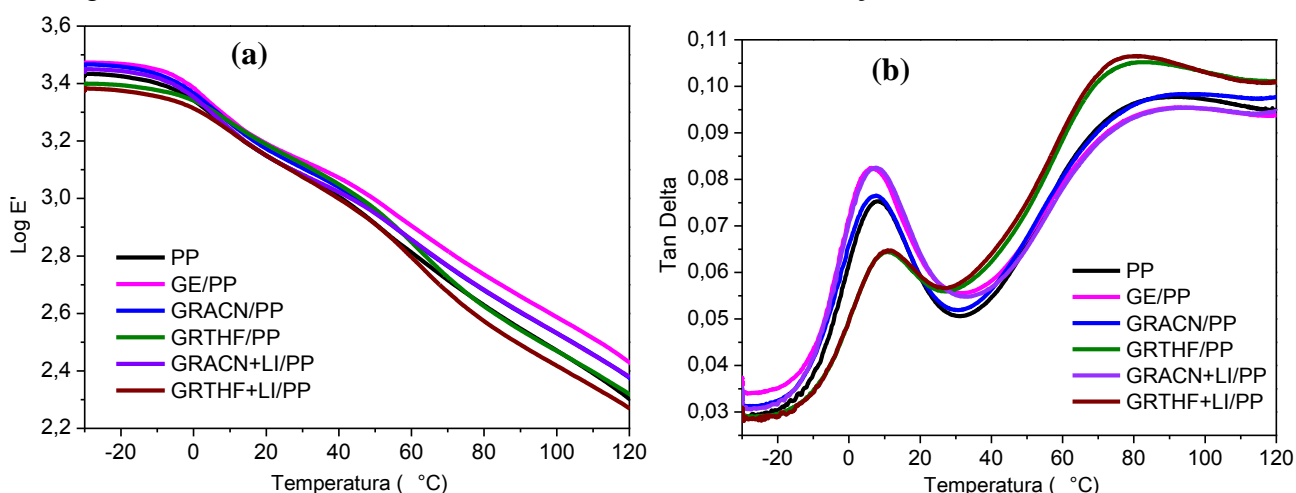
A Figura 21-a demonstra o comportamento do módulo de armazenamento em diferentes temperaturas. A Figura 21-b apresenta o amortecimento ou fator de perda ($\tan \delta$), que relaciona o módulo de perda (E'') com o módulo de armazenamento (E'), sendo a razão entre estes dois parâmetros (E''/E'). Portanto, $\tan \delta$ relaciona a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (na forma de energia potencial ou elástica) (CANEVAROLO JR. et al., 2007).

As análises por DMA (Tabela 4) demonstram que houve um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) para os materiais cujo grafite foi tratado, em ultrassom, na presença de THF. Este efeito pode indicar que este solvente, por apresentar maior interação com as lamelas do

grafite, resultou em maior separação das lamelas e, conseqüentemente, maior dispersão das cargas no PP. A maior dispersão do grafite na matriz pode resultar em restrição da movimentação molecular dos segmentos amorfos do polímero, devido ao impedimento pelo grafite, promovendo o aumento da T_g (FERREIRA et al., 2013).

O uso do THF como solvente promoveu, inclusive, redução do valor de $\tan \delta$ (Figura 21-b), que pode indicar melhoria das interações entre a carga e o polímero (KAR; MAJI; BHOWMICK, 2009). Esta melhoria também poderia ser relacionada à maior separação das lamelas, pelo uso deste solvente, resultando em diminuição da interface de adesão entre a matriz e a carga devido à redução da área superficial dos tactóides.

Figura 21. Logaritmo do Módulo de armazenamento (a) e $\tan \delta$ (b) dos nanocompósitos de PP com grafite esfoliado (GR), em USB, em ACN e THF, e com adição de LI.



O módulo de armazenamento (E') do PP, medido à 25°C, apresentou aumento quando foi adicionado grafite a esta matriz (Tabela 4), indicando aumento na rigidez destes materiais. Entretanto, a adição de grafite associado ao LI não resultou em modificação no E' nesta temperatura.

A (HDT) está relacionada com a rigidez do material a temperaturas mais altas, representando o limite superior de estabilidade do material, em serviço, sem apresentar deformação física significativa (WONG, 2003). O maior aumento na temperatura de deflexão térmica (HDT) foi observado para o nanocompósito contendo grafite expandido (GE/PP). Na tabela 4 encontram-se os dados obtidos por meio dos ensaios de tração e das análises por DMA.

Tabela 4. Módulo Elástico e resistência à tração dos nanocompósitos, obtidos através de ensaios de tração. Temperatura de transição vítrea (Tg), módulo de armazenamento (E') à 25° C e temperatura de deflexão térmica (HDT) dos nanocompósitos, obtidos por DMA.

Amostra	Módulo Elástico (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Tg (°C)	E' (MPa)	HDT (°C)
PP	1651 ± 65	32,9 ± 0,7	8,51	1298	51
GE/PP	1952 ± 85	34,2 ± 0,2	6,30	1445	60
GRACN/PP	1650 ± 42	31,6 ± 0,3	7,79	1375	55
GRTHF/PP	1982 ± 44	33,5 ± 0,2	11,07	1422	56
GRACN+LI/PP	2303 ± 191	32,9 ± 1,1	7,54	1298	55
GRTHF+LI/PP	2657 ± 193	32,4 ± 0,7	10,79	1294	51

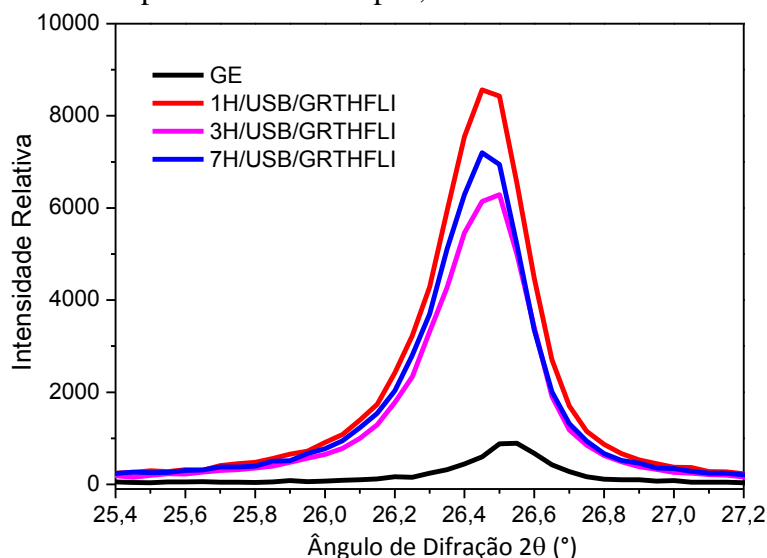
7.3. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE ESFOLIAÇÃO EM ULTRASSOM

O efeito da utilização do banho de ultrassom na estrutura do grafite e a influência do tempo de esfoliação, através deste método, foram avaliados a fim de verificar a eficiência desta metodologia e otimizar o sistema empregado.

7.3.1. Efeito do Tempo de Esfoliação na Estrutura do Grafite

Na Figura 22, encontram-se os difratogramas de raios-X que apresentam o pico de difração do plano (002) dos grafites, contendo LI. Estes grafites foram submetidos à ultrassonificação, por diferentes tempos (1 h, 3 h e 7 h), empregando THF como solvente. Na Tabela 5 observa-se o ângulo de difração (2θ) e os parâmetros calculados aplicando-se a lei de Bragg e a equação de Scherrer. De acordo com os parâmetros calculados, pode-se observar que a esfoliação em USB se mostrou eficiente na separação das lamelas do grafite, reduzindo o diâmetro do cristal (C) e ampliando a distância interlamelar (d), na maioria dos casos.

Figura 22. Pico de difração do plano (002) dos grafites, contendo LI, submetidos à esfoliação em USB por diferentes tempos, utilizando THF como solvente.



A modificação do tempo sob ultrassonificação não resultou em alteração significativa na eficiência da esfoliação. No entanto, como o LI foi adicionado no início deste processo, acredita-se que todo o LI pode ter adsorvido nas lamelas que foram esfoliadas inicialmente, dificultando a separação das lamelas remanescentes (NOTLEY, 2012). Deste modo, o aumento do tempo sob ultrassonificação não resultou em maior separação das lamelas. Entretanto, deve-se realizar uma análise do tempo de esfoliação com adição lenta do LI durante o processo, a fim de verificar a influência desta metodologia no sistema empregado neste estudo.

Tabela 5. Parâmetros de DRX para os grafites, contendo LI, submetidos à esfoliação em banho de ultrassom por diferentes tempos, utilizando THF como solvente. Dados calculados empregando a lei de Bragg^a e a equação de Scherrer^b.

Amostras	2θ	d (nm) ^a	β' (°)	β (nm)	C (nm) ^b
GE	26,52	0,3357	0,2786	0,004862	29,3
1H - GRTHFLI	26,45	0,3366	0,3399	0,005933	24,0
3H - GRTHFLI	26,54	0,3354	0,3482	0,006077	23,4
7H - GRTHFLI	26,44	0,3367	0,3355	0,005855	24,3

7.4. AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE ESFOLIAÇÃO EM ULTRASSOM

Foram analisados três diferentes métodos de esfoliação, em ultrassom, a fim de verificar qual metodologia resulta em maior descamação dos tactóides e separação das lamelas do grafite. O emprego de USB na esfoliação do grafite por 3 horas (3H/USB/GRTHFLI) foi comparado à utilização de USP por 79 minutos (79MIN/USP/GRTHFLI) e aos dois métodos combinados (USP+USB/GRTHFLI). Os tempos de ultrassonificação foram calculados considerando o mesmo gasto de energia elétrica, para os três sistemas. Este cálculo foi feito de acordo com a potência dos equipamentos empregados, visando à aplicação industrial deste processo.

7.4.1. Efeito do Método de Esfoliação na Estrutura do Grafite

O efeito do método de esfoliação mecânica do grafite, em ultrassom, na estrutura cristalina do mesmo foi avaliado por DRX. As curvas obtidas (Figura 23) demonstram a modificação do pico de difração, relativo ao plano (002) do grafite, utilizando cada um dos métodos citados acima. A Tabela 6 apresenta o ângulo de difração (2θ) e os parâmetros calculados aplicando-se a lei de Bragg e a equação de Scherrer.

Pode-se observar que a utilização dos dois métodos combinados (USB+USP) resultou em maior deslocamento do ângulo de difração para ângulos menores, significando maior aumento do espaçamento entre as lamelas (d). Além disso, a largura à meia altura do pico (β) apresentou maior aumento neste caso, indicando menor diâmetro do cristal (C). Estes resultados indicam que este método foi mais eficiente na separação das lamelas para o sistema analisado.

Foi demonstrado por Buzaglo, M. et al. (2013) que a utilização dos dois métodos combinados pode resultar em obtenção de maior concentração de grafeno em suspensão. Sabe-se que a sonificação induz a esfoliação do grafite através da quebra dos tactóides e descamação das lamelas. O USP atua mais eficientemente na quebra dos tactóides do grafite, aumentando a área superficial do mesmo e facilitando a descamação, que ocorre a partir das bordas das lamelas (BUZAGLO et al., 2013).

Figura 23. Pico de difração do plano (002) dos grafites, contendo LI, submetidos à esfoliação em USB e USP, utilizando THF como solvente.

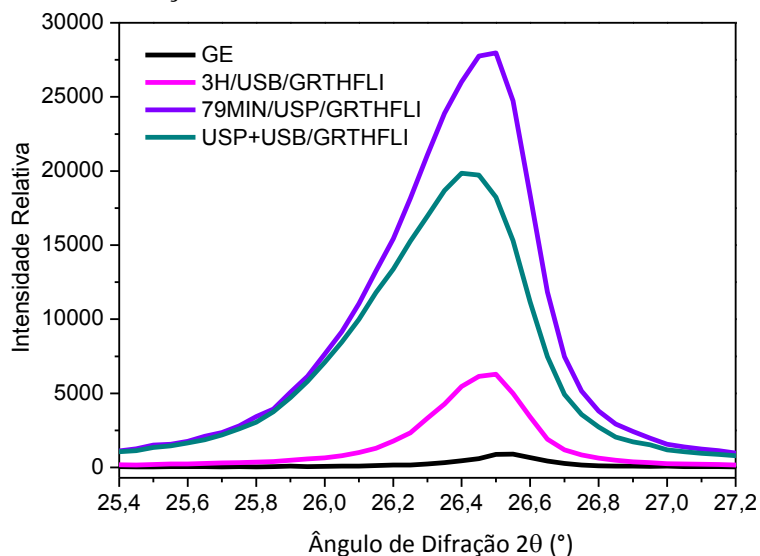


Tabela 6. Parâmetros de DRX para os grafites, contendo LI, submetidos à esfoliação em ultrassom por diferentes métodos, utilizando THF como solvente. Dados calculados empregando a lei de Bragg^a e a equação de Scherrer^b.

Amostras	2θ	d (nm) ^a	β' (°)	β (nm)	C (nm) ^b
GE	26,52	0,3357	0,2786	0,004862	29,3
3H/USB/GRTHFLI	26,54	0,3354	0,3482	0,006077	23,4
79MIN/USP/GRTHFLI	26,40	0,3371	0,5052	0,008817	16,1
USP+USB/GRTHFLI	26,36	0,3377	0,5488	0,009579	14,9

8. AVALIAÇÃO DE CUSTOS

A produção dos nanocompósitos, em larga escala, foi avaliada inicialmente através de uma análise de custos das matérias primas empregadas em cada etapa do processo. Estas etapas são: obtenção do líquido iônico por reação de troca iônica, esfoliação do grafite em ultrassom e mistura da nanocarga no PP por extrusão.

Esta avaliação foi baseada no sistema de produção que se mostrou mais eficiente em relação ao aumento da dispersão do grafite na matriz polimérica e das propriedades do material. Deste modo, o cálculo do custo de produção foi baseado no nanocompósito GRTHF+LI/PP.

Para a produção de 1 tonelada do GRTHF+LI/PP são necessários 2 kg de DMIPF₆, 20 kg de grafite expandido e 980 kg de polipropileno isotático. Os custos referentes aos reagentes empregados na produção da quantidade necessária de DMIPF₆ encontram-se na Tabela 7, e os custos das matérias primas empregadas para a produção do nanocompósito encontram-se na Tabela 8.

Tabela 7. Relação de custos das matérias primas utilizadas na síntese de 2 kg do DMIPF₆.

Matéria Prima	Quantidade (kg)	Custo por kg (R\$/kg)	Custo para a produção de 2kg do LI (R\$)
Hexafluorofosfato de Potássio	0,999	2.326,00 ^a	2.323,67
Cloreto de 1-decil-3-metil-imidazólio	1,405	31.440,00 ^a	44.173,20
Diclorometano	14,65	12,97 ^a	189,98
Carbonato de Sódio	0,734	518,00 ^a	380,32
Custo Total			47.067,17

^a Valores estimados utilizando o catálogo da Sigma Aldrich (SIGMA-ALDRICH).

O diclorometano, empregado na extração do DMIPF₆, e o tetrahidrofurano, empregado na esfoliação do grafite, podem ser recuperados no processo, sendo removidos por evaporação. Portanto, o custo total de produção do nanocompósito pode ser reduzido, considerando que estes solventes sejam amortizados no período de um ano de operação (240 dias). Deste modo, o custo dos solventes empregados para a produção de uma tonelada por dia do GRTHF+LI/PP pode ser

considerado R\$54,56, tornando o custo de produção para 1 tonelada deste nanocompósito de R\$ 51.812,55. Ou seja, o custo por kg deste material seria de R\$ 51,81.

Tabela 8. Relação de custos das matérias primas utilizadas nas etapas do processo de produção de 1 tonelada do nanocompósito GRTHF+LI/PP.

Etapa	Matéria Prima	Quantidade utilizada (kg)	Custo por kg (R\$/kg)	Custo para a produção de 1 tonelada (R\$)
Esfoliação Mecânica do Grafite	Tetrahidrofurano	180	71,69 ^a	12.904,20
	Grafite Expandido HC11	20	48,04 ^b	960,8
	DMIPF ₆	2	23.533,59 ^a	47.067,17
Mistura com PP	Polipropileno Isotático (H-503)	980	4,00 ^c	3.920,00
Custo Total				60.932,17

^a Valor estimado utilizando o catálogo da Sigma Aldrich. ^b Valor fornecido pela empresa Nacional do Grafite. ^c Valor fornecido pela empresa Braskem.

Posteriormente, avaliou-se o consumo de energia na etapa de esfoliação em ultrassom, sem considerar as otimizações feitas no processo, ou seja, empregando 7 horas de ultrassonificação em USB. Deste modo, determinou-se de forma aproximada o custo de produção de 1 tonelada do nanocompósito. Esta análise não considerou as perdas durante o processo, o custo de implementação do sistema na indústria, a compra dos equipamentos, o gasto de energia na etapa de síntese do LI e a mão de obra empregada no processo. Portanto, não foi possível verificar com precisão a viabilidade econômica deste processo e o custo final do produto.

O custo associado ao consumo de energia na etapa de esfoliação, em ultrassom, foi calculado considerando a utilização de um ultrassom industrial com capacidade de 250 L, que é o volume necessário para a preparação de uma suspensão em THF contendo 10% em massa de grafite. Um equipamento com esta capacidade funciona com uma potência aproximada de 6.300 W (UNIQUE). Considerando que este equipamento ficará ligado por 7 horas, a equação 4 foi empregada a fim de determinar a energia elétrica consumida neste processo. Nesta equação, E é a

energia consumida, P é a potência do equipamento e t é o tempo que o mesmo permanece em funcionamento durante a esfoliação.

$$E = P \times t \quad (4)$$

$$E = 6.300 \text{ W} \times 25.200 \text{ s}$$

$$E = 158.760.000 \text{ W.s}$$

$$E = 44,1 \text{ kWh}$$

Sabendo que o valor do kWh cobrado pela Companhia Estadual de Distribuição de Energia Elétrica (CEEE) encontra-se em R\$ 0,48317 (ANEEL), o custo aproximado para o consumo de energia na etapa de esfoliação do grafite para a produção de 1 tonelada de GRTHF+LI/PP é de R\$ 21,31. Ademais, como o grafite esfoliado pode ser misturado ao PP na etapa de adição dos aditivos, por extrusão, não necessitando de modificação do processo industrial, o custo referente a esta etapa não foi considerado nesta análise.

Portanto, considerando os custos avaliados o valor do nanocompósito foi calculado em R\$ 51.833,86 por tonelada, ou R\$ 51,83 por kg. Este valor aparenta ser alto quando comparado ao preço do polipropileno, que é de R\$ 4,00 por kg. No entanto, o PP é um polímero tipo commodity, ou seja, é um material produzido em larga escala que não apresenta características especiais e tem baixo valor agregado. O alto custo de produção do nanocompósito pode ser justificado pelo fato do material obtido apresentar um alto valor agregado, devido às propriedades conferidas pelo grafite associado ao LI, podendo ser empregado em aplicações tecnológicas e materiais de alto desempenho.

A realização de um estudo mais detalhado deste processo, especialmente da etapa de esfoliação, a fim de otimizar a metodologia empregada poderia reduzir o custo de produção do nanocompósito. O alto custo deste material está relacionado principalmente à utilização do LI em sua obtenção, pois este composto ainda não apresenta demanda suficiente para uma produção nacional, devendo ser importado. No entanto, com a grande gama de aplicações dos LIs e seu emprego cada vez maior, este material pode ter seu preço reduzido nos próximos anos. Além disso, o preço dos reagentes empregados é altamente dependente da quantidade comprada, portanto acredita-se que seja possível obter estes insumos por um valor abaixo do apresentado quando os mesmos foram adquiridos em maior quantidade, reduzindo o custo total de produção.

9. CONCLUSÃO

Foi possível obter nanocompósitos de polipropileno com grafite empregando hexafluorofosfato de 1-n-decil-3-metilimidazólio. A adição deste LI, associado ao grafite, resultou em melhoria na rigidez e na estabilidade térmica dos nanocompósitos. Entretanto, nos sistemas empregados este LI parece não ter modificado a dispersão do grafite no PP. Deste modo, conclui-se que o DMIPF₆ pode ter atuado como compatibilizante, ampliando a interação entre a matriz polimérica e as nanocargas. Porém, este composto parece não ter auxiliado consideravelmente no processo de esfoliação do grafite, em banho de ultrassom.

A utilização de THF e DMF com solventes, na ultrassonificação, resultou em maior dispersão do grafite no PP. Este aumento na dispersão pode estar associado a maior interação do grafite com estes solventes. Nos nanocompósitos nos quais se utilizou THF foi observado aumento da T_g do polímero, podendo indicar uma redução da movimentação das cadeias devido a maior dispersão das cargas. No entanto, o aumento da dispersão não resultou em alterações significativas nas propriedades dos materiais, indicando a necessidade da utilização de um compatibilizante. Além disso, quando o THF foi associado ao LI, no processo de esfoliação, observou-se maior adesão do grafite no PP, podendo indicar que o THF permitiu uma maior incorporação do DMIPF₆ nas lamelas. Dos materiais estudados, o nanocompósito GRTHF+LI/PP foi o que apresentou as melhores propriedades mecânicas e térmicas, até o momento. No entanto, ainda devem ser realizadas análises de condutividade elétrica, a fim de verificar a possibilidade de aplicação deste material em dispositivos eletrônicos.

Ambos os métodos de esfoliação em ultrassom se mostraram eficazes na separação das lamelas do grafite. Porém, a utilização do método de esfoliação combinado (USB + USP) promoveu maior aumento da distância interlamelar e redução do tamanho dos tactóides. Ademais, a utilização do ultrassom na obtenção dos nanocompósitos parece ter sido necessária para incorporação do LI nas lamelas do grafite, pois a mistura direta do LI e do grafite ao PP, no estado fundido, resultou em redução da estabilidade térmica deste polímero.

O custo associado à produção do nanocompósito GRTHF+LI/PP apresentou-se relativamente alto quando comparado ao PP, de acordo com a avaliação realizada. Entretanto, as propriedades conferidas pelo grafite, associado ao LI, justificariam seu alto custo devido à possibilidade de aplicação deste nanocompósito em materiais de alto desempenho.

10. REFERÊNCIAS

ACIK, Muge et al. Impact of Ionic Liquids on the Exfoliation of Graphite Oxide. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 14, p.7867-7873, 2012.

AJAYAN, Pulickel M.; SCHADLER, Linda S.; BRAUN, Paul V.. **Nanocomposite Science and Technology**. Wiley, 2004. 239 p.

AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites. **Polymer**, v. 41, n. 4, p.1589-1596, 2000.

ANEEL: Tarifas vigentes. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=493>>. Acesso em 7 de novembro de 2015.

AWAD, Walid H et al. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 409, n. 1, p.3-11, 2004.

BUZAGLO, Matat et al. Critical parameters in exfoliating graphite into graphene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 12, p.4428-4435, 2013.

CAI, Minzhen et al. Methods of graphite exfoliation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 48, p.24992-25002, 2012.

CALLISTER JR., William D.; G.RETHWISCH, David. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANEVAROLO JR., Sebastião Vicente et al. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

CASSOL, Cláudia C. et al. A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 348, n. 1-2, p.243-248, 2006.

CHANG, Haixin; WU, Hongkai. Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 12, p.3483-3507, 2013.

COLEMAN, Jonathan N.. Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene. **Adv. Funct. Mater.**, v. 19, n. 23, p.3680-3695, 2009.

CONSORTI, Crestina S.; SOUZA, Roberto F. de; DUPONT, Jairton. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.830-837, 2001.

CUI, Xu et al. Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. **Nanoscale**, v. 3, n. 5, p.2118-2126, 2011.

DITTRICH, Bettina et al. Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 8, p.1495-1505, 2013

DUARTE, Maria Alzira. **Grafita Natural: Sumário Mineral 2014**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/grafita-natural-sumario-mineral-2014/>>. Acesso em: 7 out. 2015.

FERREIRA, Creusa I. et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 553, p.40-48, 2013.

FERREIRA, Creusa I. **Nanocompósitos PP/Grafite: Obtenção e Propriedades**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FERREIRA, Creusa I. et al. Morphological, viscoelastic and mechanical characterization of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p.456-461, 2013.

FREDLAKE, Christopher P. et al. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 4, p.954-964, 2004.

GEDANKEN, Aharon. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 2, p.47-55, 2004.

HANSEN, Charles M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook**. 2 ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2007.

HU, Kesong et al. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 11, p.1934-1972, 2014.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p.1339-1339, 1958.

HUSSAIN, F. et al. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p.1511-1575, 2006.

INUWA, I. M. et al. Characterization and mechanical properties of exfoliated graphite nanoplatelets reinforced polyethylene terephthalate/polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 15, 2014

KAR, Sritama; MAJI, Pradip K.; BHOWMICK, Anil K.. Chlorinated polyethylene nanocomposites: thermal and mechanical behavior. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p.64-73, 2009.

KARMAKAR, Soumen et al. A novel approach towards selective bulk synthesis of few-layer graphenes in an electric arc. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 11, p.115201-115215, 2009.

KIZILTAS, Alper et al. **Graphene Based Impact Modified Polypropylene Nanocomposites for Automotive Applications**. In: 13th-Annual SPE Automotive Composites Conference & Exhibition. Novi - USA, 2013.

KUILA, Tapas et al. Effect of functionalized graphene on the physical properties of linear low density polyethylene nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 31, n. 1, p.31-38, 2012.

KUILA, Tapas et al. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 11, p.1350-1375, 2010.

LANDEL, Robert F.; NIELSEN, Lawrence E. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**. 2. ed. New York: Crc Press, 1993.

LEE, Jae-hyun et al. Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium. **Science**, v. 344, n. 6181, p.286-289, 2014.

LIANG, Jiajie et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. **Carbon**, v. 47, n. 3, p.922-925, 2009.

LIMA, Thiers Muniz et al. **Sumário Mineral - 2014**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 7 out. 2015.

LIU, na et al. One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 10, p.1518-1525, 2008.

ŁOŚ, Szymon et al. Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation. **Carbon**, v. 55, p.53-61, 2013.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MARTINES, Marco Antonio Utrera; DAVOLOS, Marian Rosaly; JAFELICCI JÚNIOR, Miguel. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p.251-256, 2000.

NGO, Helen L et al. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. **Thermochimica Acta**, v. 357-358, p.97-102, 2000.

NOTLEY, Shannon M.. Highly Concentrated Aqueous Suspensions of Graphene through Ultrasonic Exfoliation with Continuous Surfactant Addition. **Langmuir**, v. 28, n. 40, p.14110-14113, 2012.

O'NEILL, Arlene et al. Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 13, p.5422-5428, 2011.

PANG, Huan et al. An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold. **Materials Letters**, v. 64, n. 20, p.2226-2229, 2010.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p.3187-3204, 2008.

PENG, Rengui et al. Progress in Imidazolium Ionic Liquids Assisted Fabrication of Carbon Nanotube and Graphene Polymer Composites. **Polymers**, v. 5, n. 2, p.847-872, 2013.

PLECHKOVA, Natalia V.; SEDDON, Kenneth R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p.123-150, 2008.

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

QIAN, Wen et al. Solvothermal-Assisted Exfoliation Process to Produce Graphene with High Yield and High Quality. **Nano Research**, v. 2, n. 9, p. 706-712, 2009.

RAMASAMY, Radha Perumal; YANG, Kai; RAFAILOVICH, Miriam H.. Polypropylene-graphene – a nanocomposite that can be converted into a meta-material at desired frequencies. **RSC Advances**, v. 4, n. 85, p.44888-44895, 2014.

SALAVAGIONE, Horacio J.; MARTINEZ, Gerardo; ELLIS, Gary. Graphene-Based Polymer Nanocomposites. **Physics and Applications of Graphene - Experiments**, 2011.

SANTOS, K. S. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2007.

SCOBBO JR., J.J. Thermomechanical performance of polymer blends. In: PAUL, Donald R.; BUCKNALL, Clive B. **Polymer Blends: Volume 2: Performance**. 2. ed. Nova Iorque: Wiley, 2000. p. 335.

SEDEV, Rossen. Surface tension, interfacial tension and contact angles of ionic liquids. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 4, p.310-316, 2011.

SENGUPTA, Rajatendu et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 5, p.638-670, 2011.

SHENDEROVA, O. A.; ZHIRNOV, V. V.; BRENNER, D. W. Carbon Nanostructures. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 27, n. 3-4, p.227-356, 2002.

SIGMA-ALDRICH: Catálogo de Produtos. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>>. Acesso em 31 de outubro de 2015.

SINGH, Virendra et al. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p.1178-1271, 2011.

SMIGLAK, M. et al. Ionic liquids for energy, materials, and medicine. **Chemical Communications**, v. 50, n. 66, p.9228-9250, 2014.

SONG, Pingan et al. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. **Polymer**, v. 52, n. 18, p.4001-4010, 2011.

STANKOVICH, Sasha et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 2, p.155-158, 2006.

UNIQUE: Lavadora Especial GA/TA250.25 - 250 Litros. Disponível em: <http://www.unique.ind.br/lav_esp_250_25.html>. Acesso em 7 de novembro de 2015.

VICULIS, Lisa M. et al. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 9, p.974-978, 2005.

WANG, Xiqing et al. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids. **Chemical Communications**, v. 46, n. 25, p.4487-4489, 2010.

WONG, A.C-Y. Heat deflection characteristics of polypropylene and polypropylene/polyethylene binary systems. **Composites Part B: Engineering**, v. 34, n. 2, p.199-208, 2003.

YANG, Ying-kui et al. Non-covalently modified graphene sheets by imidazolium ionic liquids for multifunctional polymer nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 12, p.5666-5675, 2012.

YOUNG, Robert J. et al. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 12, p.1459-1476, 2012.