



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPECM

**NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE BLENDAS
(PEAD/PEUAMM) COM ÓXIDO DE GRAFENO (OG) E
GRAFENO COMERCIAL (XP)**

JULLYANI MENDES DUARTE DA SILVA

JOÃO PESSOA – PB

2022

JULLYANI MENDES DUARTE DA SILVA

**NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE BLENDAS (PEAD/PEUAMM)
COM ÓXIDO DE GRAFENO (OG) E GRAFENO COMERCIAL (XP)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba como exigência à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Fabiana de Carvalho Fim

Coorientadora: Profa. Dra. Lucineide Balbino da Silva

JOÃO PESSOA – PB

2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586n Silva, Jullyani Mendes Duarte da.

Nanocompósito polimérico de blenda (PEAD/PEUAMM) com
óxido de grafeno (OG) e grafeno comercial (XP) /
Jullyani Mendes Duarte da Silva. - João Pessoa, 2022.
86 f.

Orientação: Fabiana de Carvalho Fim.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia de materiais. 2. Nanocompósitos. 3.
Óxido de grafeno. 4. Grafite. 5. Polímeros. I. Fim,
Fabiana de Carvalho. II. Título.

UFPB/BC

CDU 620.1(043)

JULLYANI MENDES DUARTE DA SILVA

**NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE BLENDAS (PEAD/PEUAMM) COM
ÓXIDO DE GRAFENO (OG) E GRAFENO COMERCIAL (XP)**

Apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Universidade Federal da Paraíba, em 25 de fevereiro de 2022.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Fabiana de Carvalho Fim
UFPB/PPCEM, Orientadora

Profa. Dra. Lucineide Balbino da Silva
UFPB/PPCEM, Examinadora interno, Coorientadora

Prof. Dr. Marcio José Batista Cardoso
UFPB Examinador externo

Prof. Dr. Daniel Macedo
UFPB /PPCEM, Examinador interno

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado forças para finalizar esse trabalho.

Agradecimento a UFPB pelo apoio na infraestrutura, em especial minha orientadora Profa. Dra. Fabiana Fim por todo conhecimento e orientação neste trabalho, pela paciência, dedicação e compreensão que concretizaram os objetivos traçados. Obrigada por sempre estar disposta a sanar todas as dúvidas e pela contribuição neste trabalho com seu vasto conhecimento. Agradeço também a minha coorientadora, Profa. Dra. Lucineide Balbino, por aceitar conduzir este trabalho em parceria com a minha orientadora Fabiana Fim. Também agradeço aos técnicos da UFPB e os alunos de iniciação científica, em especial a Mariana Oliveira, pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também aos professores, Márcio José Cardoso e Daniel Macedo por aceitar fazer parte da banca de defesa deste trabalho, especialmente ao Prof. Dr. Daniel Macedo pelas contribuições no meu artigo.

A minha mãe, Eloiza, que é meu alicerce, e sempre está ao meu lado me dando forças para continuar.

Ao meu namorado, José, por estar sempre presente na minha vida. Pela paciência e apoio nos momentos mais difíceis, por todas as palavras de incentivo que me fizeram seguir em frente.

Aos meus amigos de longa data, Iago Rafael e Jessica, que sempre me incentivaram e me encorajaram durante o mestrado a não desistir.

Aos meus amigos de trabalho, Julyany, Allan, Lúcio, Fagner, Kethren e Márcia, que de uma forma ou de outra, sempre estiveram comigo no meu dia a dia, tornando os dias mais leves, mais engraçados, me deram forças para conseguir finalizar este trabalho em um período de Pandemia.

RESUMO

A preparação de nanocompósitos é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais com multifuncionalidades e alto desempenho. Este trabalho teve como objetivo a preparação de (nano)compósitos de blendas (Polietileno de alta densidade (PEAD)/Polietileno de ultra alta massa molecular (PEUAMM)) com óxido de grafeno (OG) e grafeno comercial (XP), usando o misturador interno Haake com posterior moldagem por compressão. Inicialmente para se obter o óxido de grafeno foi realizado um tratamento químico e físico no floco de grafite natural, e em seguida foram produzidas as blendas poliméricas. O grafeno XP foi usado como recebido na preparação dos nanocompósitos. As blendas (PEAD/PEUAMM) foram preparadas a partir da fusão da mistura de 0, 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM em PEAD, sendo escolhida a blenda com os melhores resultados de propriedades mecânicas e térmicas para a preparação dos nanocompósitos. Os nanocompósitos foram produzidos a partir da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, com 1, 2 e 3 % (p/p) de OG, e com 1, 2 e 3 % (p/p) de XP, utilizando a mesma metodologia de obtenção das blendas poliméricas. As amostras OG e XP foram ambas caracterizadas por Difractometria de raios-X (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Apenas a amostra OG foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As blendas poliméricas e os nanocompósitos tiveram as propriedades térmicas investigadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) e as propriedades mecânicas por ensaio de tração. Através do estudo das propriedades térmicas das blendas poliméricas foi verificado que na blenda com 10 % (p/p) de PEUAMM ocorreu uma cocristalização enquanto que as outras blendas se cristalizaram individualmente e sucessivamente nas misturas. As temperaturas de fusão não sofreram modificações significativas, enquanto as temperaturas de cristalização tiveram um pequeno aumento em função do teor de PEUAMM. Em relação às propriedades mecânicas das blendas, estas obtiveram um aumento na resistência à tração quando comparadas ao PEAD puro. Nas propriedades térmicas observou-se um ganho na estabilidade térmica dos nanocompósitos com a maioria das quantidades de carga adicionadas, OG e XP. Em relação às propriedades mecânicas dos nanocompósitos, verificou-se que ocorreu um decréscimo na resistência mecânica destes quando comparados com a blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, devido a falta de homogeneidade das cargas na matriz poliméricas.

Palavras-chave: PEAD, PEUAMM, Óxido de grafeno, grafeno, blendas e nanocompósitos.

ABSTRACT

The preparation of nanocomposites is fundamental for the development of new materials with multifunctionality and high performance. This work aimed to prepare (nano)composites of blends (High Density Polyethylene (HDPE)/Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMMPE) with graphene oxide (OG) and commercial graphene (XP), using the mixer Haake liner with subsequent compression molding. Initially, to obtain the graphene oxide, a chemical and physical treatment was carried out on the natural graphite flake, and then the polymeric blends were produced. Graphene XP was used as received in the preparation of the nanocomposites. The blends (HDPE/UHMMPE) were prepared from the fusion of the mixture of 0, 10, 20 and 30% (p/p) of UHMMPE in HDPE, being chosen the blend with the best results of mechanical and thermal properties for the preparation of nanocomposites. The nanocomposites were produced from the blend with 10% (w/w) of UHMMPE in HDPE, with 1, 2 and 3 % (w/w) of OG, and with 1, 2 and 3 % (w/w) of XP, using the same methodology to obtain the polymeric blends. The OG and XP samples were both characterized by X-ray Diffractometry (XRD), Raman Spectroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Only the OG sample was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The polymeric blends and nanocomposites had the thermal properties investigated by Differential Exploratory Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG) and the mechanical properties by tensile testing. Through the study of the thermal properties of the polymeric blends, it was verified that in the blend with 10% (w/w) of UHMMPE there was a co-crystallization while the other blends crystallized individually and successively in mixtures. The melting temperatures did not undergo significant changes, while the crystallization temperatures had a small increase as a function of the UHMMPE content. Regarding the mechanical properties of the blends, they obtained an increase in tensile strength when compared to pure HDPE. In the thermal properties, a gain in the thermal stability of the nanocomposites was observed with most amounts of added filler, OG and XP. Regarding the mechanical properties of the nanocomposites, it was found that there was a decrease in their mechanical strength when compared to the blend of 10% (w/w) of UHMMPE in HDPE, due to lack of homogeneity of fillers in the polymer matrix.

Keywords: HDPE, UHMMPE, Graphene oxide, graphene, blends and nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de produção <i>Bottom Up</i> e <i>Top Down</i> (EDWARDS; COLEMAN, 2013).....	29
Figura 2. Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno, adaptado de DREYER et al., 2010.	30
Figura 3. Difratoograma de DRX da grafite e de óxidos de grafeno preparados pelos métodos Staundenmaier (OG-ST), Hofmann (OG-HO) e Hummers (OG-HU) (POH et al., 2012).	32
Figura 4. Obtenção de OGR partindo da grafite: diferenças estruturais entre óxido de grafite e óxido de grafeno (OG), adaptada de CHUA; PUMERA, 2014.	33
Figura 5. Esquema do Método de Hummers Modificado	41
Figura 6. Esquema do processo de fabricação das blendas e dos nanocompósitos poliméricos.	44
Figura 7. Difratoograma das amostras do Floco Natural, Óxido de Grafeno (OG) e Grafeno Comercial (XP).....	47
Figura 8. Espectro Raman: Floco natural, OG e XP	50
Figura 9. Espectro de FTIR das amostras de Floco Natural , OG e XP.	52
Figura 10. Imagens de MEV do Flocos Natural com magnitude: a) 500X b) 1500X... 54	
Figura 11. Imagens de MEV da amostra OG: a) aumento de 1000x, b) aumento de 5000x c) imagem onde foi feita a medida de EDS e d) gráfico de EDS com tabela do % em peso no insert.	55
Figura 12. Imagens de MET do OG com magnitude: a) 8900X; b) 26500X.	56
Figura 13. Curvas de fusão dos polímeros puros e das blendas com 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM.....	57
Figura 14. Curvas de cristalização dos polímeros puros e das blendas com 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM.	57
Figura 15. Curvas de TG dos polímeros puros e das blendas com 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM.....	59
Figura 16. Curvas de DTG dos polímeros puros e das blendas com 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM.....	60
Figura 17. Valores de resistência à tração do polímero puro PEAD, e das blendas com 10, 20, 30% (p/p) de PEUAMM.....	62

Figura 18. Valores de Módulo de elasticidade do polímero puro PEAD, e das blendas com 10, 20, 30% (p/p) de PEUAMM.....	64
Figura 19. Curvas de fusão da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD, e dos nanocompósitos com 1, 2 e 3% (p/p) de OG.....	65
Figura 20. Curvas de cristalização da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD, e dos nanocompósitos com 1, 2 e 3% (p/p) de OG.....	66
Figura 21. Curvas de fusão da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD, e dos nanocompósitos com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.....	66
Figura 22. Curvas de cristalização da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD, e dos nanocompósitos com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.....	67
Figura 23. Grau de cristalinidade da blenda de 10% de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de OG.....	69
Figura 24. Grau de cristalinidade da blenda de 10% de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.....	69
Figura 25. Curvas de TG da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de OG.....	71
Figura 26. Curvas de DTG da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de OG.....	71
Figura 27. Curvas de TG da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.....	72
Figura 28. Curvas de DTGA da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.....	72
Figura 29. Valores de resistência à tração dos nanocompósitos da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1, 2 e 3% (p/p) de XP e da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM.....	74
Figura 30. Valores de módulo de elasticidade dos nanocompósitos da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, com 1, 2 e 3 % (p/p) de OG e 1, 2 e 3% (p/p) de XP e da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características do PEAD (GUITIAN, 1995).....	23
Tabela 2. Parâmetros de DRX para Floco Natural, OG e XP.....	48
Tabela 3. Parâmetros de Raman para Floco Natural, Óxido de Grafeno (OG) e Grafeno Comercial (XP).....	50
Tabela 4. Grupo funcionais referentes ao Floco Natural, OG e XP.	53
Tabela 5. Temperatura de fusão (T _m), temperatura de cristalização (T _c), grau de cristalinidade (X _c) e Largura na meia altura (FWHM) dos polímeros puros e das blendas de 10, 20 e 30% de PEUAMM.	58
Tabela 6. Temperaturas iniciais de degradação (T _i), temperaturas máximas de degradação (T _{máx}) e temperaturas de volatilização total (T _{vt}) dos polímeros puros e das blendas de 10, 20 e 30% de PEUAMM em PEAD.	60
Tabela 7. Resistência à tração dos polímeros puros e das blendas (PEAD/PEUAMM).62	
Tabela 8. Módulo de Elasticidade do polímero puro PEAD e das blendas (PEAD/PEUAMM)	64
Tabela 9. Temperatura de fusão (T _m), temperatura de cristalização (T _c) e grau de cristalinidade (X _c) dos nanocompósitos da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD, com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1,2 e 3% (p/p) de XP e da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD.	67
Tabela 10. Temperatura inicial de degradação (T _i), temperatura máxima de degradação (T _{máx}) e temperatura de volatilização total (T _{vt}) da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e, com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.....	73
Tabela 11. Resistência à tração dos nanocompósitos da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1,2 e 3% (p/p) de XP e da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM.....	75
Tabela 12. Módulo de elasticidade dos nanocompósitos da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1,2 e 3% (p/p) de XP e da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM.....	77

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1: LEI DE BRAGG.....	41
EQUAÇÃO 2: EQUAÇÃO DE SCHERRER.....	41
EQUAÇÃO 3: DISTÂNCIA DOS DEFEITOS.....	42
EQUAÇÃO 4: DENSIDADE DE DEFEITOS.....	42
EQUAÇÃO 5: GRAU DE CRISTALINIDADE DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDAS.....	44
EQUAÇÃO 6: GRAU DE CRISTALINIDADE DOS NANOCOMPÓSITOS.....	45

LISTA DE ABREVIACOES

Símbolo	Descrição
C	Tamanho do Cristal
D	Distância interlamelar
DSC	Calorimetria Exploratório Diferencial
DRX	Difratometria de raios-X
FC	Flocos do grafite
OG	xido de grafeno
OGR	xido de grafeno reduzido
XP	Grafeno comercial
FWHM	Largura da meia altura
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EDS	Espectrmetro de raios -X de dispersão de energia
TG	Termogravimetria
DTG	Derivada de Termogravimetria
CB	Negro de fumo
CNT	Nanotubos de carbono
NG	Nanolâminas de grafite
θ	ângulo de Bragg

I_D/I_G	Razão entre as densidades
L_D	Distância entre os defeitos
N_D	Densidade de defeitos
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEUAMM	Polietileno de ultra alta massa molecular
PEBD	Polietileno de baixa densidade
T_m	Temperatura de fusão
T_c	Temperatura de cristalização
T_i	Temperatura inicial de degradação
$T_{máx}$	Temperatura máxima de dregradação
T_{vt}	Temperatura de volatização total
X_c	Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VIII
LISTA DE EQUAÇÕES	XIV
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVO GERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. POLIETILENO	22
3.1.1. Polietileno de Alta densidade (PEAD)	22
3.1.2. Polietileno de ultra alta massa molecular (PEUAMM).....	24
3.2. BLENDA DE PEAD/PEUAMM.....	25
3.3. ÓXIDO DE GRAFENO (OG)	29
3.4. ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (OGR)	32
3.5. NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA (PEAD/PEUAMM/OG)	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1. MATERIAIS	40
4.2. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG)	40
4.3. CARACTERIZAÇÕES DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG) E DO GRAFENO COMERCIAL (XP)	41
4.3.1. Difractometria de raios-X (DRX)	41
4.3.2. Espectroscopia Raman.....	42
4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	43
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4.3.5. Microscopia Eltrônica de Trasmisão (MET).....	43
4.4. OBTENÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS (PEAD/PEUAMM)	43
4.5. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DA BLEND PEAD/ PEUAMM	44
4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS (PEAD/PEUAMM) E DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS (PEAD/PEUAMM/OG) E (PEAD/PEUAMM/XP)	44
4.6.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);	44
4.6.2. Termogravimetria (TG).....	45

4.6.3.	Ensaio Mecânico de Tração	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1.	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG) E GRAFENO COMERCIAL (XP).....	47
5.1.1.	Difratograma de Raios - X	47
5.1.2.	Espectroscopia Raman	49
5.1.3.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	52
5.2.	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG) ...	54
5.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
5.2.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	56
5.3.	PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS BLENDA PEAD/PEUAMM.....	56
5.3.1.	Calorimetria Explotória Diferencial (DSC)	56
5.3.2.	Termogravimetria (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG)	59
5.4.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS BLENDA PEAD/PEUAMM.....	61
5.4.1.	Ensaio Mecânico de tração	61
5.5.	ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS (PEAD/ PEUAMM/OG) E (PEAD/PEUAMM/XP)	65
5.5.1.	Calorimetria Explotória Diferencial (DSC)	65
5.5.2.	Termogravimetria (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG)	70
5.6.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOCOMPÓSITOS (PEAD/ PEUAMM/OG) E (PEAD/PEUAMM/XP)	73
5.6.1.	Ensaio Mecânico de Tração	74
6.	CONCLUSÕES	79
7.	SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS	81
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1. INTRODUÇÃO

O polietileno é um dos materiais poliméricos mais largamente utilizado em decorrência das boas propriedades, como boas propriedades térmicas e boas mecânicas, e seu baixo custo, atraindo assim atenção tanto dos engenheiros industriais quanto dos pesquisadores acadêmicos (MUNARO; AKCELRUD, 2008). Em comparação com as poliolefinas convencionais, o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM) possui propriedades mecânicas vantajosas, como alta resistência a ruptura e alto impacto, apresentando uma estrutura química muito semelhante com o polietileno de alta densidade (PEAD), visto que os dois têm cadeias essencialmente lineares (DIOP et al., 2014).

Devido a sua massa molar extremamente elevada o PEUAMM em determinadas condições de processamento tem seu índice de fluidez bem próximo a zero, portanto não é possível processá-lo pelos métodos convencionais de sopro, extrusão ou injeção. O método utilizado é geralmente moldagem por compressão ou variações desse processo como prensagem e extrusão por pistão (SILVA, 2019). Além de que é de grande interesse o estudo de produção de blendas com o PEUAMM para suprir e melhorar propriedades mecânicas de outros materiais, como o PEAD (JACOBS et al., 2002). O PEAD apresenta baixa massa molar em comparação ao PEUAMM, uma propriedade que é bastante afetada pela massa molar é a resistência ao impacto (DOAK, 1986). Sendo assim, o PEAD pode ser combinado com o PEUAMM para se obter uma melhor resistência ao impacto e ao desgaste como também auxiliar no processamento do PEUAMM, e assim alcançar materiais com uma maior área de aplicações (JACOBS et al., 2002).

O PEUAMM é amplamente utilizado em aplicações biomédicas, como articulações artificiais, esse polímero tem sido amplamente utilizado em muitas aplicações ortopédicas, como substituição total da articulação do quadril, em decorrência das suas boas propriedades mecânicas e boa compatibilidade. A blenda (PEAD/PEUAMM) tem chamado bastante atenção como um material promissor para reparo de articulações humanas porque esse material tem mais resistência à fluência do que o PEUAMM puro, além disso, o PEAD é um polímero biocompatível (SUI et al., 2009).

A incorporação de nanocargas em uma matriz polimérica fornece propriedades específicas e uma maior aplicabilidade ao material (LU et al., 2006). Com a chegada do

grafeno vários setores industriais foram beneficiados, incluindo a indústria de compósitos. O grafeno pode ser definido como uma monocamada plana de átomos de carbono que estão ligados formando hexágonos, é um biomaterial de última geração com crescente aplicabilidade biomédica, incluindo a neurociência, células tronco, entrega de drogas e genes, antibióticos e biosensores. Porém muitas destas aplicações solicitam soluções ou dispersões do nanomaterial, o qual *in natura* não é disperso em água, mas pode ser disperso quando funcionalizado (BYUN et al., 2015; SHESHMANI; FASHAPOYEH, 2013).

Nesse contexto, surge o interesse por uma estrutura derivada do grafeno: o óxido de grafeno (OG), que pode ser constituído de grupos epóxi, hidroxila e carbonila, ligados às lâminas de grafeno, que apresentam um caráter anfifílico, sendo suas bordas predominantemente hidrofílicas e seu plano basal predominantemente hidrofóbico, dispersando-se em água (SHAH, 2015). Óxido de grafeno que é quimicamente semelhante ao grafite oxidado, é geralmente preparado pela oxidação de flocos de grafite, dando ao óxido de grafeno características de dispersibilidade, compatibilidade e hidrofiliçidade com várias matrizes poliméricas (EDWARDS; COLEMAN, 2013; NANDA, 2015; POTTS et al., 2011)

Em grupos de estudos já se vêm estudando a influência da adição dessas cargas, grafeno e óxido de grafeno, em matrizes poliméricas de poliolefinas (polietileno e polipropileno), porém muito pouco em blendas (PEAD/PEUAMM). Os resultados adquiridos mostram materiais condutivos, além de melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas (FIM, 2012; PANG et al., 2013). Compósitos de (PEAD/PEUAMM/OG-PEI) estão sendo amplamente investigados para aplicações biomédicas, conforme os resultados já vistos na literatura é um biomaterial promissor para aplicações de engenharia de tecidos ósseos (BHUSARI et al., 2018).

A proposta desse trabalho é a obtenção de material grafítico, como, por exemplo, óxido de grafeno com uma diminuição no empilhamento de lâminas de grafeno por tratamentos químicos e térmicos, como também a utilização de grafeno comercial XP para a incorporação em nanocompósitos de (PEAD/PEUAMM) obtidos por misturador Haake com posterior moldagem por compressão.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Produção dos nanocompósitos de (PEAD/PEUAMM/OG) e (PEAD/PEUAMM/XP) por fusão no misturador interno Haake com posterior moldagem por compressão com intuito de obter um material na forma de filme com as propriedades térmicas e mecânicas melhoradas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção de óxido de grafeno, no qual possui um pequeno empilhamento de lâminas de grafeno, em quantidades razoáveis para a produção de nanocompósitos poliméricos através de tratamentos químicos e térmicos;
- Obtenção de blendas de PEAD/PEUAMM com percentuais de 0, 10, 20 e 30% (p/p) através do misturador interno Haake e posterior moldagem por compressão;
- Obtenção de nanocompósitos de blenda de PEAD/PEUAMM/OG com diferentes teores de carga de óxido de grafeno, 1, 2 e 3% (p/p) e nanocompósitos de blenda de PEAD/PEUAMM/XP com diferentes teores de carga de grafeno comercial, sendo também com 1, 2 e 3% (p/p);
- Avaliação das propriedades estruturais das amostras OG e XP, e avaliação da morfologia do OG;
- Avaliação das propriedades térmicas e mecânicas das blendas e dos nanocompósitos produzidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. POLIETILENO

O polietileno é um dos principais polímeros produzidos no mundo, além do seu valor econômico ser acessível, também possui alta capacidade de reciclagem e fácil processamento tornando viável sua produção em grande escala (COUTINHO et al., 2003). Pode ser rígido ou flexível, translúcido ou quase transparente, natural ou pigmentado. Essas características vão depender da sua estrutura química (CANDIAN, 2007).

O polietileno é formado a partir do gás etileno (C_2H_4) e sua estrutura química apresenta o mero $-(CH_2-CH_2)_n-$, onde n significa o grau de polimerização. Esse polímero é considerado parcialmente cristalino, onde suas propriedades finais vão depender da sua estrutura, como, por exemplo, a quantidade relativa das fases amorfas e cristalinas existentes e da quantidade de ramificações presente (DOAK et al., 1986). A maioria dos produtos químicos baseados nos polietilenos possuem propriedades inertes devido à ambas, a estrutura parcialmente cristalina e a alta massa molar. Também são considerados não tóxicos em condições normais, sendo utilizados em contato com materiais da indústria alimentícia e farmacêutica (SILVA, 1999).

3.1.1. Polietileno de Alta densidade (PEAD)

O polietileno linear de alta densidade (PEAD) é altamente cristalino apresentando cristalinidade maior que 90% e com baixo teor de ramificações. Possui menos que uma cadeia lateral (ramificação) a cerca de 200 átomos de carbono da cadeia principal (BILLMEYER, 1984). As cadeias são dobradas e os segmentos que ficam entre as dobras possuem cerca de 100 átomos de carbono, enquanto no PEBD encontram cadeias estendidas, com segmentos de cerca de 73 átomos de carbono na estrutura localizadas na região cristalina (PEREIRA et al., 1997). A tabela 1 contém as principais características do PEAD.

Tabela 1. Principais características do PEAD (GUITIAN, 1995).

PEAD	
Pressão de polimerização, atm	Baixa (1-30)
Temperatura reacional, °C	Baixa (50-100)
Tipo de cadeia	Linear
Densidade, g/cm ³	Alta (0,95-0,97)
Cristalinidade, %	Alta (até 95)
T _m , °C	Alta (130 – 135)

O PEAD tem densidade entre 0,95-0,97 g/cm³, a massa molar está na faixa de 5×10^5 e possui temperatura de fusão próximo de 132 °C (ODIAN,1991). A massa molar tem grande influência sobre a resistência ao impacto, de modo que polímeros com baixa massa molar são frágeis, porém com o aumento da massa molar como o PEAD, a resistência ao impacto aumenta e é bastante alta (DOAK et al., 1986).

O PEAD possui grande linearidade das cadeias poliméricas provocando uma alta densidade que promove um eficiente alinhamento, uma melhor orientação e um maior empacotamento das cadeias. Nessa estrutura, as forças intermoleculares (ligações de Van der Waals) agem com mais intensidade, produzindo uma maior cristalinidade e uma maior temperatura de fusão (GUTTIÁN, 1995).

As propriedades mecânicas dos polímeros sofrem grande influência do teor de ramificações, da orientação, da massa molar e da morfologia. Enquanto que as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e massa molar dos polímeros. As propriedades mecânicas são afetadas pela orientação das cadeias poliméricas como já foi citado. Os materiais produzidos com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os produzidos com polímeros não orientados devido ao maior empacotamento das cadeias e consequente aumento da rigidez do polímero (COUTINHO et al., 2003).

O PEAD é utilizado em variados segmentos da indústria de transformação de plásticos, como processos de moldagem por extrusão, sopro e moldagem por injeção. O processo de injeção é utilizado na confecção de brinquedos, bandejas de pintura, tampas de garrafas e potes. Já o processo por extrusão é aplicado em isolamento de fios

telefônicos, revestimentos em tubulações, sacos para congelados e distribuição de gás (COUTINHO et al., 2003).

3.1.2. Polietileno de ultra alta massa molecular (PEUAMM)

O PEUAMM é um polímero que apresenta alta densidade (0,93-0,94 g/cm³) com aparência branca e opaca, com cristalinidade em torno de 45% e com uma temperatura de fusão (T_m) de 135 °C. Algumas características da sua estrutura como a ausência de ramificações, sua alta densidade e sua longa cadeia molecular conferem propriedades a esse material, tais como: boa resistência à degradação, alta resistência ao impacto, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito (COUTINHO et al., 2003).

O PEUAMM é adequado para diversas aplicações, na área da mineração sendo utilizado em revestimentos, misturadores, raspadores e tubo. Também nas indústrias química e alimentícia, sendo utilizados em tubos, válvulas, filtros, misturadores, bicos de enchimento, guias para linhas de embalagens e bombas (DOAK et al., 1986).

O PEUAMM apresenta uma estrutura química muito semelhante com o polietileno de alta densidade (PEAD), visto que os dois têm cadeias essencialmente lineares. Enquanto que a massa molar do PEAD geralmente não ultrapassa 500.000 g/mol, o PEUAMM alcança valores em torno de 3×10^6 g/mol (COUGHLAN; HUGO, 1986).

Devido a sua massa molar extremamente elevada o PEUAMM em determinadas condições de processamento tem seu índice de fluidez bem próximo a zero, portanto não é possível processá-lo pelos métodos convencionais de sopro, extrusão ou injeção. O método utilizado é geralmente moldagem por compressão ou variações desse processo como prensagem e extrusão por pistão (SILVA et al., 2019).

Uma estratégia efetiva para melhorar o processamento de PEUAMM é utilizar uma mistura com um polímero com menor massa molar, fazendo com que sua viscosidade seja diminuída para ter melhor fluidez. Além de que é de grande interesse o estudo de produção de blendas com o PEUAMM para suprir e melhorar propriedades mecânicas de outros materiais, como o PEAD (JACOBS et al., 2002).

Uma aplicação particularmente interessante para o PEUAMM é a utilização em implantes médicos, como, por exemplo articulações artificiais no humano, devido as suas ótimas propriedades mecânicas, boa biocompatibilidade e baixo coeficiente de atrito (PANG et al., 2015; TAI et al., 2012; BAHRMARI et al., 2015). No entanto possui certa limitação devido a fraca resistência ao desgaste e baixa dureza superficial, as partículas

de desgaste podem levar a osteólise, o que vai limitar a vida útil das articulações (CHEN et al., 2012). Uma alternativa para melhorar o desempenho ao desgaste é através da irradiação gama no processo de reticulação das cadeias, que após estudos foi comprovado que a resistência ao desgaste do PEUAMM melhorou em até 90%, quando exposto a uma irradiação de 10 MRad. Embora a irradiação gama leve melhorias na resistência ao desgaste, outras propriedades são comprometidas após a reticulação. Além do PEUAMM se apresentar mais sensível a oxidação, sendo necessário manter um equilíbrio as resistências mecânica, ao desgaste e oxidativa (SUNER et al, 2015).

Portanto, é necessário melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas do PEUAMM, uma maneira seria o uso de cargas inorgânicas (CHEN et al., 2012; SUNER et al., 2015), como caulim, óxido de zircônio, materiais a base de carbono, como nanotubos de carbono, óxido de grafeno (TAI et al., 2012) ou a produção de uma blenda polimérica (HDPE/UHMMPE), como já relatado anteriormente (JACOBS et al., 2002). Em grupos de pesquisa já se vêm estudando a influência da adição dessas cargas em matrizes poliméricas de poliolefinas (polietileno e polipropileno) e em blendas (PEAD/PEUAMM) os resultados adquiridos mostram materiais condutivos, além de melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas (FIM, 2012; PANG et al., 2013; BHUSARI et al., 2018).

3.2. BLENDA DE PEAD/PEAUMM

Blendas poliméricas podem ser definidas como “uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros”. Existem várias formas de se obter uma blenda. Entre os principais métodos se tem a mistura de materiais poliméricos por fusão, onde ocorre a fusão dos componentes quando são adicionados em um equipamento com altas temperaturas, sendo essa temperatura maior que as temperaturas de fusão dos constituintes; podem também ser produzidos por solução, onde ocorre a dissolução dos componentes das blendas em um determinado solvente que será posteriormente evaporado (PAOLI, 2008). E por fim, outro método de obtenção das blendas é a polimerização *in situ* (ESTEVES et al., 2004).

As características de miscibilidade e compatibilidade entre os componentes são de fundamental importância na determinação da morfologia e propriedades do material obtido (WORK et al., 1985). Um dos critérios de avaliação da miscibilidade em blendas é

através da análise da temperatura de transição vítrea (UTRACKI; WEISS, 1992). Podemos classificar as blendas por esse critério em: completamente miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis (EISELE, 1990). As blendas miscíveis são aquelas que apresentam uma única temperatura de transição vítrea, a qual fica situada em uma faixa de temperatura intermediária às transições vítreas de cada componente puro. A condição para este critério ser válido é que haja uma diferença de pelo menos 20 °C entre as temperaturas dos componentes puros da blenda (UTRACKI; WEISS, 1992). Já nas blendas parcialmente miscíveis não ocorre solubilização total, havendo formação de duas fases. Nesse caso a blenda apresenta duas temperaturas de transição vítrea (WU et al., 2001). Por fim, têm-se as blendas imiscíveis, as quais contêm uma morfologia com fases distintas e uma interface bem definida entre essas fases. As temperaturas de transição vítrea apresentam valores inalterados em relação aos componentes puros (CORISH, 1992). Muitos estudos vêm sendo realizados com investigações de misturas (PEAD/PEUAMM), onde se espera que o PEAD melhore a processabilidade da mistura, enquanto que o objetivo de se usar o PEUAMM na mistura é melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do PEAD (YANG et al., 2017; CHEN et al., 2008; CHEN et al., 2013).

Lim et al (2005) estudaram as propriedades mecânicas de blendas (PEAD/PEUAMM) com percentuais de PEUAMM de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% em peso de PEUAMM, as quais foram fabricadas por fusão dos polímeros utilizando um reômetro de torque Brabender, em seguida passaram por extrusora dupla rosca e por fim foram moldadas por compressão a quente. Nesse estudo foi verificado que a mistura 50/50 produziu uma ótima propriedade em termos de processabilidade e propriedades mecânicas, por exemplo, a tensão de ruptura aumentou 200% em comparação com a de ambas as resinas puras. Nesse estudo também foi observado que a resistência a flexão nas blendas (PEAD/PEUAMM) aumenta gradativamente até a mistura de 50/50, e a partir da 60/40 ocorre um decaimento de resistência quando se compara com a resina pura de PEAD. Esse efeito é atribuído a distribuição não homogênea do polímero PEUAMM, devido ao seu grande emaranhamento das cadeias poliméricas, o que se justifica por ser a fase com maior quantidade na blenda.

Outra propriedade estudada foi a tensão de tração na ruptura e a energia necessária para que ocorra a fratura. Para a blenda 50/50 os níveis de alongamento são extremamente altos e o material não fratura durante o ensaio de tração, esse desempenho foi justificado pelas longas cadeias moleculares do PEUAMM que permitem que a tensão seja distribuída uniformemente ao longo dos emaranhados de cadeias. A medida que tem o

aumento da força aplicada, ocorre o estiramento das cadeias poliméricas, e devido ao estiramento tem-se uma absorção de energia na estrutura de modo a evitar a falha frágil. Isso explica porque o PEUAMM possui uma maior tensão de tração de ruptura do que o PEAD. Os valores mais baixos de tensão de tração de ruptura e energia absorvida do PEAD puro estão relacionados à sua estrutura molecular, pois a maior porcentagem das cadeias está disposta em cristalitos, restringindo a mobilidade dessas cadeias. Quando a tensão é introduzida, a baixa mobilidade das cadeias restringe a transferência de energia e causa concentração de tensão provocando a fratura de parte das cadeias. Com isso, as demais não conseguem suportar o aumento da tensão e tem-se a ruptura dessas cadeias de forma quebradiça, frágil, sem grande absorção de energia (LIM et al., 2005).

Em relação à resistência ao impacto, estudos de Lim et al. (2005) e Lucas et al. (2011) afirmam que blendas (PEAD/PEUAMM) apresentam valores maiores quando comparados ao PEAD puro. Segundo Suwanprateeb (2000), ocorre um aprimoramento dos valores de impacto com a adição do PEUAMM, o mesmo sugere que a alta tenacidade combate a força aplicada e retarda a propagação da trinca.

Lucas et al. (2011) investigaram o comportamento mecânico das blendas (PEAD/PEUAMM) com concentrações variadas de 0, 10, 20 e 30% em peso de PEUAMM processadas em uma extrusora dupla rosca co-rotativa. As propriedades mecânicas das misturas tinham valores superiores às propriedades do PEAD puro. A resistência a tração na ruptura aumentou cerca de 30% na blenda de 30% de PEUAMM. O aumento da resistência foi associado a boa compatibilidade dos polímeros utilizados na blenda, tendo em vista que as blendas possuem uma boa interface, analisada através das imagens das amostras por MEV (microscopia eletrônica de varredura). A resistência ao impacto também teve um aumento considerável à medida que foi adicionado o PEUAMM na matriz de PEAD.

Esses resultados são semelhantes a outro estudo feito por Boscoletto et al. (1997) no qual associaram um aumento da resistência ao impacto a blenda (PEAD/PEUAMM), a qual tem maior capacidade de absorver energia do que PEAD puro. Além disso, está diretamente interligada com a boa interface difusa dos dois polímeros na mistura. Nesse estudo os autores mostraram que até cerca de 3% de PEUAMM pode ser dissolvido na matriz de PEAD, para garantir uma boa interface. Outra justificativa para a melhoria das propriedades de impacto está associada às deformações plásticas desenvolvidas pelas partículas dispersas de PEUAMM, que atuam no controle da propagação das trincas.

Pan et al. (2019) recentemente demonstraram que blendas (PEAD/PEUAMM) obtidas via polimerização *in situ* seguidas de um processo de fiação em gel obtiveram uma melhor distribuição da cadeia molecular, uma redução nos custos de energia e propriedades mecânicas ainda melhores do que experimentos utilizando blendas em solução. Verificou-se que o desempenho de tração das fibras da mistura polimerizadas no reator foi muito melhor que as fibras comuns, a resistência à tração variou entre 2,1 a 2,7 GPa, valores estes próximos aos das fibras comerciais de PEUAMM (2-4 GPa), que atende aos requisitos de fibras de alto desempenho.

Segundo Jaggi et al. (2014) o processo de fundição do PEAD e do PEUAMM, que possuem natureza química semelhante, leva a um efeito sinérgico em termos de aprimoramento das propriedades mecânicas. No estudo foram produzidas blendas (PEAD/PEUAMM) por fusão em uma extrusora dupla rosca seguido de moldagem por injeção. Os autores utilizaram 0, 10, 20, 30 e 40% em peso de PEUAMM e constataram que houve melhorias na resistência a tração, flexão e impacto. Os resultados mais significativos foram obtidos na blenda com 40% de PEUAMM, onde se obteve aumentos de 65% na resistência a tração, 31% no módulo de Young e 33% na resistência a flexão. Em relação à resistência ao impacto, esta teve um aumento de aproximadamente 250% com uma quantidade de PEUAMM de até 30% em peso, seguido por redução. O aumento da resistência pode ser atribuído a melhor propriedade de tenacidade que possui o PEUAMM e o bom comportamento de resistência às trincas. No entanto, a redução que ocorre quando se coloca na blenda uma quantidade superior a 30% em peso de PEUAMM, pode ser justificada por atingir a sua concentração crítica e, a partir desse ponto, a fase de PEUAMM pode atuar como concentrações de tensões na matriz de PEAD.

Em estudo recente, Yang et al. (2017) investigaram as blendas de PEAD com dois tipos de PEUAMM, um com estado menos emaranhado, conhecido como *Sys*-PEUAMM e outro comercial com um estado altamente emaranhado. Foram feitas frações de 0; 1; 2,5; 5 e 10% em peso de PEUAMM. Após análises verificou-se que valores de resistência a tração e do módulo de Young aumentam de acordo o incremento do PEUAMM, sendo sugerido que o mesmo desempenha um papel de reforço na matriz de PEAD. Nesse estudo, os autores relataram que o *Sys*-PEUAMM reforça as blendas com maior eficiência, agregando melhores resultados de propriedades mecânicas do que o PEUAMM com maior emaranhamento. Um valor significativo foi o da resistência a tração com 10% de PEUAMM, a blenda composta pelo *Sys*-PEUAMM mostrou uma

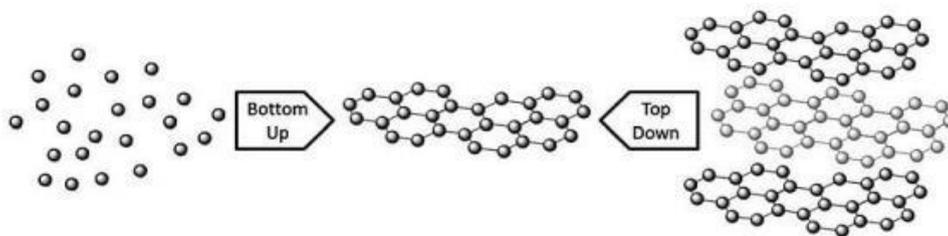
resistência de 83 MPa, já a blenda composta pelo PEUAMM mais emaranhado apresentou uma resistência entre 65 e 70 MPa, enquanto que para o PEAD puro a resistência foi de 45,7 MPa.

3.3. ÓXIDO DE GRAFENO (OG)

Com a descoberta do grafeno vários setores industriais foram beneficiados, incluindo a indústria de compósitos. Esse material vem sendo o centro de pesquisa em vários campos, devido as suas ótimas propriedades químicas, elétricas e mecânicas (MITTAL et al., 2015). O grafeno pode ser definido como uma monocamada plana de átomos de carbono que estão ligados formando hexágonos (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

O grafeno pode ser obtido pelos métodos *bottom-up* ou *top-down*, o primeiro envolve sintetizar o grafeno através das moléculas simples de carbono, como metanol e etanol, o segundo já é relacionado à separação das camadas empilhadas de grafeno para produzir folhas individuais. Na Figura 1 está representado esses métodos de obtenção do grafeno (EDWARDS; COLEMAN, 2013).

Figura 1. Esquema de produção *Bottom Up* e *Top Down* (EDWARDS; COLEMAN, 2013).

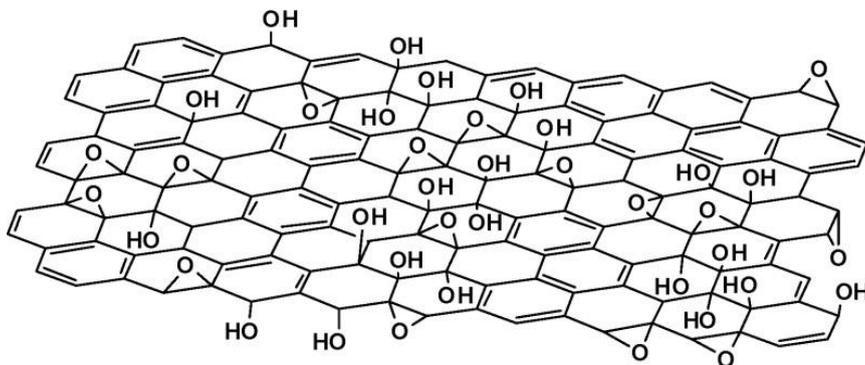


Entre os métodos de obtenção abordados anteriormente, em cada um contêm suas vantagens e desvantagens. O método *top-down* é mais indicado quando se requer uma produção em maior quantidade, pois possui alto rendimento e baixo custo. Adequado para aplicações em nanocompósitos, no entanto, é necessário ter ciência que o uso do grafeno tem um longo caminho a percorrer pois, a produção em larga escala com controle do processo permanece desafiador. Já o método *bottom-up* consegue obter um grafeno com menor grau de defeitos, indicado para aplicações na área da eletrônica (BADHULIKA et al., 2015; DING et al., 2012; SHAH et al., 2015).

Devido as suas excelentes propriedades o grafeno pode ser utilizado em revestimentos de equipamentos cirúrgicos, onde pode prevenir a formação de microrganismos patogênicos e ainda eliminar bactérias específicas, tornando-o um potencial revestimento antimicrobiano. Porém, muitas destas aplicações solicitam soluções ou dispersões do nanomaterial, o qual *in natura* não é disperso em água, mas pode ser disperso quando funcionalizado (SHESHMANI; FASHAPOYEH, 2013).

Nesse contexto, surge o interesse por uma estrutura derivada do grafeno: o óxido de grafeno (OG), constituído de grupos epóxi, hidroxila, carbonila e carboxílicos ligados às lâminas de grafeno, que apresentam um caráter anfifílico, sendo suas bordas predominantemente hidrofílicas e seu plano basal predominantemente hidrofóbico, dispersando-se em água (SHAH et al., 2015). É geralmente preparado pela oxidação de flocos de grafite, dando ao óxido de grafeno características de dispersibilidade, compatibilidade e hidroflicidade com várias matrizes poliméricas (EDWARDS; COLEMAN, 2013; NANDA et al., 2015; POTTS et al., 2011). A Figura 2 mostra a composição da estrutura do óxido de grafeno.

Figura 2. Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno, adaptado de DREYER et al., 2010.



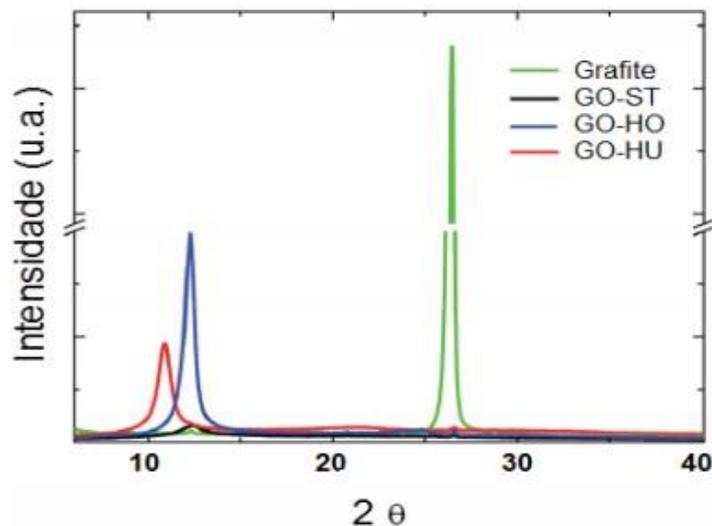
Porém, a quantidade, localização e tipo dos grupos funcionais presentes na estrutura vai depender das condições usadas para a obtenção, tais como do tempo de oxidação, temperatura e dos agentes oxidantes, e também dependem das características da grafite de partida, as quais tem forte influência sobre a reatividade destes materiais (BOTAS et al., 2013; SHAMAILA et al., 2016). Por exemplo, a introdução de grupos funcionais, como hidroxila e epóxi, resulta no aumento do espaçamento interlamelar, bem como na alteração da hibridação dos átomos de carbono oxidados. Estes grupos

intercalados são mais responsáveis pela quebra das ligações de Van Der Waals e provoca um efeito de oxidação visível, visto que ocorre uma mudança de cor de cinza para marrom (CISZEWSKI; MIANOWSKI, 2014; GAO, 2015; MCALLISTER et al., 2007; SHAH et al., 2015).

Os métodos mais conhecidos de síntese de OG são os de Brodie e Staundenmaier, a base de clorato, no método Brodie utiliza cloreto de potássio e ácido nítrico, em conjunto com a grafite e no método de Staundenmaier, que substitui o ácido nítrico (HNO_3) por sulfúrico (H_2SO_4), e os métodos de Offeman e Hummers, a base de permanganato de potássio (KMnO_4). O método Hummers executa o processo de oxidação utilizando pó de grafite, ácido sulfúrico e permanganato de potássio. Utilizando esse método, as amostras do grafite são misturadas em uma solução H_2SO_4 e (KMnO_4), seguida de lavagem utilizando uma centrífuga. Em seguida, passa por uma nova mistura em uma solução de (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo feito o processo de lavagem novamente e, por fim, liofilizando-o para obter a textura de pó. Onde este é o método mais utilizado atualmente, pela sua velocidade de produção (ZAABA et al., 2017).

A Figura 3 mostra a análise de difratograma de raios-X (DRX), no qual contém difratogramas de três métodos de oxidação no grafeno, os métodos de Staundenmaier (OG-ST), Hofmann (OG-HO) e Hummers (OG-HU). No difratograma do DRX foi evidenciado que o pico de difração em 2θ próximo a 26° , característico da grafite, desapareceu completamente após os três métodos de oxidação. Isto quer dizer que a oxidação completa da grafite para óxido de grafeno aconteceu independente do método utilizado (POH et al., 2012).

Figura 3. Difratoograma de DRX da grafite e de óxidos de grafeno preparados pelos métodos Staundenmaier (OG-ST), Hofmann (OG-HO) e Hummers (OG-HU) (POH et al., 2012).



Existem duas etapas principais para a obtenção do grafeno usando via química, na primeira etapa utiliza oxidantes fortes para intercalar a grafite, e ultrassom para a esfoliação, formando o OG e, em seguida na segunda etapa, tem a redução do OG através da redução química ou térmica, obtendo o óxido de grafeno reduzido (OGR) (DING et al., 2012).

3.4. ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (OGR)

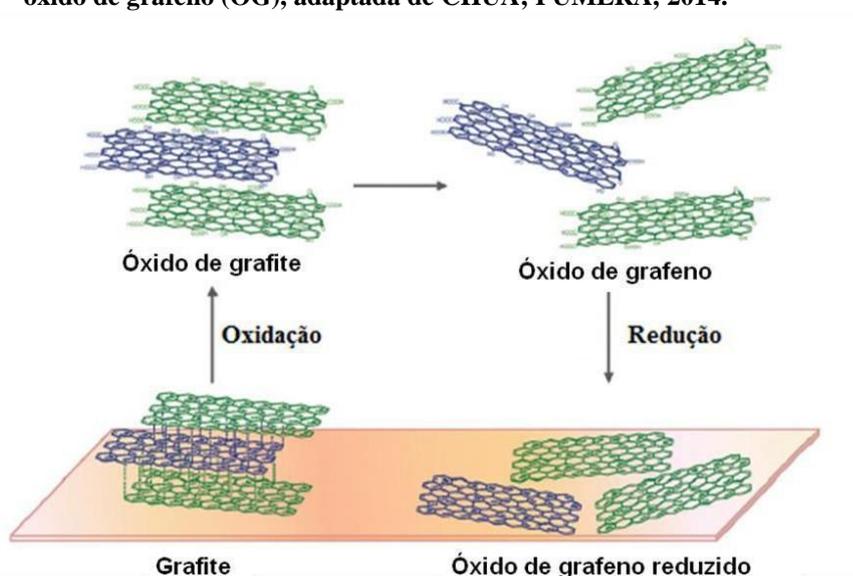
As rotas para se obter o OGR podem ser a redução térmica e redução química. Na redução térmica, a amostra é depositada em um tubo de quartzo sendo submetida a um aumento de temperatura. O rápido aquecimento faz com que o material libere moléculas de CO_2 , CO e água, aumentando a pressão e forçando a separação das lâminas. Os grupos funcionais da superfície começam a se decompor em cerca de 200°C . Pelo método de redução química, tem se a introdução de vários agentes redutores, tais como hidrazina, compostos contendo enxofre e ácido ascórbico, no qual serão necessárias etapas de purificação posteriormente (MCALLISTER et al., 2007; POTTS et al., 2011; SANTOSH; BHANUREKA, 2015).

Em termos das propriedades estruturais e eletrônicas estes dois métodos distintos resultam em OGR. No entanto, o método via redução térmica, onde apenas é empregado a temperatura como agente redutor é o mais barato e rápido (MCALLISTER et al., 2007; POTTS et al., 2011; SANTOSH; BHANUREKA, 2015).

A redução térmica possui a possibilidade de manter uma pequena fração dos grupos funcionais inseridos na etapa de oxidação. Após o processo de redução a presença desses grupos facilita a interação com a matriz polimérica. Este método é mais rápido, pois resulta, simultaneamente, na redução e esfoliação do GO. Outra vantagem desse método é não haver necessidade da utilização de solventes, o que é vantajoso para aplicações onde requerem o material seco (BOTAS et al., 2013; MCALLISTER et al., 2007).

A Figura 4 ilustra a rota de obtenção de OGR partindo da grafite, pelo método de oxidação seguido de redução.

Figura 4. Obtenção de OGR partindo da grafite: diferenças estruturais entre óxido de grafite e óxido de grafeno (OG), adaptada de CHUA; PUMERA, 2014.



A incorporação de cargas nanométricas em um material compósito com matriz polimérica combina as propriedades dos polímeros como flexibilidade, leveza e transparência com as propriedades das cargas e pode ser utilizado em diversos ramos de aplicação como em indústrias aeroespacial, aeronáutica, automobilística e de embalagens (FIM, 2012).

Do ponto de vista das propriedades mecânicas, os derivados do grafeno, OG e OGR, são nanopartículas ideais para aplicações em compósitos poliméricos (HERRERA RAMÍREZ et al., 2015; PAVOSKI et al., 2015).

3.5. NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA (PEAD/PEUAMM/OG)

Os nanocompósitos são materiais híbridos nos quais suas cargas contêm pelo menos uma dimensão na faixa nanométrica. Da mesma forma que acontece nos compósitos, esse material é constituído de uma matriz, onde as partículas do segundo material se encontram dispersas na fase contínua (matriz). Quando se tem a incorporação de nanopartículas inorgânicas em matrizes poliméricas pode se obter materiais com maior resistência mecânica, com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas superiores, além de melhor estabilidade térmica (ESTEVEZ et al., 2004).

As modificações nas propriedades são consequência da elevada área superficial que as cargas apresentam, quando dispersas em matrizes poliméricas. O tipo de interação química entre a carga e a matriz pode influenciar a dinâmica molecular do polímero causando alterações no seu comportamento térmico e/ou mecânico (BERSHTEIN et al., 2002).

Recentemente alguns estudos científicos investigaram a adição de óxido de grafeno em matrizes poliméricas e até blendas PEAD/PEUAMM. O objetivo foi alcançar melhores propriedades mecânicas, térmicas e dependendo da concentração até fornecer propriedades elétricas aos polímeros, tendo em vista as boas características e propriedades que possuem o óxido de grafeno reduzido (BHUSARI et al., 2018; PANG et al., 2013).

Bhusari e colaboradores (2018) produziram nanocompósitos de PEAD/PEUAMM com óxido de grafeno (OG) funcionalizado com intuito de obter melhores propriedades mecânicas e citocompatibilidade. Para tanto, inicialmente o Polietilenoimina (PEI) foi ligado ao OG para funcionalizar o óxido com amina (OG-PEI), em seguida foi feito um enxerto com polietileno maleico, resultando em óxido de grafeno modificado, mOG. Os nanocompósitos consistiram em 60% de PEAD e 40% de PEUAMM, reforçados com 0,5; 1 e 3% em peso de mOG. Os nanocompósitos foram obtidos por fusão em uma extrusora e após mistura foram moldados por injeção. Também foram produzidos nanocompósitos de PEAD/PEUAMM com óxido de grafeno sem funcionalização (OG), para verificar também suas propriedades mecânicas (BHURASI et al., 2018). As propriedades de resistência à tração e módulo de Young obtidos da blenda PEAD/PEUAMM foram de 29 MPa e 645 MPa, respectivamente. A adição de 0,5, 1 e 3% em peso de OG e mOG na mistura PEAD/PEUAMM resultou em diferenças significativas nas propriedades mecânicas. Os melhores resultados adquiridos foram quando adicionaram os reforços de 0,5 e 1% em peso de mGO, no caso de 0,5% a resistência à tração máxima atingiu $56,7 \pm$

0,7 MPa e o módulo de elasticidade de 961 ± 45 MPa e amostra com 1% em peso de mGO apresentou um aumento acentuado de 120 % ($65 \pm 3,3$ MPa) na resistência a tração e 40% (908 ± 58 MPa) no módulo de Young. Os valores de 0,5 e 1% de OG não obtiveram valores significativos quando comparados com a mistura PEAD/PEUAMM, sendo suas resistências à tração de $29 \pm 2,5$ MPa e $56,1 \pm 3,7$ MPa, e os módulos de Young, $620 \pm 27,5$ MPa e $787 \pm 53,6$ MPa, respectivamente. Com o aumento da carga no valor de 3% de OG e mOG os resultados das propriedades mecânicas reduziram quando comparadas com 1 % de carga, isto indica que a adição de uma maior quantidade de carga pode potencialmente reduzir as propriedades. Além disso, eles observaram que os nanocompósitos apresentaram boa ligação e proliferação de células musculares esqueléticas *in vitro* e concluíram que o nanocompósito de blenda PEUAMM/PEAD/mOG pode ser um biomaterial promissor para aplicações em engenharia de tecidos ósseos.

Pang et al. (2013) prepararam compósitos de polietileno com cargas híbridas de óxido de grafeno (OG) funcionalizado com octadecilamina (ODA) e nanotubos de carbono (CNT). O híbrido preparado de óxido de grafeno com octadecilamina/nanotubos de carbono (ODA-OG/ CNT) formaram uma rede condutora bem desenvolvida na matriz polimérica. O óxido de grafeno, obtido pelo método de Hummers modificado, foi funcionalizado com a octadecilamina com objetivo de melhorar a compatibilidade com os polímeros e obter uma dispersão adequada. O compósito foi produzido pelo processo de dispersão em solução (ODA-OG/CNT/PEAD) com 10% em peso de carga híbrida ODA-OG/CNT na matriz PEAD, numa proporção 1:1 em peso de ODA-GO para CNT. O híbrido e a matriz foram pulverizados mecanicamente e transformados em grânulos. Esses grânulos foram misturados com PEUAMM em estado sólido em um misturador mecânico de alta velocidade.

Posteriormente os compósitos da blenda de PEAD/PEUAMM foram moldados por compressão em uma prensa para formar filmes retangulares. Os compósitos OG-ODA/CNT/PEUAMM convencionais foram preparados por mistura mecânica com as mesmas condições de processamento dos compósitos ODA-OG/CNT/PEAD/PEUAMM. A resistência máxima ao escoamento e módulo sob tração dos compósitos da blenda (ODA-OG/CNT/PEAD/PEUAMM) com 0,4% em volume de ODA-OG/CNT atingiu 29,6 e 617 MPa, respectivamente, estes valores correspondem a aumentos de 38,3% e 13,8% em relação aos compósitos de PEUAMM convencionais (ODA-OG/CNT/PEUAMM). A composição com 0,25% em volume de ODA-OG/CNT atingiu

valores de condutividade elétrica de 10^{-2} S/m, o que foi suficiente para compósitos poliméricos serem considerados condutores. O excepcional desempenho nas propriedades mecânicas e elétricas foi atribuído a dispersão uniforme de ODA-OG e também a forte interação interfacial entre ODA-OG e polietileno (PANG et al., 2013).

Outros estudos que também se encontram na literatura utilizando a blenda PEAD/PEUAMM com cargas carbonáceas são com nanotubos de carbono (CNT) e negro de fumo (CB) (ALGHAMDI et al., 2013). Khashaghi e colaboradores (2015) relataram produções de compósitos PEAD/PEUAMM com adição de CNT e verificaram aumento em algumas propriedades mecânicas, como aumento da tensão de tração e módulo de Young. Outros trabalhos envolvendo essa mesma blenda como matriz com adição de nanotubos de carbono foram avaliados por Sui et al. (2009) onde também verificaram aumento da força de tração dos compósitos em relação ao polímero puro, um aumento cerca de 8% apenas com a adição de 0,5% em peso de CNT. Xue et al. (2006) verificaram melhores propriedades tribológicas devido à boa dispersão das cargas na matriz.

Atualmente não há muitas referências bibliográficas que contêm estudos de compósitos formados por blendas PEAD/PEUAMM com óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido. No entanto, estudos têm sido elaborados com esses polímeros puros, o PEAD ou PEUAMM com essas cargas e os resultados dessas pesquisas mostraram que foram alcançadas melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas com a adição da carga de óxido de grafeno (BAHRAMI et al., 2015; UPADHYANY et al., 2016; PANG et al., 2015; LI; Xie, 2017).

Bahrami et al. (2015) produziram nanocompósitos PEUAMM/OG utilizando o processo de polimerização *in situ*. O OG foi obtido a partir da oxidação do grafite pelo método de Hummers e, foram feitos nanocompósitos de 0, 1, 3 e 5% em peso de OG. Foram feitas análises de Difractometria de Raio X (XRD) nos nanocompósitos, e através dessas análises não foi identificado nenhum pico além dos picos referentes a matriz polimérica, indicando que as camadas do óxido de grafeno estavam totalmente esfoliadas e bem dispersas na estrutura do PEUAMM. Essa característica morfológica influenciou nas boas propriedades mecânicas encontradas nesses nanocompósitos. Nos resultados da curva tensão-deformação dos nanocompósitos de PEUAMM/OG verificou-se que à medida que a concentração do OG cresce ocorre uma diminuição na ductilidade, e um aumento na região elástica, tornando o material mais rígido. A comprovação desse comportamento é vista nos valores de módulo de Young e nos da resistência à tração, aumentaram proporcionalmente com o aumento de OG, de modo que ao introduzir 5%

em peso na matriz de PEUAMM os autores obtiveram um aumento de 70 e 73%, respectivamente. Estas melhorias nas propriedades mecânicas foram atribuídas à boa dispersão e interação entre as nanopartículas e a matriz, promovendo uma boa transferência da tensão aplicada da matriz para a carga.

Chen e colaboradores (2012) prepararam um compósito de PEUAMM/OG através de dispersão de ultrassom em fase líquida seguida de prensagem a quente. Foram feitos nas concentrações de 0,1; 0,3; 0,5 e 1% em peso de OG na matriz PEUAMM. Os estudos mostraram que 1 % em peso de OG correspondeu a 15% de aumento na microdureza. Além das propriedades mecânicas, também foi avaliada a biocompatibilidade, mostrando a fixação e proliferação de osteoblastos (MC3T3-E1) nas superfícies dos compósitos. Os autores sugerem uma aplicação promissora para esse compósito como sendo em articulações artificiais no corpo humano.

Pang et al. (2015) relataram que compósitos de OG/PEUAMM obtiveram melhores propriedades mecânicas como resistência à tração, módulo de Young, microdureza e resistência ao impacto quando comparados com o PEUAMM puro. Os compósitos foram preparados por meio de mistura de ultrassom em fase líquida e depois prensados a quente, foram feitos em 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em peso de OG. O melhor resultado apresentado de resistência à tração e módulo de Young foram para os compósitos com 0,5% de OG correspondente a $36,91 \pm 3,98$ MPa e $664,38 \pm 28,32$ MPa, respectivamente, em comparação com o PEUAMM puro que obteve $32,77 \pm 3,53$ MPa e $601,32 \pm 27,81$ MPa. Esse efeito foi atribuído a forte força de interação entre a matriz PEUAMM e o OG, pois a carga desempenha um papel de transferência da força imposta para PEUAMM. O valor da microdureza dos compósitos aumentou com o aumento de GO na estrutura, isso ocorre devido a estrutura bidimensional do GO e suas notáveis propriedades mecânicas. Além disso, a resistência ao impacto aumentou de $17,27$ KJm⁻² para $90,96$ KJm⁻² quando atingiu 1,0% em peso de OG em comparação com o PEUAMM puro, este valor correspondeu a uma quantidade crescente de mais de 500%.

Outros estudos recentes também verificaram melhorias nas propriedades mecânicas de nanocompósitos feitos com matriz de PEAD e carga de óxido de grafeno. Li e colaboradores (2017) estudaram a funcionalização do óxido de grafeno com poliolefinas e a produção do nanocompósito desse óxido funcionalizado com matriz de PEAD. O óxido de grafeno foi obtido pelo método de Hummers modificado, e em seguida foi funcionalizado usando metacrilato de glidicil (GMA) e método de enxerto de monômeros duplos de estireno (St), obtendo OG-g-(GMA-co-St), após algumas reações

entre o grupo epóxido e o grupo anidrido foi obtido anidrido maleico (MAH) e depois foi covalentemente ligado ao PEAD, para se chegar ao nanocompósito OG-g-PEAD-g-(MAH-co-St). Os nanocompósitos foram misturados usando misturador Haake, com quantidades de óxido de grafeno funcionalizado de 0; 0,1; 0,2; 0,5 e 1% em peso. Foi produzido em paralelo o nanocompósito OG/PEAD com 0,1% em peso de OG sem funcionalização. Em relação as propriedades mecânicas, a comparação da tensão e deformação na ruptura do PEAD puro com o nanocompósito OG/PEAD com 0,1% de OG, mostrou um decréscimo de 18,8 para 18,1 MPa e de 844,0% para 255,5% respectivamente. Esse efeito foi atribuído a incompatibilidade e fraca adesão interfacial entre matriz PEAD e OG. Por outro lado, para o compósito OG-g-PEAD-g-(MAH-co-St) com o mesmo percentual de 0,1% de carga funcionalizada, a tensão na ruptura aumentou para 23,6 MPa e a deformação na ruptura aumentou para 1402%. Assim, confere-se que a funcionalização é uma maneira eficiente de melhorar a interação entre o OG e a matriz polimérica apolar. Além disso, foi relatado no estudo que até 0,2% de f-OG teve um acréscimo das propriedades mecânicas, e nesse patamar atingiu um valor máximo de 24,2 MPa e 1941% na tensão e deformação na ruptura, respectivamente. Comparando esse resultado com o PEAD puro, a tensão teve aumento de 28,7 % e a deformação na ruptura de 130%. No entanto ao aumentar para 0,5 e 1% em peso de óxido de grafeno funcionalizado as propriedades tiveram uma queda. Esse fato foi explicado pelo fenômeno de aglomeração de OG, que ocorre devido a forças de Van Der Waals.

Upadhyany et al. (2016) estudaram as propriedades mecânicas e biocompatibilidade de um nanocompósito PEAD reforçado com óxido de grafeno modificado. O biocompósito foi preparado através da mistura por fusão seguida pela moldagem por compressão. O óxido de grafeno (OG) foi sintetizado a partir de flocos grafiticos por meio de método de Hummers, e com o objetivo de melhorar a dispersão e adesão interfacial foi feita uma modificação no óxido de grafeno com enxerto de polietileno (PE-g-OG). Foram produzidos nanocompósitos com 1, 2 e 3% em peso de OG sem modificação e também com os mesmos percentuais de OG modificado (PE-g-OG). As propriedades mecânicas analisadas do PEAD puro obtiverem tensão de escoamento e o módulo de Young de $16,4 \pm 0,6$ MPa e 490 ± 16 MPa, respectivamente. Ao adicionar 1% em peso de OG, observou-se uma melhoria nas propriedades do nanocompósito PEAD/OG. A tensão de escoamento passou para $17,4 \pm 0,6$ MPa e o módulo de Young para 586 ± 10 MPa. No entanto, quando adicionaram 2 e 3% em peso de OG, esses valores mostraram efeito inverso devido às aglomerações de OG. Por outro lado, foi observado

um resultado diferente nas propriedades mecânicas quando se usou a carga funcionalizada (PE-g-OG). À medida que foi acrescentada a carga na matriz ocorreu um aumento nos valores de tensão de escoamento e módulo de Young, para a concentração de 3% em peso de PE-g-OG alcançou $20,0 \pm 0,4$ MPa e 595 ± 14 MPa, respectivamente. Com isso verificou-se que o OG modificado promoveu um melhor resultado devido a uma melhor interação da carga com a matriz, promovendo uma transferência de tensão maior do que com o OG sem modificação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Foi utilizado Flocos de Grafite (FG) fornecidos pela Nacional de Grafite (MG/Brasil), permanganato de potássio (KMnO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) da Synth, ácido sulfúrico 98% (H_2SO_4) obtido da Alphatec, e água deionizada, e também grafeno comercial XP fornecido pela 2DM (Singapura). Os polímeros de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) na forma de *pellets* e Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM) na forma de pó ambos obtidos da Braskem.

4.2. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG)

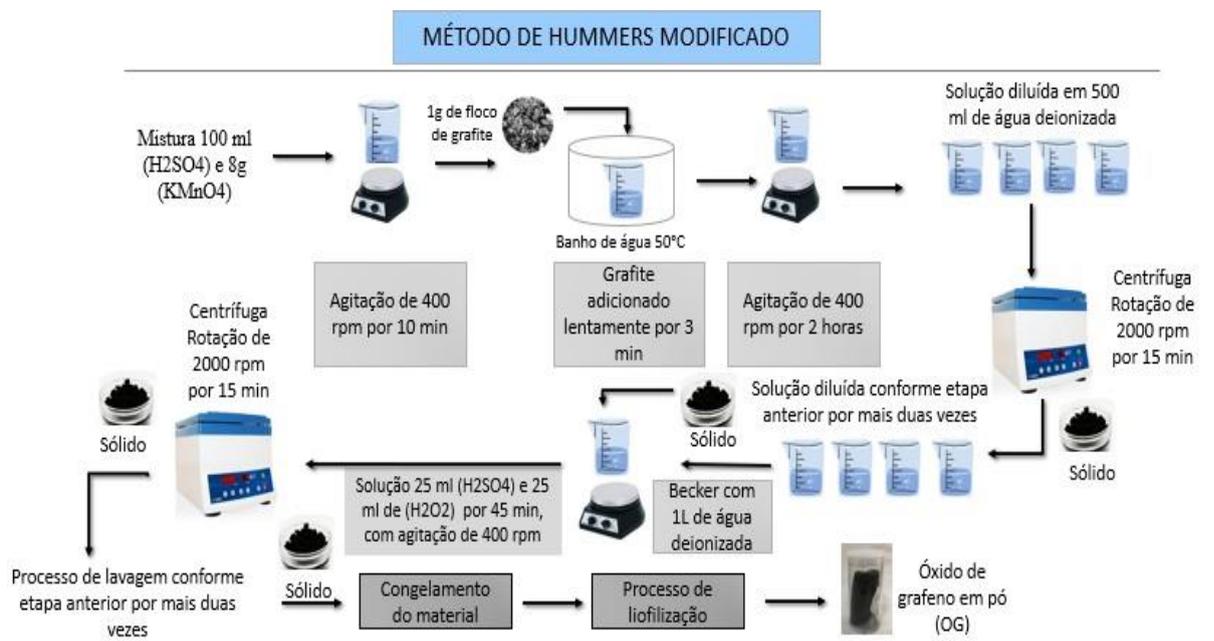
Flocos de grafite natural foram oxidados baseando-se no método de Hummers modificado (LI et al., 2018) com algumas alterações.

Inicialmente foi preparado uma mistura contendo 100 mL de H_2SO_4 e 8 g de KMnO_4 e levado a uma agitação mecânica em torno de 400 rpm durante 10 min. Em seguida, o becker foi colocado em banho de água a 50° C e foi adicionado, lentamente, durante 3 min, 1 g de flocos de grafite, seguindo a uma permanência em agitação por mais 2 h.

Ao fim deste processo, a solução foi diluída em 500 mL de água deionizada e levado para centrifugação a uma rotação de 2000 rpm durante 15 min. O sólido retirado foi, então, diluído novamente usando as mesmas condições por mais duas vezes. Terminada a lavagem do material, o sólido foi colocado em um becker contendo 1 L de água deionizada e levado para agitação magnética. Foi, então, preparada uma solução contendo 25 mL de H_2SO_4 e 25 mL de H_2O_2 , adicionado ao material e permanecendo, durante 45 min, em agitação em torno de 400 rpm.

Por fim, o material foi levado à centrífuga e, ao retirar o sólido existente, foi realizado, por mais duas vezes, o mesmo processo de lavagem citado anteriormente. Concluindo com o congelamento do material obtido após as lavagens para executar a sua liofilização para, então, se obter óxido de grafeno em pó. Este material foi denominado de OG. Segue Figura 5 com o esquema do Método de Hummers modificado.

Figura 5. Esquema do Método de Hummers Modificado



4.3. CARACTERIZAÇÕES DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG) E DO GRAFENO COMERCIAL (XP)

As amostras OG e XP foram ambas caracterizadas por Difractometria de raios-X (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Apenas a amostra OG foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

4.3.1. Difractometria de raios-X (DRX)

Os ensaios foram realizados em um difratômetro contendo um alvo de cobre, que possui um $\lambda = 0,154$ nm, a uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 30 mA, o ângulo 2θ variando entre 5 e 60° a uma velocidade de 0,6° por min.

Com a Lei de Bragg (LENG, 2008), Equação 1, foi possível calcular a distância interlamelar basal através do ângulo 2θ identificado pelo pico de maior intensidade (d_{002}).

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação (1)

Onde:

n – ordem de reflexão

λ – comprimento de onda (nm)

d – distância interlamelar basal (nm)

θ – ângulo de incidência (graus)

O número de camadas de grafeno foi calculado dividindo o tamanho do cristal (C) pela distância interlamelar (d_{002}), adicionada à espessura de uma folha de grafeno (0,1 nm) (PAVOSKI, 2016).

O tamanho do cristal (C) foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Eq. 2).

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

Onde λ é o comprimento de onda usado (nm), β é a largura do pico a meia altura (FWHM) (rad), e θ é o ângulo de difração.

4.3.2. Espectroscopia Raman

Para a Espectroscopia Raman, utilizou-se o pó em um Espectrofotômetro Micro-Raman InVia da RENISHAW, que usa um laser de Ar com potência de 20mW e comprimento de onda de 532 nm. Foi usada lente objetiva de 50x e os espectros foram obtidos na região de 100 a 3000 cm^{-1} . A distância entre os defeitos e a densidade de defeitos por Raman foram calculadas através das Equações 3 e 4, respectivamente (CANÇADO et al., 2011).

$$L_D = \left(1.8 \pm 0.5 \right) \times 10^{-9} \frac{L_D}{\lambda_L} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (\text{nm}^2) \quad \text{Equação (3)}$$

$$n_D = \frac{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{22}}{\lambda_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (\text{cm}^2) \quad \text{Equação (4)}$$

Onde L_D é a distância entre os defeitos (nm^2), λ_L é o comprimento de onda do laser (nm), I_D/I_G é a razão entre as intensidades das bandas D e G e n_D é a densidade de defeitos (cm^2).

4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios foram realizados com espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com as seguintes condições de análise: Região 4000 - 600 cm^{-1} ; Resolução: 4 cm^{-1} ; N° acumulações: 20; Modo: transmitância. As amostras foram diluídas em KBr e analisadas na forma de pastilhas.

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com microscópio LEO, modelo 1430 ZEISS, operando a 15 kV. As amostras foram preparadas por deposição do material em pó em fita de carbono e metalizadas com ouro. A espectroscopia de dispersão de raios X foi realizada usando Microscopia Eletrônica de Varredura (FESEM) com microscópio Inspect F50 operando a 20 kV e equipado com espectrômetro de raios X de dispersão de energia (EDS).

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

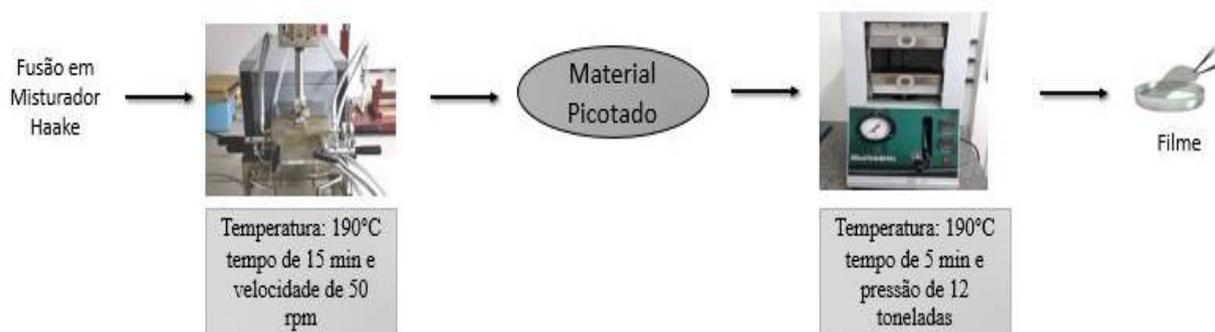
Para a análise de MET, as amostras permaneceram uma hora em banho ultrassônico (45 kHz) em acetona e foram depositadas em grade de cobre coberta com carbono amorfo. As imagens MET foram obtidas utilizando um Microscópio JEOL 2010 operando a 200 kV.

4.4. OBTENÇÃO DAS BLENDS POLIMÉRICAS (PEAD/PEUAMM)

Para a preparação das blends foi utilizado o processo de mistura por fusão. Foram feitas blends de 0, 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM com intuito de verificar qual dessas teria maior resistência mecânica. Primeiramente ocorre a fusão em um Misturador Haake (PolyLab modelo RHEOMIX OS), em seguida o material foi picotado e realizada a moldagem por compressão em uma prensa à quente para obtenção de filmes (MARCONI modelo MA 700).

No processo de fusão no Haake foi utilizada uma temperatura de 190 °C por um tempo de 15 minutos e com uma velocidade de 50 rpm. Na prensa foi usada uma temperatura de 190 °C por 5 minutos com uma pressão de 12 toneladas, resultando em um filme. A Figura 6 mostra o esquema do processo citado.

Figura 6. Esquema do processo de fabricação das blendas e dos nanocompósitos poliméricos.



4.5. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DA BLENDAS PEAD/ PEUAMM

Para a preparação dos nanocompósitos também foi utilizado o processo de mistura por fusão no misturador Haake. Os nanocompósitos foram obtidos a partir da blenda polimérica com as melhores propriedades térmicas e mecânicas. Foram feitas misturas com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com os mesmos percentuais de XP na blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD. As etapas e os parâmetros dos processos foram similares ao item 3.4.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAS POLIMÉRICAS (PEAD/PEUAMM) E DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS (PEAD/PEUAMM/OG) E (PEAD/PEUAMM/XP)

4.6.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);

As blendas e os nanocompósitos foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Com esta técnica foi possível verificar as temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) dos polímeros puros e de suas misturas, além do

grau de cristalinidade (X_c) dos polietilenos PEAD e PEUAMM, das blendas poliméricas e dos nanocompósitos.

As medidas foram feitas utilizando o equipamento DSC-60 PLUS da SHIMADZU com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, onde foi feita uma varredura numa faixa de temperatura de 40 °C até 180 °C. Foi utilizado painéis de alumínio e o ensaio foi feito sob atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de gás de 100 ml/min. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes para eliminar a história térmica do material, mas apenas os resultados do segundo aquecimento foram considerados. As cristalinidades dos polímeros puros e das blendas foram calculadas a partir da Eq. 5:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

em que X_c (%) representa o teor de cristalinidade, ΔH_f (J/g) é o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_f° é o calor de fusão do polímero completamente cristalino (293 J/g (SUI, 2009)).

O grau de cristalinidade dos nanocompósitos foram calculados como descritos por (SUI, 2009) pela Eq. 6:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_o}{\Delta H_o} \times 100 \quad \text{Equação (6)}$$

em que X_c representa o teor de cristalinidade, ΔH_m é o calor de fusão da amostra do nanocompósito (área da curva endotérmica) e ΔH_o é o calor de fusão da amostra (curva endotérmica) da blenda polimérica de 10% de PEUAMM em PEAD (169,34 J/g).

4.6.2. Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de um analisador térmico da Shimadzu DTG modelo 60H. As amostras foram colocadas em um cadinho de platina com pesos variando de 10 a 13 mg e foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min sob um fluxo de nitrogênio de 20 ml/°C.

4.6.3. Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio de tração foi realizado para determinar a blenda com maior resistência mecânica, como também a resistência mecânica dos nanocompósitos através da tensão máxima. Foram analisados também o módulo de elasticidade para determinar a rigidez.

O ensaio foi feito em uma máquina de ensaios universal SHIMADZU modelo AG-X, com célula de carga de 10 kN a uma velocidade de ensaio de 50 mm.min⁻¹ a temperatura ambiente, de acordo com a norma ASTM D 638. Os filmes foram cortados com 15 mm de largura, 100 mm de comprimento e as espessuras tiveram uma variação 0,35 a 0,50 mm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

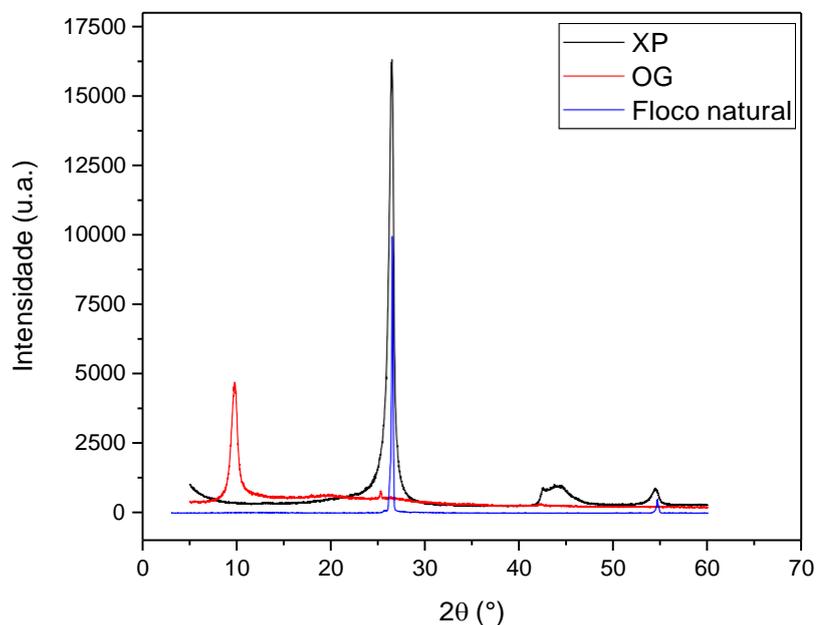
5.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG) E GRAFENO COMERCIAL (XP)

As características dos materiais, óxido de grafeno (OG) e grafeno comercial denominado XP, estão sendo avaliadas nos mesmos gráficos para efeito comparativo e não estão correlacionadas, pois, são amostras obtidas a partir de grafites distintas.

5.1.1. Difratoograma de Raios - X

A estrutura cristalina do floco natural de grafite, OG e XP foram investigadas pela análise de Difractometria de Raios X (DRX). A Figura 7 mostra os padrões de DRX do floco natural, óxido de grafeno (OG) e o grafeno comercial (XP).

Figura 7. Difratoograma das amostras do Floco Natural, Óxido de Grafeno (OG) e Grafeno Comercial (XP).



Avaliando o floco natural de grafite, podemos verificar a presença de dois picos de grafite característicos (002) e (004) que foram observados através do difratograma em 2θ aproximadamente a 26° e 54° , respectivamente. O pico de maior intensidade, correspondente ao plano (002), representa o plano axial c, perpendicular aos planos

hexagonais de grafite. Após o processo de oxidação (OG), o pico 002 se desloca para 2θ aproximadamente 9° (EMIRU; AYELE, 2017). Através do difratograma da OG ainda pode ser observado um pequeno pico em um 2θ de $25,30^\circ$ característico da grafite, que pode ser justificável, pela existência de grafite de partida no material oxidado (GUERRERO; CABALLETO, 2015).

Para o grafeno comercial (XP) podemos verificar um comportamento similar ao floco natural, onde é possível identificar um pico maior em $2\theta = 26,5^\circ$ e um pico menor em $2\theta = 54^\circ$. Esse comportamento também foi relatado por Sheshmani et. al. (2013), um pico grande com $2\theta = 26,5^\circ$, após ser realizado um processo de redução do óxido de grafeno, que foi transformado para nanolâminas de grafeno, o qual consiste em uma estrutura com pouquíssimos grupos funcionais. O pico de maior intensidade corresponde ao plano (002), com uma distância interlamelar de $3,38 \text{ \AA}$, praticamente mesmo valor obtido no difratograma do floco natural de grafite (SHESHMANI et al., 2013; SILVA et al., 2019).

A Tabela 2 apresenta os resultados de distância interlamelar (d_{002}), largura na meia altura (FWHM), tamanho do cristal (C) e número de lâminas de grafeno (# grafeno). Todos esses parâmetros referem-se ao plano axial 002 da estrutura cristalina.

Tabela 2. Parâmetros de DRX para Floco Natural, OG e XP.

Amostra	2θ ($^\circ$)	d_{002} (nm)	FWHM (rad)	C (nm)	# grafeno
Floco Natural	26,51	0,3367	0,0034	44,09	131
OG	9,75	0,9072	0,0161	9,03	10
XP	26,37	0,3380	0,7453	11,44	33,95

Pela Tabela 2 podemos verificar que o processo de obtenção do OG, que consiste na oxidação, nas lavagens, centrifugações e posterior liofilização, foram suficientes para se conseguir um empilhamento de 10 lâminas de grafeno. O tempo de oxidação não foi suficiente para que houvesse o rompimento de todas as ligações $\pi-\pi$ no *bulk* do material, indicando a dificuldade de se difundir os grupos oxigenados para o interior das lâminas de grafeno. Se todas as ligações $\pi-\pi$ fossem rompidas o material apresentaria uma monocamada, como isso não ocorreu, é possível dizer que os grupos oxigenados estão

presentes, preferencialmente nas bordas das lâminas. Cabe salientar que o tamanho do cristal se mostrou relativamente grande, 9,03 nm para a amostra OG. Mas isso se deve à presença dos grupos oxigenados que contribuem para esse tamanho, assim como também são os responsáveis pelo aumento da distância interlamelar. Trikkaliotis et al. (2020) também sintetizaram OG por uma rota muito similar, mas com uma quantidade de grafite de partida dez vezes maior (10 g) do que a usada neste estudo, o que resultou em um OG com tamanho de cristal e número de camadas de grafeno maior, 12,11 nm e 13-14, respectivamente. Isso mostra que a quantidade de grafite usada na síntese também influencia no tamanho do cristalito e no número de grafeno empilhados.

5.1.2. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é considerada uma das principais técnicas para caracterizar a estrutura dos materiais gráfiticos. Os principais picos característicos desses materiais são as bandas G, D e 2D. A banda D está relacionada à quebra de simetria da rede devido à presença de defeitos, e a banda 2D (segunda ordem para a banda D) é um processo de ressonância dupla, ou seja, dois eventos de propagação consecutivos que acontecem como induzidos pela desordem. A banda 2D é responsável por fornecer informações sobre o número de camadas de grafeno. O pico referente a banda G vem do alongamento da banda C-C, e é comum a todos os materiais que contêm na sua estrutura átomos de carbono sp^2 . (DRESSELHAUS et al., 2010; NI et al., 2008; TAI et al., 2012).

A Figura 8 apresenta o espectro Raman das amostras do floco Natural (floco do grafite), OG (óxido de grafeno) e do grafeno comercial (XP). A Tabela 3 apresenta os dados referentes aos resultados de Raman após a deconvolução dos picos D e G para a amostra de OG e XP (insert Fig 8). Essas bandas (D e G) foram ajustadas por duas linhas simétricas por função Gaussiana após ser aplicada a linha de base nas curvas. Os parâmetros ajustados foram posição e intensidade das bandas.

Figura 8. Espectro Raman: Floco natural, OG e XP.

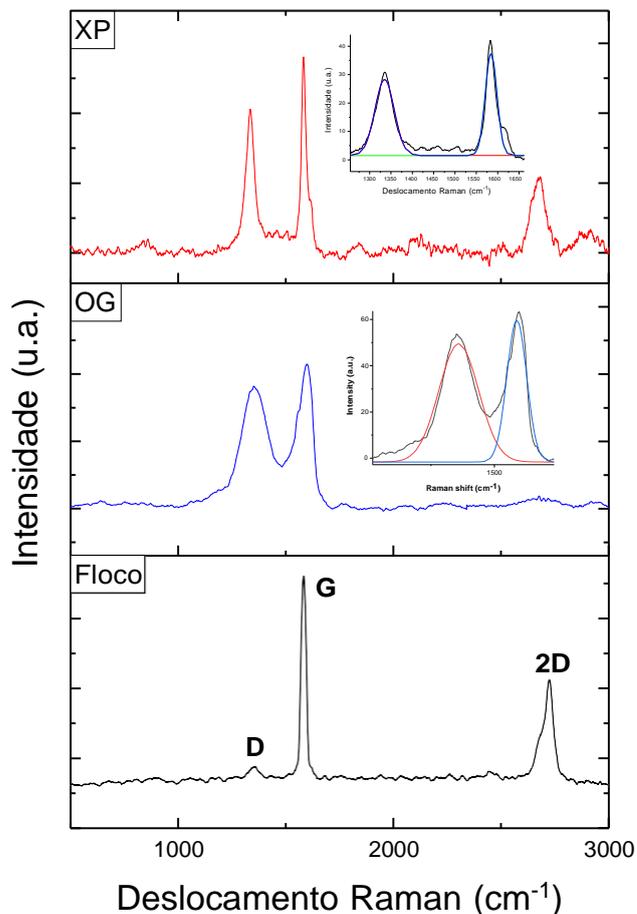


Tabela 3. Parâmetros de Raman para Floco Natural, Óxido de Grafeno (OG) e Grafeno Comercial (XP).

Amostra	D-band	G-band	2D-band	I_D/I_G	L_D (nm)	$n_D \times 10^{11}$ (cm^{-2})
Floco Natural	1349	1574	2705	0,19	27	0,44
OG	1359	1588	2700	0,83	13	1,87
XP	1335	1584	2674	0,75	13	1,69

A amostra do Floco Natural apresenta um pico em torno de 1349 cm^{-1} , referente a banda D e um pico bem mais intenso em torno de 1574 cm^{-1} referente a banda G. A grande diferença de intensidade dessas bandas (Fig. 8) mostra que o floco natural do grafite apresenta poucos defeitos em relação à estrutura gráfitica, ou seja, há uma

predominância de carbono sp^2 . Se a grafite fosse totalmente cristalina, isenta de defeitos não haveria a banda D no espectro (CANÇADO et al., 2006). E por fim o pico 2D em 2705 cm^{-1} . Já em relação à amostra de OG é possível verificar que após a oxidação do floco houve um deslocamento das bandas D e G para 1359 cm^{-1} e 1588 cm^{-1} . Também possui a presença da banda 2D em 2700 cm^{-1} . Também se verifica um aumento bastante significativo na intensidade da banda D (Fig. 8), como resultado do aumento de carbono sp^3 . Todos esses deslocamentos Raman são característicos de amostras gráficas e mostram que o processo de oxidação inseriu muitos defeitos estruturais que são os grupos funcionais (CANÇADO et al., 2011).

O espectro da XP também consiste da presença de três picos, D, G e 2D como foi evidenciado para os materiais do floco natural, um pico em torno de 1350 cm^{-1} , referente a banda D, um pico um pouco mais intenso em torno de 1600 cm^{-1} referente a banda G. O pico referente à banda 2D pode ser observado em torno de 2680 cm^{-1} e está mais alargado. Em outros estudos com materiais gráficos, como óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, óxido de grafeno funcionalizado e nanofolhas de grafeno foram evidenciado a presença dos três picos D,G e 2D nas análises de espectroscopia Raman (SHESHMANI et al., 2013; TAI et al., 2012; UPADHYAY et al., 2016).

De acordo com Wei et al.(2020), óxido de grafeno apresenta intensidades altas tanto para a banda D quanto para a banda G e a razão entre essas intensidades I_D/I_G (também conhecida por parâmetro de desordem), pode ser usada para avaliar a quantidade de defeitos em amostras de OG (TYAGI et al., 2018; WEIN et al., 2020). Conforme a Tabela 3, a razão I_D/I_G da amostra OG é bem maior que a do floco, o que confirma a baixa quantidade de defeitos no floco.

Além do aumento na razão de intensidade, outro parâmetro também confirma o aumento de defeitos na amostra OG, o n_D , que é a densidade de defeitos (Tab. 3). Cançado et al. (2011) apresentou como calcular a distância entre defeitos (L_D) e a densidade de defeitos (n_D) para todos as linhas de laser na faixa do visível. Vale ressaltar que as Equações 3 e 4 são usadas para defeitos do tipo pontuais, como vacâncias, átomos substitucionais, etc, pois esses defeitos podem ativar a banda D no processo Raman. Defeitos como agentes intercalantes e deformações na rede, por exemplo, tem uma forte influência nas bandas G e 2D, mas não na banda D (CANÇADO et al., 2011). Neste trabalho, em que mostramos os resultados de L_D e n_D para amostras de floco natural de grafite, OG e XP (Tab. 3) verificamos que há uma diferença significativa entre essas amostras, tendo a amostra OG e XP apresentado uma diminuição na distância entre os

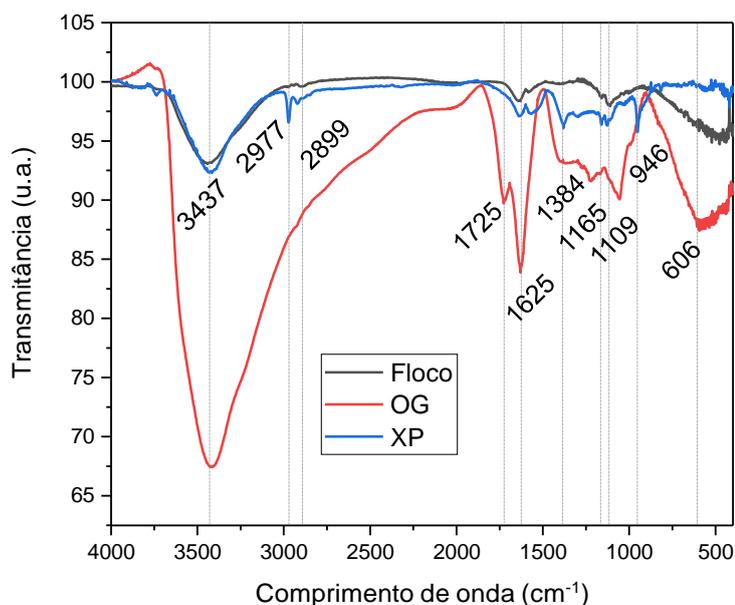
defeitos e aumento na densidade de defeitos, mais uma vez confirmando o maior número de defeitos em OG e XP.

No caso da amostra do OG, isso se deve não aos grupos oxigenados que são agentes intercalantes, mas sim aos defeitos de vacância que aparecem como buracos nas camadas de grafeno, por isso que podemos considerar essa amostra de OG com defeitos pontuais ativos para a banda D. Isso é possível constatar nas imagens de MEV que são mostradas mais adiante. Em relação à amostra XP não podemos inferir essa mesma justificativa uma vez que não sabemos o processo industrial pela qual a grafite é submetida até chegar a grafeno XP. É possível apenas afirmar que existem defeitos que ativam a banda D. Outra consideração importante de Cançado et al. (2011) é que as Eq. 2 e 3 só podem ser utilizadas para valores de $L_D \geq 10$ nm.

5.1.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 9 apresenta os espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras do floco natural, OG e XP na qual podemos verificar os grupos funcionais presentes no material através dos picos de transmitância.

Figura 9. Espectro de FTIR das amostras de Floco Natural, OG e XP.



A Tabela 4 apresenta os grupos funcionais referentes ao Floco Natural, OG e XP.

Tabela 4. Grupo funcionais referentes ao Floco Natural, OG e XP.

Amostra	Grupos funcionais
Floco Natural	C=C
OG	C-H, OH, C=O, C=C, C-O e =C-H
XP	C-H, C=C e C-O

O espectro do floco natural apresenta picos de grupos funcionais referentes a ligações (C=C), dos anéis aromáticos na faixa de 2900 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} . No espectro do OG verifica-se um pico em torno de 3400 cm^{-1} que representa as ligações (C-H) (carbono sp^3) e (OH) (hidroxilas). Alguns trabalhos, como Misra et al. (2006) relatam que bandas próximas 2900 cm^{-1} é referente a vibrações de estiramento de hidrogênio em vários tipos de nanomateriais de carbono, em outros estudos pesquisadores, como Ludwing et al. (2021) sugerem que frequências na faixa de 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} podem estar relacionadas a OH (hidroxilas). As carbonilas (C=O) e anéis aromáticos (C=C) são apresentados na faixa entre 1730 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , respectivamente. No entanto, a banda de adsorção 1625 cm^{-1} apresenta atribuições controversas na literatura, em estudo feito por Krishnamoorthy et al. (2013) atribuíram essa banda as vibrações de (C=C) como citado anteriormente, e em outros afirmaram que é originada pelos modos de flexão das moléculas de água (GUO et al., 2009). A banda de 1384 cm^{-1} pode ser atribuída também as ligações de (C=O). E, por fim, ligações (C-O) na banda de 1109 cm^{-1} e ligações (=C-H) em 946 cm^{-1} . Estas bandas são características de uma amostra de óxido de grafeno (AL-GAASHANI et al., 2019; SILVERSTEINS et al., 2007). No espectro do XP podemos evidenciar picos nas faixas entre 3400 cm^{-1} e 2890 cm^{-1} que representam as ligações (C-H) (carbono sp^3), bandas em torno de 1650 cm^{-1} que são os grupos (C=C) anéis aromáticos. E, por fim, provavelmente ligações (C-O) na banda de 1109 cm^{-1} como vistas anteriormente nas análises de OG, devido a impurezas na estrutura cristalina (AL-GAASHANI et al., 2019; SHESHMANI et al., 2013; SILVA et al., 2019).

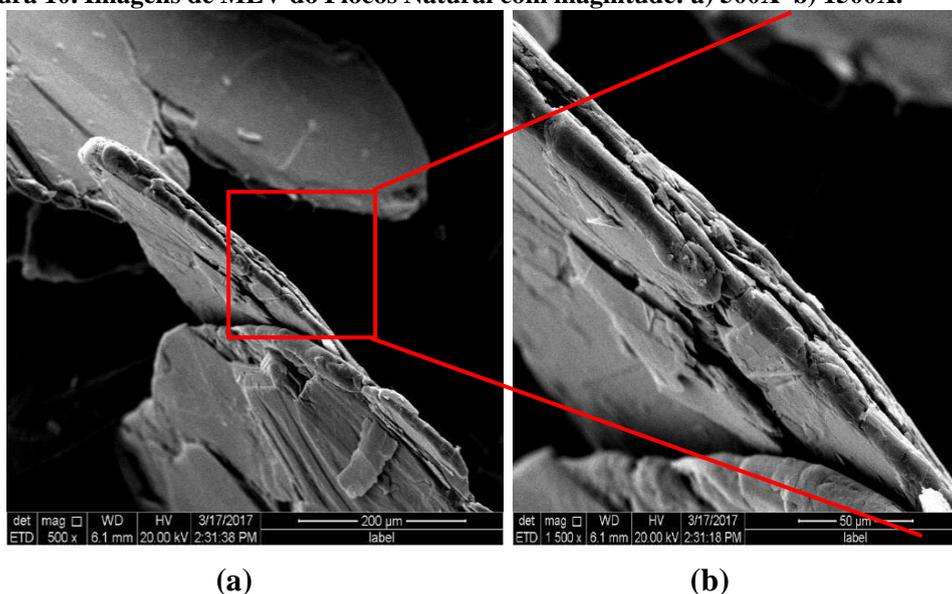
5.2. PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG)

A morfologia da estrutura do floco natural de grafite e do óxido de grafeno foram analisadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 10 mostra imagens de MEV do floco de grafite natural com uma estrutura de escamas brilhantes. Nas Figuras 10a e 10b é possível identificar que o floco de grafite natural é formado basicamente, por camadas paralelas, onde percebe-se que a distância entre as camadas é imperceptível, parecendo até uma única camada. Somente após o processo de oxidação que esse material sofrerá um aumento no espaçamento entre essas camadas, como mostrado na análise de DRX.

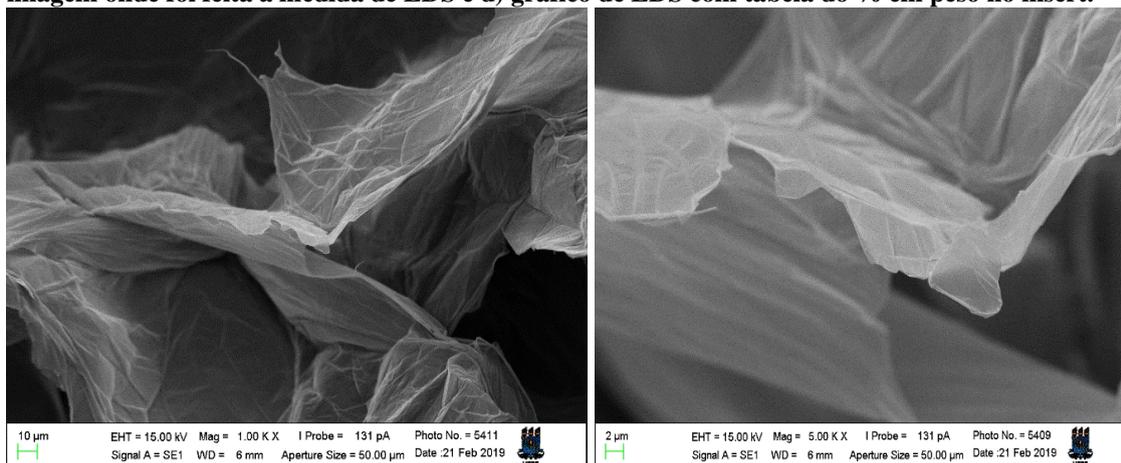
Figura 10. Imagens de MEV do Flocos Natural com magnitude: a) 500X b) 1500X.



Pode-se observar na Figura 11, as imagens de MEV do OG e o gráfico de EDS com tabela, nas quais é possível verificar os defeitos de corrugação que são característicos do material devido a presença dos grupos funcionais. Outro fator é a sobreposição das suas camadas (Fig. 11a), no qual o material apresentou as camadas separadas quando comparadas com a estrutura do floco natural (PARK; RUOFF, 2009).

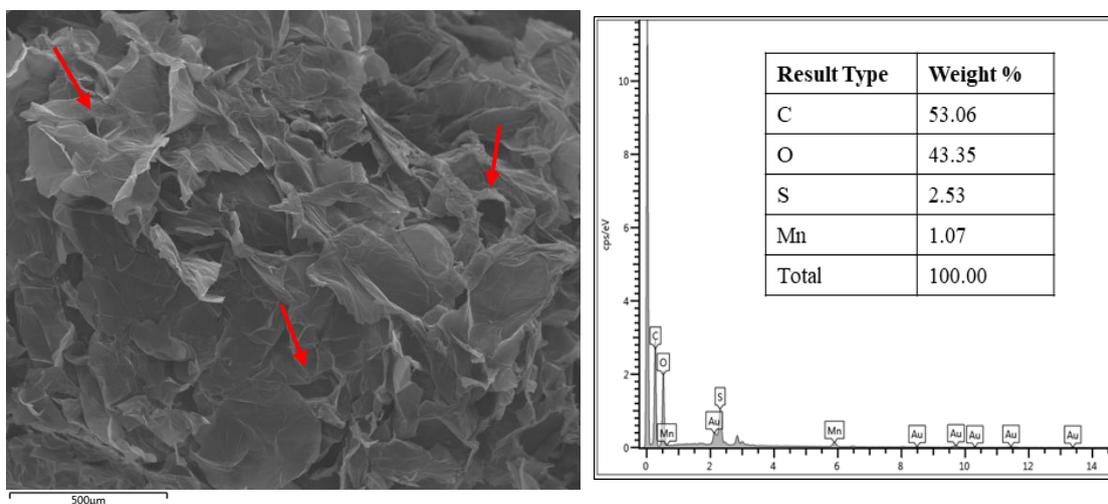
A Figura 11b mostra superfícies lisas com a presença de rugas e regiões dobradas, características de OG. De acordo com Al Gaasham et al. (2019) esse aspecto é resultado dos carbonos sp^3 e de defeitos estruturais. Já na imagem da Figura 11c é possível verificar a presença de buracos nas lâminas de óxido de grafeno, que estão sinalizados pelas setas vermelhas. Isso confirma a presença de defeitos do tipo vacâncias, como afirmado nos espectros de Raman (COMPTON et al., 2011). A análise de EDS (Fig. 11d) realizada a partir da imagem da Figura 11c mostra a presença de enxofre (S) e manganês (Mn) indicando que o processo de lavagem não foi eficiente em retirar todos os reagentes utilizados durante a oxidação. Além disso é possível calcular a razão C/O como sendo de 1,22. A razão C/O pode ser entendida como uma medida que serve de referência para o grau de oxidação de OG. De acordo com Compton et al. (2011), OG normalmente apresenta razão C/O abaixo de 2, quanto menor essa razão maior o grau de oxidação.

Figura 11. Imagens de MEV da amostra OG: a) aumento de 1000x, b) aumento de 5000x c) imagem onde foi feita a medida de EDS e d) gráfico de EDS com tabela do % em peso no insert.



(a)

(b)

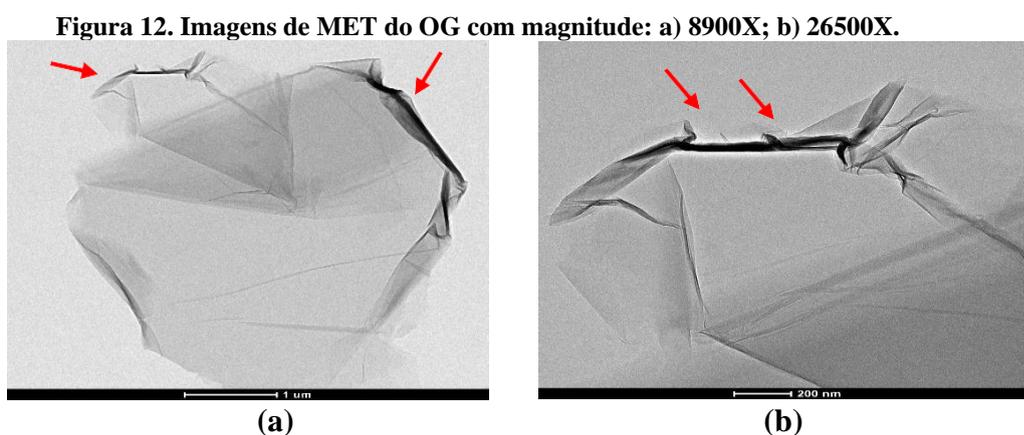


(c)

(d)

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

É possível verificar as imagens de MET da amostra OG na Figura 12. As imagens mostram bastante dobraduras, que são defeitos estruturais, presentes principalmente nas bordas, que estão sinalizados pelas setas vermelhas. Também é possível verificar que existe uma certa transparência, indicando o pequeno empilhamento de lâminas de grafeno de acordo com (CHEN et al, 2012).



5.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS BLENDDAS PEAD/PEUAMM

5.3.1. Calorimetria Explatória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das blendas foi estudado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A Figura 13 apresenta as curvas de fusão dos polímeros puros e das blendas de 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM e a Figura 14 apresenta as curvas de cristalização dos mesmos materiais.

Figura 13. Curvas de fusão dos polímeros puros e das blendas com 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM.

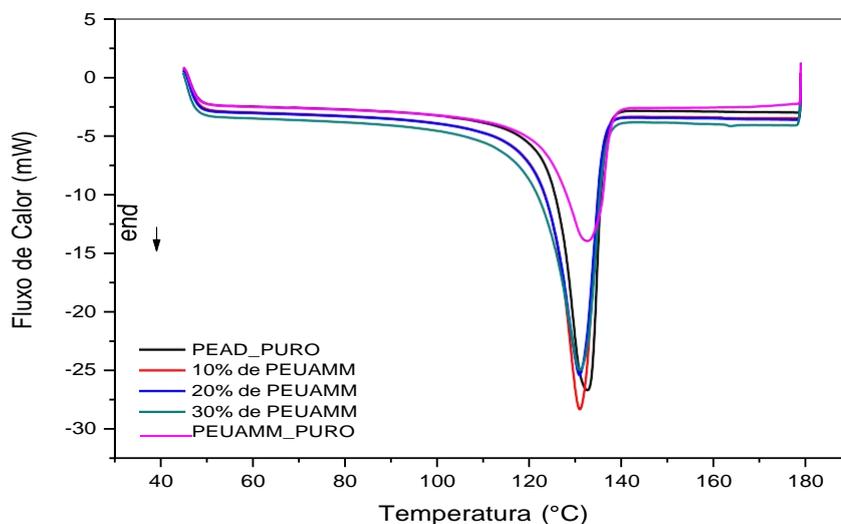
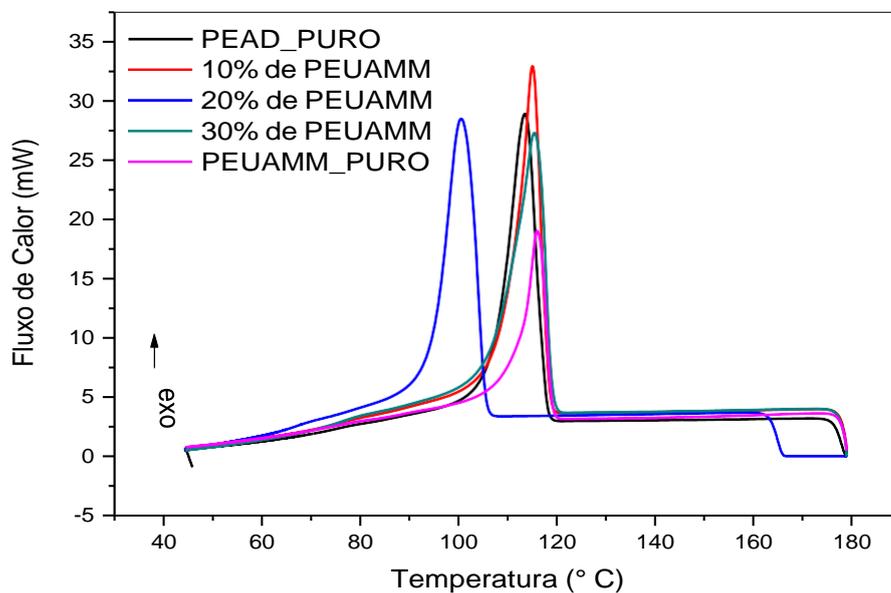


Figura 14. Curvas de cristalização dos polímeros puros e das blendas com 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM.



Pela análise das curvas de fusão e de cristalização nas Figuras 13 e 14, respectivamente, é possível verificar que todas as curvas apresentam apenas um único pico, tanto para os polímeros puros como para as blendas. Esse comportamento sugere um único cristal ou uma cocrystalização. Esta ocorre quando partes dos segmentos da

cadeia de um componente difuso se cristalizam nas lamelas do outro componente (CHEN et al., 2013; KHASRAGHI et al., 2015).

No entanto, como esses polímeros possuem valores de T_m e T_c muito próximos podem ocorrer sobreposições das curvas endotérmicas e exotérmicas no DSC. Em tais casos, a análise sobre a temperatura de fusão e de cristalização é inadequada e outro parâmetro sensível em tais situações é a largura a meia altura do pico (FWHM) das curvas endotérmicas para comprovar a ocorrência de um único cocrystal. Se os valores FWHM das blendas forem maiores que os valores de FWHM dos componentes puros é esperado que os dois componentes formem cristais separados (KHASRAGHI et al., 2015).

Os dados obtidos pelas curvas de DSC estão disponíveis na Tabela 5.

Tabela 5. Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), grau de cristalinidade (X_c) e Largura na meia altura (FWHM) dos polímeros puros e das blendas de 10, 20 e 30% de PEUAMM.

Amostra	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)	FWHM
PEAD PURO	131,59	113,46	54,79%	7,20
10% de PEUAMM	130,93	115,01	63,03%	6,06
20% de PEUAMM	130,96	100,51	58,23%	7,68
30% de PEUAMM	130,99	115,39	56,56%	8,30
PEUAMM PURO	132,54	115,97	45,51%	6,70

Através da Tabela 5 observa-se que os valores para as blendas de 20 e 30% (p/p) desse parâmetro FWHM foi maior que nos polímeros puros, sendo assim se cristalizam individualmente e sucessivamente nas misturas, mesmo que apenas um único pico seja observado. No entanto para a blenda de 10% (p/p) de PEUAMM ocorre a situação inversa, sendo assim exibe uma cocrystalização (KHASRAGHI et al., 2015).

Também é observado que os picos de fusão para as misturas situam-se entre as temperaturas de fusão dos seus componentes, PEAD e PEUAMM. Em relação às temperaturas de fusão (T_m) pode-se notar que a maior é para o PEUAMM, esse comportamento já era esperado de acordo com a literatura, pois o mesmo possui uma maior temperatura de fusão numa faixa de 130 a 140 °C. Nas misturas ocorreu um pequeno decréscimo dessa temperatura para o valor em torno de 131 °C para todas as blendas. Nas temperaturas de cristalização (T_c) nota-se que as temperaturas das blendas

aumentaram em relação ao PEAD, ou seja, a cristalização ocorre em temperaturas mais elevadas, com exceção da mistura de 20% (p/p) de PEUAMM. Esse comportamento pode ser atribuído à introdução de PEUAMM que está agindo como núcleos para a cristalização (KHASRAGHI et al., 2015).

A cristalinidade das blendas, medidas por DSC obtiveram valores entre 55 e 65%, enquanto que as do PEAD e PEUAMM foram respectivamente de 54,79 e 45,51%, ou seja, as blendas possuem um valor de X_c maior que dos polímeros puros. Esse efeito pode acontecer devido ao entrelaçamento das cadeias do PEUAMM com as cadeias do PEAD, o qual promove uma melhor orientação na estrutura, aumentando assim a cristalinidade de todas as blendas. Esse comportamento também já foi comprovado por Huang e Brown (1991), no qual as blendas (PEAD/PEUAMM) produzidas em sua pesquisa obtiveram um aumento no valor do grau de cristalinidade, sendo em cerca de $X_c = 73\%$ e o PEUAPM apresentou $X_c = 50\%$.

5.3.2. Termogravimetria (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG)

As Figuras 15 e 16 contêm os resultados pela TG e DTG dos polímeros puros e das blendas com 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM em PEAD.

Figura 15. Curvas de TG dos polímeros puros e das blendas com 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM.

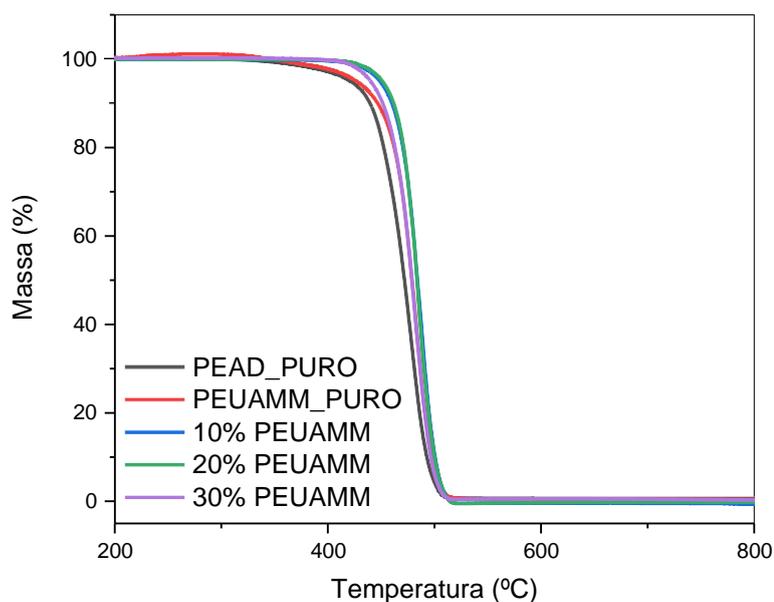
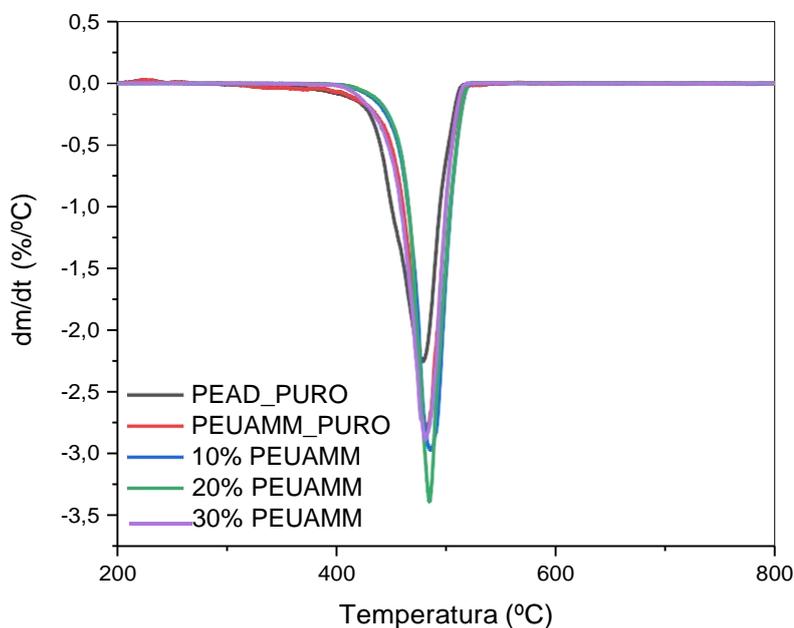


Figura 16. Curvas de DTG dos polímeros puros e das blendas com 10, 20 e 30% (p/p) de PEUAMM.



Os dados obtidos pelas curvas de TG E DTG estão disponíveis na Tabela 6.

Tabela 6. Temperaturas iniciais de degradação (Ti), temperaturas máximas de degradação (Tmáx) e temperaturas de volatilização total (Tvt) dos polímeros puros e das blendas de 10, 20 e 30% de PEUAMM em PEAD.

Amostras	Ti (°C)	Tmáx(°C)	Tvt (°C)
PEAD PURO	422	478	517
10% DE PEUAMM	430	489	524
20% DE PEUAMM	431	485	523
30% DE PEUAMM	425	480	519
PEUAMM PURO	424	482	543

Podemos verificar um aumento nas temperaturas iniciais e máxima de degradação, e de volatilização total das blendas de 10, 20, 30% de PEUAMM em PEAD quando comparamos com o PEAD puro. Isso indica que a presença do PEUAMM na matriz faz com que o material tenha um ganho na estabilidade térmica devido a deslocar as temperaturas de degradação para valores mais altos. As blendas de 10 e 20% de

PEUAMM em PEAD são as mais estáveis termicamente visto que os valores de (Ti) aumentaram de 422°C para 430°C e 431°C respectivamente.

Lucas et al. (2011) verificaram um comportamento inverso, no seu estudo de blendas com 10, 20, 30% de PEUAMM em PEAD, as misturas apresentaram uma menor estabilidade térmica do que o polímero PEAD puro, as temperaturas de degradação térmica foram movidas para temperaturas mais baixas. Os autores justificaram esse comportamento térmico devido ao aquecimento demasiado, levando a uma possível degradação dos polímeros, provocada pela viscosidade do PEUAMM durante o processamento na extrusora e injetora.

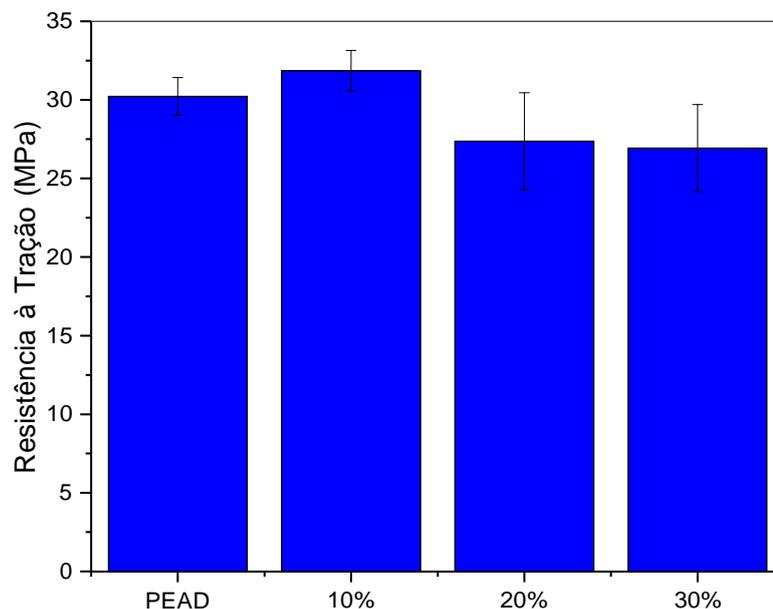
Como o presente estudo não apresentou características desse comportamento térmico durante a fabricação das blendas, resultou em um material com melhores propriedades térmicas do que de Lucas et al. (2011).

5.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS BLENDA PEAD/PEUAMM

5.4.1. Ensaio Mecânico de tração

As propriedades mecânicas das blendas (PEAD/PEUAMM) foram investigadas pelo ensaio mecânico de tração, onde foi possível analisar a resistência à tração do polímero PEAD e de suas misturas com o PEUAMM no gráfico da Figura 17.

Figura 17. Valores de resistência à tração do polímero puro PEAD, e das blendas com 10, 20, 30% (p/p) de PEUAMM.



A Figura 17 mostra que à medida que aumenta o teor de PEUAMM nas misturas os valores de resistência à tração diminuem. Isso pode ser atribuído as enormes cadeias do PEUAMM que podem dificultar a mobilidade das cadeias do PEAD e por isso não conseguem dissipar a energia mecânica aplicada. A Tabela 7 possui os valores específicos com os desvios padrões para todas as amostras apresentadas no gráfico da Figura 16.

Tabela 7. Resistência à tração dos polímeros puros e das blendas (PEAD/PEUAMM).

Amostra	Resistência à tração (MPa)
PEAD PURO	30,22 ± 1,20
10% de PEUAMM	31,86 ± 1,30
20% de PEUAMM	27,37 ± 3,10
30% de PEUAMM	26,93 ± 2,77

Com os valores apresentados na Tabela 7, verifica-se que a blenda de 10% de PEUAMM aumentou em 5,46% a resistência à tração do PEAD puro. Isso é observado quando se compara o valor de resistência à tração do PEAD puro, que foi de 30,22 MPa com o da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM, que foi de 31,86 MPa, mesmo que seja

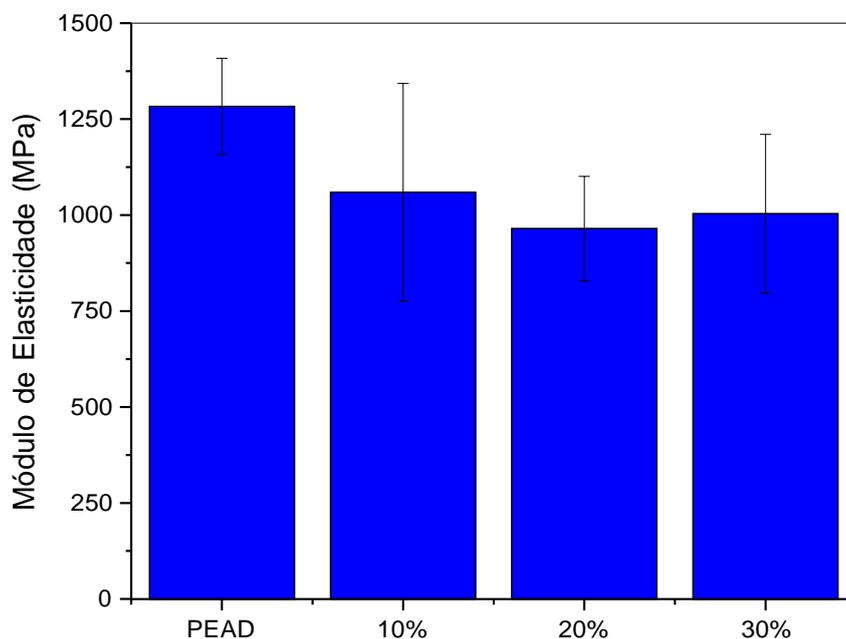
esse pequeno aumento. Esse resultado condiz com os valores do grau de cristalinidade visto no DSC, já que a blenda de 10% (p/p) de PEUAMM possui o maior valor de X_c em relação as demais amostras. Portanto, pode-se sugerir que as cadeias estão mais orientadas e conseqüentemente o material possui uma maior resistência.

O aumento na resistência à tração também foi relatado por (KHASRAGHI et al., 2015), onde os valores das propriedades mecânicas das blendas (PEAD/PEUAMM) produzidas mantiveram-se próximos aos resultados dos polímeros puros. Essas melhorias são geradas devido à presença das cadeias de PEUAMM distribuídas na matriz, que promove um forte efeito de reforço (HUANG; BROWN, 1991).

A medida que se adiciona o PEUAMM tem se uma diminuição no valor da resistência à tração, como pode se observar na Tabela 7, isso é observado quando se compara o valor de resistência à tração da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM, que foi de 31,86 MPa com os valores das blendas de 20% (p/p) e 30% (p/p) de PEUAMM, que foram de 27,37 e 26,93 MPa, respectivamente. A maior concentração na matriz de PEAD das cadeias de PEUAMM que podem dificultar a dissipação de energia mecânica como já citado anteriormente.

A Figura 18 contém os valores de módulo de elasticidade das blendas obtidos pelo ensaio de tração.

Figura 18. Valores de Módulo de elasticidade do polímero puro PEAD, e das blendas com 10, 20, 30% (p/p) de PEUAMM.



O módulo de elasticidade está relacionado com a rigidez dos materiais analisados. Nota-se que os valores não apresentaram nenhuma tendência, mas todas as blendas se mostraram menos rígidas que o PEAD. A blenda com 10% (p/p) de PEUAMM possui o maior valor de módulo de elasticidade quando comparado aos das outras blendas de 20% e 30% de PEUAMM, seguindo a mesma tendência da resistência à tração (Figura 16), portanto é a mistura que mostrou a maior rigidez. A Tabela 8 apresenta os valores específicos com os desvio padrão para todas as amostras apresentadas no gráfico da Figura 18.

Tabela 8. Módulo de Elasticidade do polímero puro PEAD e das blendas (PEAD/PEUAMM).

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEAD PURO	1283,27 ± 125,56
10% de PEUAMM	1059,88 ± 283,67
20% de PEUAMM	965,19 ± 135,91
30% de PEUAMM	1003,93 ± 206,87

De acordo com os resultados nas propriedades térmicas e mecânicas, a blenda escolhida para servir de matriz na produção dos nanocompósitos com o óxido de grafeno e grafeno comercial XP foi a de 10% (p/p) de PEUAMM devido a sua maior estabilidade térmica, resistência à tração e módulo de elasticidade.

5.5. ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS (PEAD/ PEUAMM/OG) E (PEAD/PEUAMM/XP)

5.5.1. Calorimetria Explatória Diferencial (DSC)

Os nanocompósitos produzidos a partir das blends de PEAD/PEUAMM com óxido de grafeno (OG) e com o grafeno comercial (XP) foram caracterizados por DSC para a verificação do seu comportamento térmico. Os valores considerados para a análise térmica foram os resultados obtidos a partir do segundo ciclo de aquecimento. As Figuras 19, 20, 21 e 22, respectivamente, apresentam as curvas de fusão e de cristalização, respectivamente, dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.

Figura 19. Curvas de fusão da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD, e dos nanocompósitos com 1, 2 e 3% (p/p) de OG.

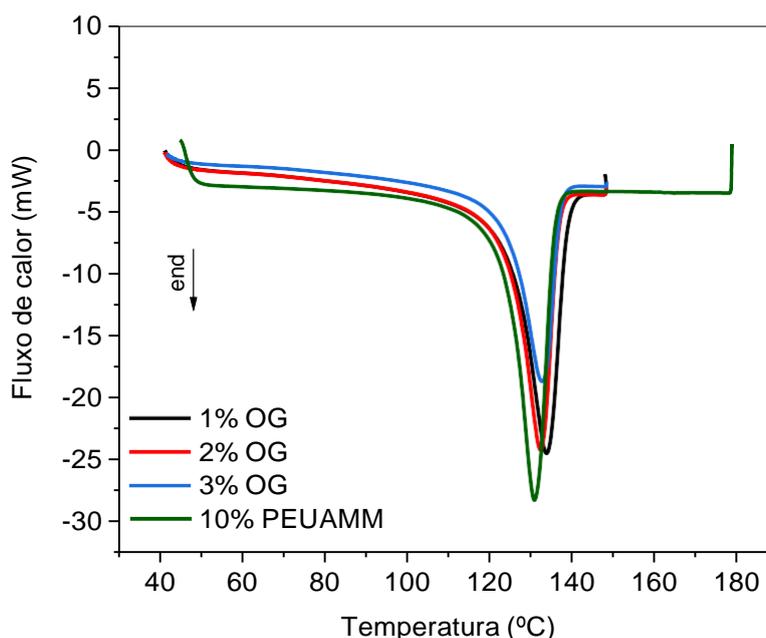


Figura 20. Curvas de cristalização da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD, e dos nanocompósitos com 1, 2 e 3% (p/p) de OG.

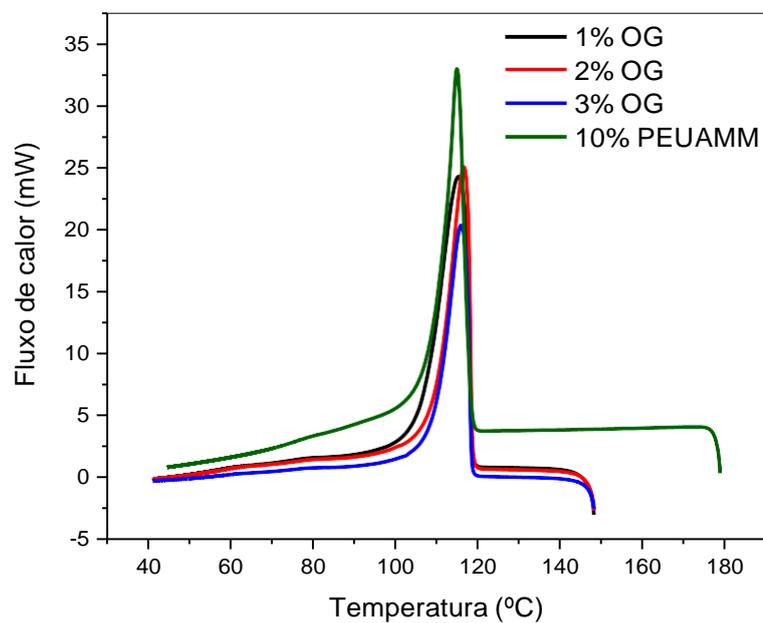


Figura 21. Curvas de fusão da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD, e dos nanocompósitos com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.

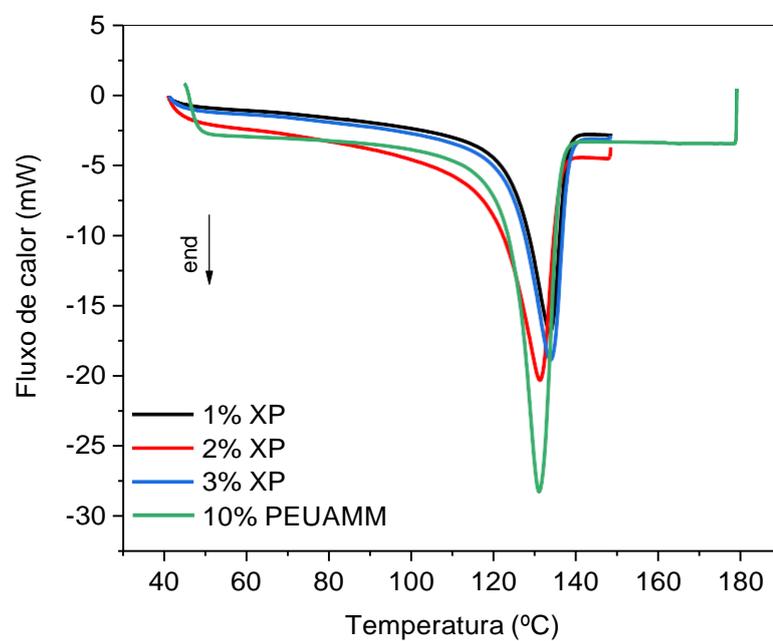
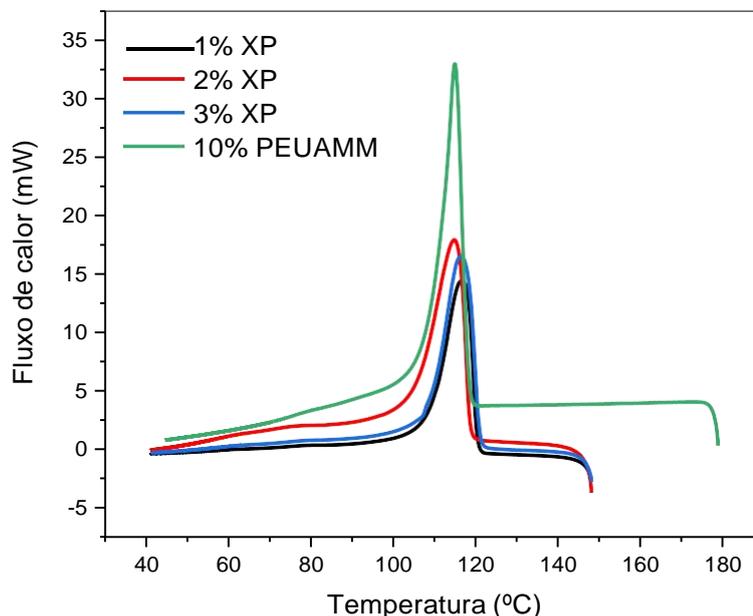


Figura 22. Curvas de cristalização da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD, e dos nanocompósitos com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.



Nas curvas de fusão e cristalização dos nanocompósitos (Fig. 19 à 22) é possível observar que todas as curvas apresentam apenas um único pico mesmo com a adição do óxido de grafeno (OG) e das nanolâminas de grafeno (XP), mesmo comportamento foi relatado em outros estudos (SUI et al., 2009; PANG et al., 2015). Na Tabela 9 são observados os valores de T_m , T_c e X_c dos nanocompósitos para todas amostras produzidas obtidos pelo DSC.

Tabela 9. Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) dos nanocompósitos da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD, com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1,2 e 3% (p/p) de XP e da blenda com 10% (p/p) de PEUAPM em PEAD.

Amostras	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
Blenda 10% de PEUAMM	130,9	115,0	63,03
1% de OG	133,8	115,3	52,62
2% de OG	132,4	116,8	57,31
3% de OG	132,8	116,1	55,48

1% de XP	133,6	116,8	39,36
2% de XP	131,2	114,8	24,95
3% de XP	133,7	116,4	55,30

Podemos observar pela Tabela 9 que as temperaturas de fusão e de cristalização não tiveram uma alteração significativa com a adição das cargas OG e XP, quando comparado com os valores obtidos para a blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD. Esse efeito também foi evidenciado por Bhusari et al. (2019) quando adicionou óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado em blendas de PEAD/PEUAMM, não tendo mudanças significativas nas temperaturas de fusão e de cristalização dos nanocompósitos.

Em relação as temperaturas de cristalização tiveram um pequeno aumento com a adição das cargas quando se compara com a blenda de 10% de PEUAMM, com exceção da carga com 2% de XP. Alguns estudos (SUI et al., 2009; CHEN et al., 2012) mostram que a adição de materiais a base de carbono em matrizes poliméricas agem como núcleos heterogêneos e promovem o início da nucleação mais rapidamente, ou seja, em temperaturas mais elevadas. Eles concluíram que quanto maior o percentual das cargas a base de carbono, maior é a quantidade de núcleos de cristalização presentes na estrutura.

As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados referentes ao grau de cristalinidade (X_c) da blenda de 10% de PEUAMM em PEAD e dos seus nanocompósitos com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.

Figura 23. Grau de cristalinidade da blenda de 10% de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de OG.

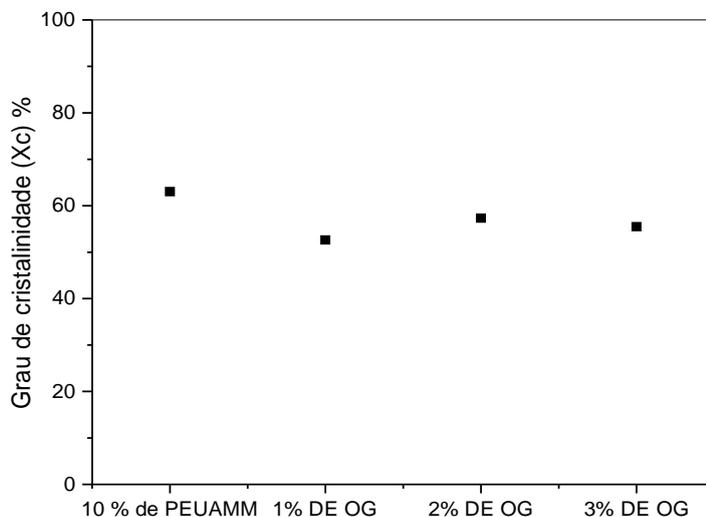
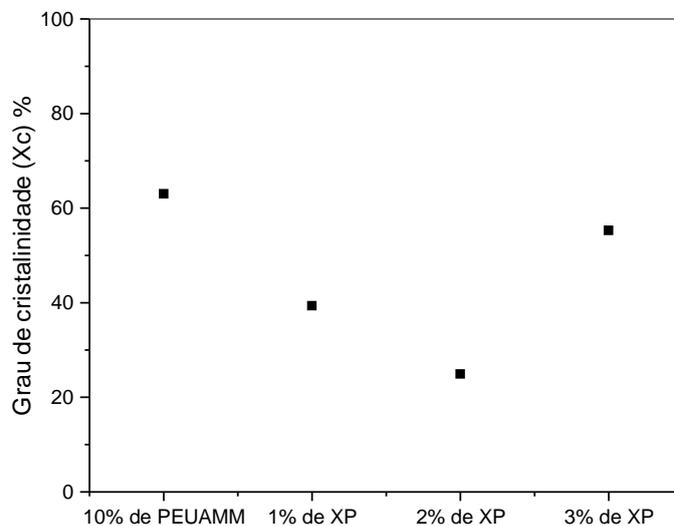


Figura 24. Grau de cristalinidade da blenda de 10% de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.



Pelas Figuras 23 e 24 podemos verificar que não há uma tendência decrescente ou crescente no grau de cristalinidade dos nanocompósitos com OG; já para os resultados obtidos com as cargas de XP, podemos verificar que até 2% (p/p) tem uma tendência decrescente quando comparado com a blenda, e posteriormente tem um acréscimo com o teor mais elevado de 3% (p/p) de XP.

Pelos gráficos é possível avaliar que para todos os nanocompósitos os valores de cristalinidade diminuíram quando comparados com a blenda de 10% de PEUAMM. Em outros estudos relatados na literatura (CHEN et al., 2012; PANG et al., 2015), quando é adicionada uma quantidade de óxido de grafeno apropriada em matrizes poliméricas, a superfície do óxido de grafeno atua como locais de nucleação para a cristalização, onde a nucleação e o crescimento dos cristalitos ocorre tão rápido que um grande número de cristalitos são formados juntos, e portanto tem um aumento nos valores de cristalinidade com a adição das cargas.

Por outro lado, se o conteúdo de OG continua aumentando, conseqüentemente terá uma quantidade maior dispersa na matriz polimérica e a forte força de interação entre o OG e a matriz limita o crescimento dos cristais, de modo que a cristalinidade tende a ser estável apenas em uma faixa de concentração do OG.

No presente estudo podemos verificar que o grau de cristalinidade de todos os nanocompósitos apresentou um decréscimo quando comparado com o da blenda polimérica de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, esse efeito possivelmente pode estar associado a uma quantidade inapropriada e a forte interação carga - matriz e também a redução da mobilidade das cadeias de PEAD com a adição das cargas, pois estas afetam a orientação molecular da estrutura polimérica de acordo com (SUI et al., 2009; PANG et al., 2015).

5.5.2. Termogravimetria (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG)

As Figuras 25 a 28 contêm os resultados de TG e DTG da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos seus nanocompósitos com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.

Figura 25. Curvas de TG da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de OG.

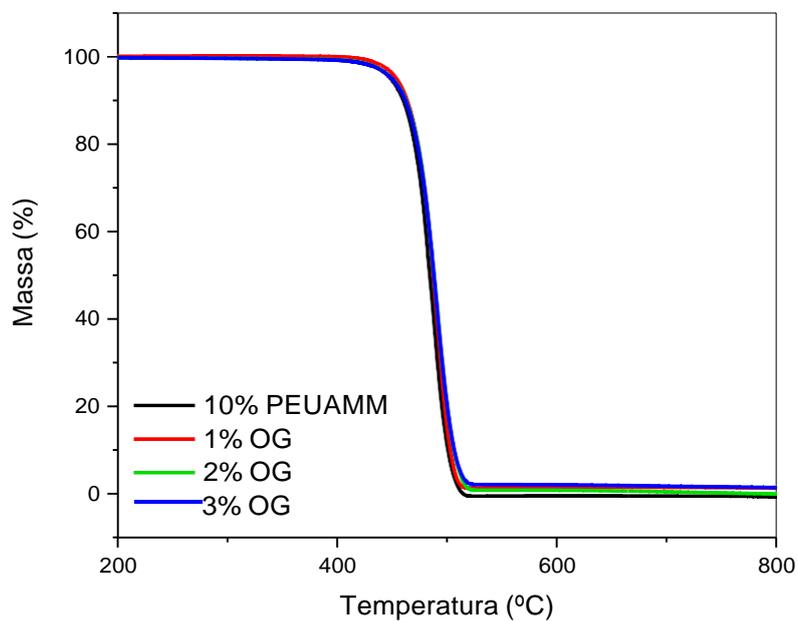


Figura 26. Curvas de DTG da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de OG.

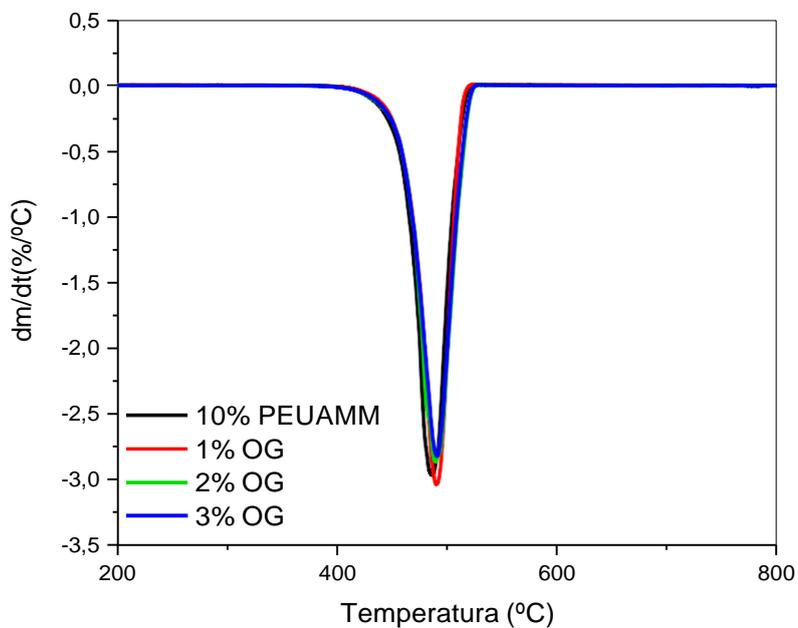


Figura 27. Curvas de TG da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.

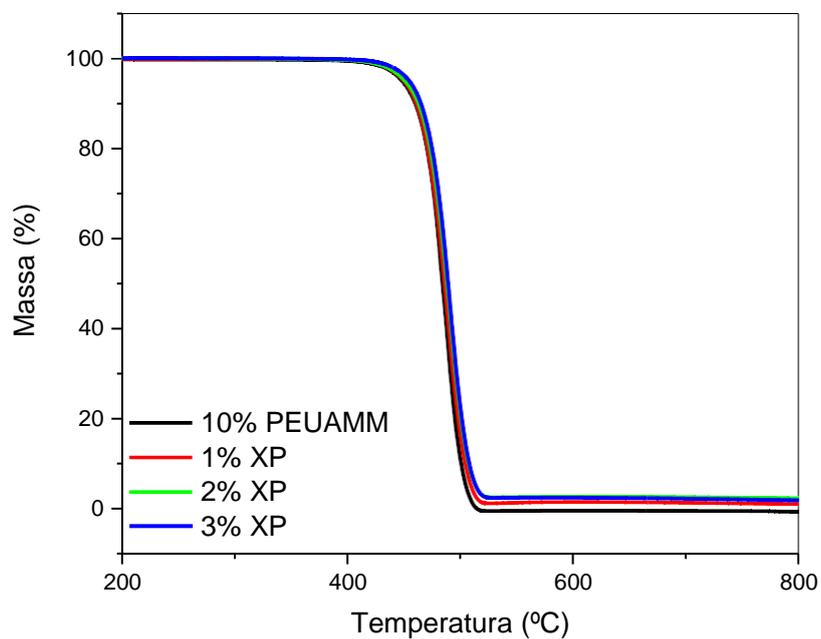
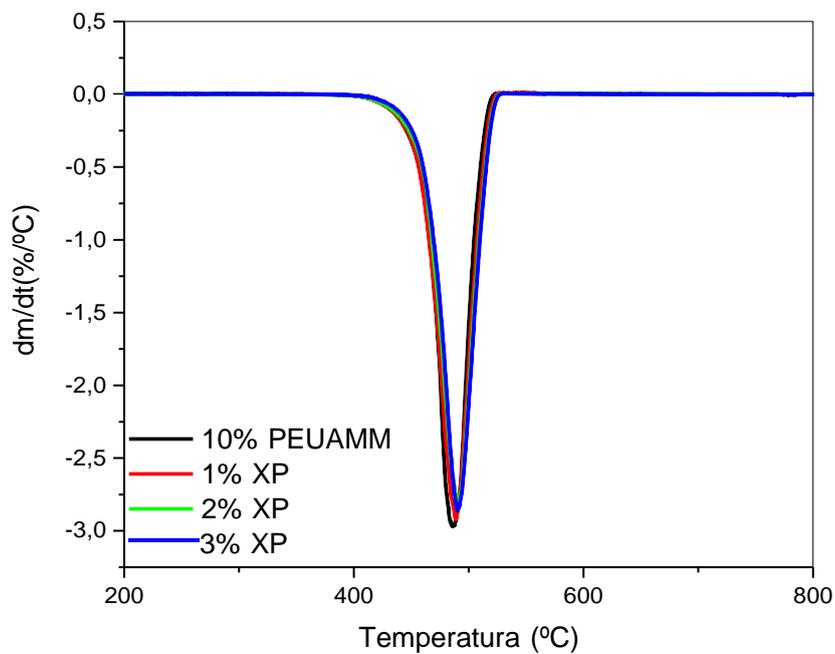


Figura 28. Curvas de DTGA da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.



Os dados obtidos pelas curvas de TG e DTG estão disponíveis na Tabela 10.

Tabela 10. Temperatura inicial de degradação (Ti), temperatura máxima de degradação (Tmáx) e temperatura de volatilização total (Tvt)) da blenda de 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD e dos nanocompósitos da blenda com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e, com 1, 2 e 3% (p/p) de XP.

Amostras	Ti (°C)	Tmáx(°C)	Tvt (°C)
10% DE PEUAMM	430	489	524
1% DE OG	437	491	522
2% DE OG	433	490	527
3% DE OG	434	490	526
1% DE XP	430	489	528
2% DE XP	430	489	527
3% DE XP	435	490	528

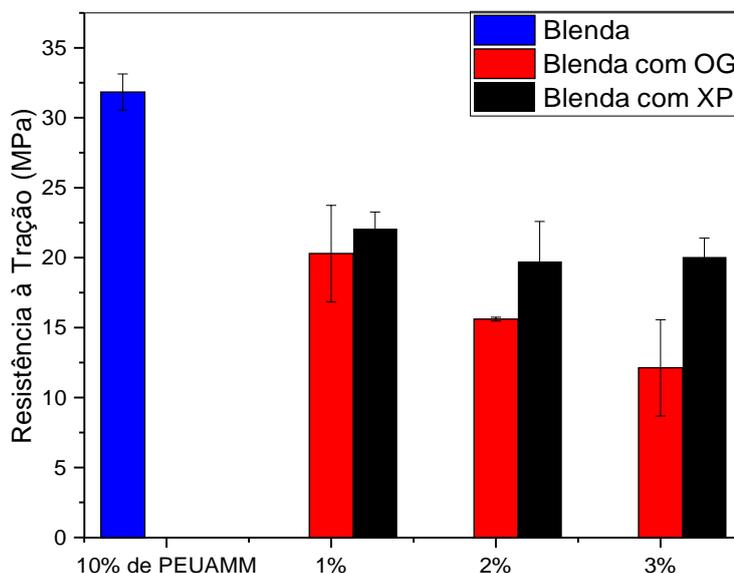
Podemos verificar, através das temperaturas iniciais e máximas de degradação e de volatilização total, que ao adicionar as cargas OG e XP ocorreu um aumento nos valores, com exceção das concentrações de 1 e 2% de XP que mantiveram os mesmos resultados encontrados na blenda de 10% de PEUAMM em PEAD para as temperaturas iniciais e máximas. Outros estudos (BAHRAMI et al., 2015; PANG et al., 2015; SUNER et al., 2015) mostraram que a estabilidade térmica de nanocompósitos foi melhorada quando adicionado OG na matriz polimérica de PEUAMM, onde a temperatura de degradação térmica se deslocou para valores mais altos. Esse efeito foi sugerido ser devido à interação entre o polímero e a interface da carga OG que gera uma redução na mobilidade das cadeias do polímero na região da interface, resultando em estabilidade térmica dos nanocompósitos. A presença de material grafítico, que é um material altamente estável e mais rígido do que o polietileno, confere ao nanocompósito maior rigidez, ou seja, diminui a mobilidade das cadeias poliméricas e retarda a degradação do polímero (FIM, 2012).

5.6. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOCOMPÓSITOS (PEAD/PEUAMM/OG) E (PEAD/PEUAMM/XP)

5.6.1. Ensaio Mecânico de Tração

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram investigadas pelo ensaio mecânico de tração, onde foi possível analisar a resistência à tração dos mesmos conforme observado no gráfico da Figura 29.

Figura 29. Valores de resistência à tração dos nanocompósitos da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1, 2 e 3% (p/p) de XP e da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM.



A Figura 29 mostra que à medida que se adiciona as cargas OG e XP nas misturas, os valores de resistência à tração diminuem quando comparado com a blenda de 10% de PEUAMM em PEAD. Estes valores podem ser atribuídos à redução na mobilidade do PEAD com a adição das cargas e, assim não são capazes de dissipar a energia mecânica aplicada (FIM, 2012). A Tabela 11 apresenta os valores específicos de resistência a tração com o desvio padrão para as amostras apresentadas na Figura 29.

Tabela 11. Resistência à tração dos nanocompósitos da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1,2 e 3% (p/p) de XP e da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM.

Amostra	Resistência à tração (MPa)
Blenda 10% de PEUAMM	31,85 ± 1,297
1% de OG	20,30 ± 3,45
2% de OG	15,61 ± 0,14
3% de OG	12,13 ± 3,44
1% de XP	22,08 ± 1,19
2% de XP	19,74 ± 2,86
3% de XP	20,05 ± 1,36

De acordo com os valores da Tabela 11 ocorre uma tendência decrescente com os resultados de resistência à tração à medida que se adicionam as cargas de OG e XP, com exceção da blenda com 3% de XP. Sugere-se que os nanocompósitos possuem uma maior força de interação entre as cargas e a matriz que irá promover uma menor deformação plástica, ou seja, um material com menor resistência à tração (CHEN et al., 2012).

O objetivo que se deseja quando se adiciona carga é que ocorra uma melhoria nas propriedades mecânicas das blendas, assim como já foi avaliado em pesquisas recentes por Bhusari et. al., (2018), que ao adicionarem OG e OG funcionalizado em blendas de PEAD/PEUAMM obtiveram melhores resultados na resistência à tração e módulo de elasticidade.

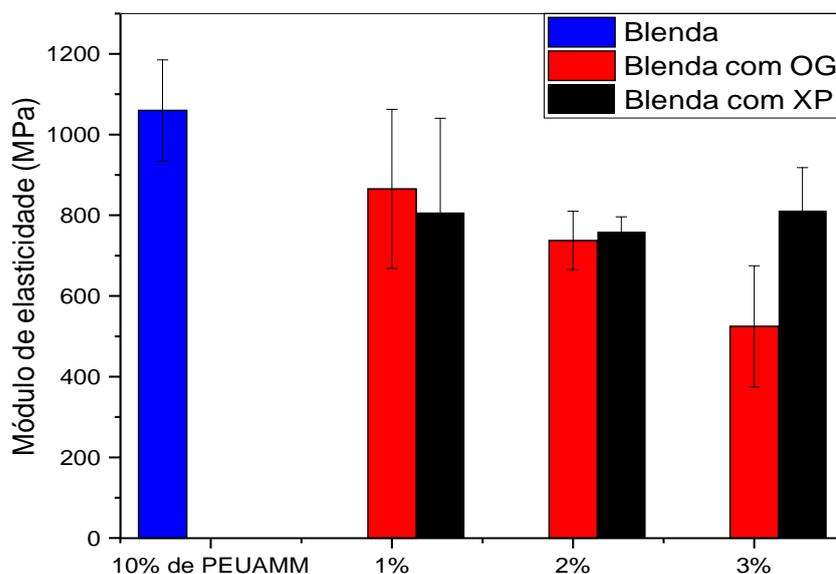
Vale ressaltar que no estudo deles, os resultados mais satisfatórios foram obtidos em concentrações de 0,5% de OG funcionalizado e 1% de OG, e quando ocorreu um aumento nessa concentração para 3% de OG e OG funcionalizado, os valores de resistência à tração e módulo de elasticidade diminuíram, indicando que a dispersão com maior concentração de cargas pode potencialmente diminuir as propriedades mecânicas. Mesmo que eles tenham observado que os resultados obtidos para os nanocompósitos tenham sido mais baixos com as cargas de 3% de OG e OG funcionalizado, ainda permaneceram maiores que os alcançados com a blenda PEAD/PEUAMM.

Em estudos obtidos por (PANG et al., 2015) onde foram produzidos compósitos com OG em matriz polimérica de PEUAMM, também foi evidenciado um ganho nas propriedades de resistência à tração após a adição do OG. No presente estudo não obtivemos um aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos quando comparados com a blenda de 10% de PEUAMM em PEAD.

Esse comportamento também foi evidenciado por Chen et al., (2012), que ao adicionarem OG na matriz de PEUAMM, e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram reduzidas em relação as do polímero puro, sendo atribuído à forte interação entre o OG e a matriz de PEUAMM, o que evidenciou que a medida que o teor de OG aumentou, este provocou uma diminuição na deformação plástica do polímero.

A Figura 30 contém os valores de módulo de elasticidade dos nanocompósitos obtidos pelo ensaio de tração.

Figura 30. Valores de módulo de elasticidade dos nanocompósitos da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, com 1, 2 e 3 % (p/p) de OG e 1, 2 e 3% (p/p) de XP e da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM.



Através da Figura 30 é observada a mesma tendência de comportamento para a da resistência à tração, em que a medida que se adicionou as cargas de OG e XP, o módulo de elasticidade diminui quando comparado com a blenda de 10% de PEUAMM em PEAD. A Tabela 12 mostra os valores dos módulos de elasticidade com o desvio padrão para as amostras apresentadas no gráfico da Figura 29.

Tabela 12. Módulo de elasticidade dos nanocompósitos da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM em PEAD, com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1,2 e 3% (p/p) de XP e da blenda com 10% (p/p) de PEUAMM.

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)
Blenda 10 % de PEUAMM	1059,88 ± 125,56
1% de OG	865,48 ± 197,06
2% de OG	737,63 ± 72,30
3% de OG	525,07 ± 150,02
1% de XP	806,90 ± 233,48
2% de XP	759,64 ± 36,65
3% de XP	811,94 ± 106,25

É possível verificar nos resultados dos módulos de elasticidade que a medida que se aumenta o teor das cargas de OG e XP na blenda, se tem um decréscimo do valor, quando comparado ao da blenda de 10% de PEUAMM. Com exceção do nanocompósito com 3% de XP que teve um leve aumento quando comparado com aquele com a adição de 1% de XP. No entanto, todos os valores de módulos de elasticidade obtidos foram menores que o resultado obtido para a blenda.

Em outros estudos (KHASRAGHI et al., 2015), também foi evidenciada uma diminuição no módulo de elasticidade das blendas PEAD/PEUAMM quando adicionados nanotubos de carbono, assim como diminuição na tensão de tração e deformação na ruptura, ou seja, os nanotubos de carbono reduziram a tenacidade das misturas. Esse comportamento foi atribuído a distribuição não homogênea das cargas na blenda em decorrência da alta viscosidade da matriz PEAD/PEUAMM.

Outro fator que contribui para essa má distribuição das cargas é atribuído ao processamento utilizado na produção dos nanocompósitos. Devido a dificuldade de processabilidade com o polímero PEUAMM, o qual possui uma viscosidade de fusão extremamente alta, é inviável sua preparação através de moldagem por injeção, e a melhor forma de preparar materiais de teste é por misturador interno seguido de moldagem por compressão em prensa à quente, no entanto essa técnica pode acarretar defeitos na

estrutura do material ocasionando resultados não satisfatórios (KHASRAGHI et al., 2015).

Em trabalhos utilizando extrusora dupla rosca para a obtenção de nanocompósitos, Sui et al. (2009) obtiveram resultados satisfatórios nas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e resistência à tração, levando a crer que a adição de nanotubos de carbono em matrizes de PEUAMM/PEAD foram dispersos uniformemente. No entanto, o módulo e a resistência à tração não foram continuamente aprimorados com conteúdo crescente de nanotubos. De acordo com esses autores, a adesão na interface entre eles e a matriz polimérica pode ter sido afetada e, portanto, o grau de cristalinidade do polímero, em que a região cristalina pode desempenhar um papel importante na melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos.

6. CONCLUSÕES

Óxido de grafeno (OG) foi produzido com auxílio de tratamentos químicos e físicos tendo como material de partida o floco natural de grafite. Através das análises estruturais foi comprovado um empilhamento máximo de 10 nanolâminas de grafeno, ou seja, o processo de obtenção do OG foi eficiente. No entanto para o grafeno comercial denominado XP não foi encontrado um empilhamento de 10 nanolâminas através da análise de DRX, portanto o mesmo pode ser considerado como um empilhamento de nanolâminas de grafeno (*graphene nanoplatelets*).

O método de obtenção das blendas de PEAD e PEUAMM se mostrou eficiente. No estudo das propriedades térmicas das blendas poliméricas, a blenda de 10% de PEUAMM apresentou uma cocristalização enquanto as outras se cristalizaram individual e sucessivamente nas misturas. As temperaturas de fusão das blendas não sofreram modificações significativas mantendo-se entre os valores dos polímeros puros. Também se obteve um acréscimo no grau de cristalinidade das blendas quando comparadas com os polímeros puros. Outro fator observado foi o aumento na estabilidade térmica das blendas quando comparadas aos polímeros puros, visto que todas as blendas tiveram aumento nas temperaturas iniciais e máximas de degradação.

As propriedades mecânicas das blendas mostraram um aumento na resistência à tração das mesmas quando comparadas ao PEAD. Portanto, como a blenda de 10% apresentou melhores propriedades térmicas e mecânicas foi escolhida para a produção dos nanocompósitos.

No estudo das propriedades térmicas dos nanocompósitos da blenda de 10% com 1, 2 e 3% (p/p) de OG e com 1, 2 e 3% (p/p) de XP, foi visto que as curvas de fusão e cristalização só apresentavam um único pico. Em relação ao grau de cristalinidade (X_c) desses nanocompósitos, ao se adicionar as cargas de OG e XP, obteve-se um decréscimo na X_c em relação a blenda com 10%, esse efeito possivelmente pode estar associado a quantidade inapropriada adicionada e sua forte interação carga - matriz e também a redução da mobilidade das cadeias de PEAD com a adição das cargas, pois afetam a orientação molecular da estrutura polimérica. O nanocompósito que apresentou maior grau de cristalinidade foi o 2% de OG. Em relação a análise termogravimétrica observou-se um ganho na estabilidade térmica dos nanocompósitos com a maioria das cargas

adicionadas de OG e XP, pois a temperatura de degradação se deslocou para valores mais altos.

No estudo das propriedades mecânicas dos nanocompósitos, verificou-se que ocorreu um decréscimo na resistência mecânica dos nanocompósitos quando comparados com a blenda com 10%, sugerindo que ocorreu uma redução na mobilidade das cadeias de PEAD com a adição das cargas de OG e XP. A medida que se adiciona as cargas de OG e XP, tanto a resistência à tração como o módulo de elasticidade diminuem quando comparado com a blenda de 10%. Os melhores resultados foram obtidos com a concentração de 1% (p/p) de OG e XP. Esse comportamento foi atribuído a distribuição não homogênea das cargas na blenda em decorrência da alta viscosidade da matriz PEAD/PEUAMM.

Para se obter ganhos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos é de fundamental importância uma melhor otimização de alguns parâmetros, principalmente na processabilidade das amostras, para se produzir materiais de boa qualidade, e assim poder investigar realmente a influência das cargas (OG e XP) na matriz polimérica.

7. SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar os parâmetros do processo para a confecção dos corpos de prova, para que se possa produzir um material mais homogêneo e disperso.
- Estudar outras propriedades mecânicas, como resistência ao impacto, dureza;
- Estudar as propriedades elétricas dos nanocompósitos.
- Estudar a biocompatibilidade dos nanocompósitos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Gaashani R., Najjar A., Zakaria Y., Mansour S., and Atieh M. A..XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceram. Int* 45 (2019) 14439- 14448.

Alghamdi A. S., Aschcroft I. A., Song M., Cai D. Nanoparticle type effects on heat generation during type plastic deformation of polyethylene nanocomposites. *Polymer testing* 32 (2013) 1502-1510. Reino Unido.

Badhulika, S. et al. Graphene hybrids: synthesis strategies and applications in sensors and sensitized solar cells. *Frontiers in Chemistry* 3 (2015) 38.

Bahrami H., Ramazani A., Kheradmand A., Sharfice M., Baniasadi H. Investigation of thermomechanical properties of UHMWPE/graphene oxide nanocomposites prepared by in situ Ziegler – natta polymerization. *Advances in Polymer Techonology* 34 (2015) 1-7. Iran.

Bershtein V.A., Egorova L. M., Yakushev P. N., Pissis P., Sysel P., Brozora L. Molecular dynamics in Nanostructured Polyimide-Silica hybrid materials and their termal stability. *J Polymer* 40 (2002) 1056-1069.

Billmeyer, F. W. J..*Textbook of Polymer Science*”. By John Wiley & Sons (1984). Estados Unidos.

Boscoletto AB, Franco R, Scapin M, Tavan M. An investigation on rheological and impact behaviour of high density and ultra high molecular weight polyethylene mixtures. *Eur Polym J* 33 (1997) 97-105. Itália.

Botas C., Alvarez P., Blanco P., Granda M., Blanco C., Santamaria R., Romasanta L. J., Verdejo R., López-Machado M., Menedez R. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon* 65 (2013) 156–164. Espanha.

Byun J. Emerging frontiers of graphene in biomedicine. *Journal of Microbiology and Biotechnology* 25 (2015) 145–151. Coréia do Sul.

Bhusari S.A., Sharma V., Bose S., Basu B. HDPE/UHMWPE hybrid nanocomposites with surface functionalized graphene oxide towards improved strength and cytocompatibility – *Indian Institute of Science* 16 (2018). India.

Candian L. M. Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais. *Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo* (2007). Brasil.

Cançado L. G., Jorio A., Ferreira M., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M. V. O., Lombardo A., Kulmala T.s., Ferrari A.C. .Quantifying defect in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters* 11 (2011) 3190–3196.

Cançado L.G., Takai K., Enoke T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M. A. . General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters* 88 (2006) 163106. Japão.

Ciszewski, M.; Mianowski, A. Capacitive behavior of highly-oxidized graphite. *Materials Science-Poland* 32 (2014) 307–314. Polônia.

Corish P. J. *Concise Encyclopedia of Polymer Processing & Applications*. Pergamon Press (1992) 505 – 509.

Coutinho F. M. B, Mello I. L., Maria L. C. S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros ciência e tecnologia* 13 (2003) 1-13. Brasil.

Coughlan J.J., Hug D.P. Ultra High Molecular Weight Polyethylene. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 6 (1986) 490-494. Nova York.

Chen J., Yang W., Yu G., Wang M., Ni H., Shen K. Continuous extrusion and tensile strength of self-reinforced and tensile strength of self reinforced HDPE/UHMWPE sheet. *Journal of materials processing technology* 202 (2008) 165 -169. China.

Chen Y., Qi Y., Tai Z., Yan X., Zhu F., Xue Q. Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxid/ultra-high molecular weight polyethylene composites. *European Polymer Journal* 48 (2012) 1026 -1033. China.

Chen Y., Nie X., Zhou S., Zou H., Liang M., Liu P., Investigations of environmental stress cracking resistance of HDPE/UHMWPE and LDPE/UHMWPE blends. *J Polymer Res* 20 (2013) 141. China.

Chua C. K., Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society reviews* 43 (2014) 291–312. Asia.

Diop M.F., Burghardt W.R., Torkelson J.M. Well-mixed Blends of HDPE and Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene with Major Improvements in Impact Strength Achieved via Solid-State Shear Pulverization. *Polymer* 55 (2014) 4948-4958. Estados Unidos.

Ding, J. N. et al. The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction. *Diamond and Related Materials* 21 (2012) 11–15.

Doak, K. W “ETHYLENE POLYMERS”. Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overbeg, C. G., Menges G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John-Wiley & Sons 6 (1986). Estados Unidos.

Dresselhaus M. S. , Jorio A., Hoffman M., Dresselhaus G., and Saito R.. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* 10 (2010) 751–758.

Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 228–240. Estados Unidos.

Edwards, R. S.; Coleman, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale* 5 (2013) 38–51.

Eisele U. *Introduction to Polymer Physics*. 35 (1990). Alemanha.

Emiru T. F. and Ayele D. W.. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *J. Basic Appl. Sci.* 4 (2017) 74–79. Egito.

Esteves A. C., Timmons A. B., Trintade T. Nanocompositos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. 27 (2004) 798 -206. Portugal.

FIM F.C. Síntese e Propriedades de nanocompósitos de polietileno/ nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ. Tese de doutorado. Brasil (2012).

Gao W. The chemistry of graphene oxide. Graphene oxide: reduction recipes, 92 spectroscopy, and applications 39 (2015) 61–95.

Geim A. K.; Novoselov K. S. The rise of graphene. Nature Materials 6 (2007) 183–191. Reino Unido.

Guerrero C. J. and Caballero B. F. Graphene oxide powders with different oxidation degree , prepared by synthesis variations of the Hummers method. Mater. Chem. Phys. 153 (2015) 209–220.

Guittian R. Os polietilenos. Plástico Moderno 257 (1995) 45 - 48. Brasil.

Guo H.L., Wang X. F., Qianq Y., Wang F.B., Xia X.H. A Green approach to the synthesis of graphene nanosheets. ACS Nano 3 (2009) 2653 – 2659.

Grayfer E. D., Nazarov A. S., Makotchenko V.G., Kim S. J., Fedorov V. E. Chemically modified graphene sheets by functionalization of highly exfoliated graphete, J. Mater. Chem 21 (2011) 3410 – 3414.

Herrera-ramírez, L. C., Castell P., Fernandez- Blozquez J. P., Fernandes A. Guzman de Villoria R.. How do graphite nanoplates affect the fracture toughness of polypropylene composites? Composites Science and Technology 111 (2015) 9–16.

Huang Y. L., Brown N. Slow crack growth in blends of HDPE and UHMWPE. 33 (1991) 2989 – 2997. Estados Unidos.

Jacobs O., Kazanci M., Cohn D., Marom G. Creep and wear behavior of ethylene-butane copolymers reinforced by ultra-high molecular weight polyethylene. *253* (2002) 618 - 625.

Jaggi H. S., Satapathy B. K., Ray A.R. Viscoelastic properties correlations to morphological and mechanical response of HDPE/UHMWPE blends *J. Polymer Res* 21 (2014) 482. India.

Khasraghi S. S., Rezaei M. Preparation and characterization of Composite Materials. *Journal of thermoplastic composite of materials* 8 (2015) 305-326. Iran.

Khasraghi S. S., Rezaei M. Preparation and Characterization of UHMWPE/ HDPE/ MWCNT melt-blended nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 28 (2015) 305 -326. Iran.

Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yunb K., Kim S. J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* 53 (2013) 38-49.

Leng Y., *Materials characterization. Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods.* John Wiley & Sons (2008) Asia.

Li H., Xie X. M. Polyolefin - functionalized graphene oxide and its GO/HDPE nanocomposite with excellent mechanical properties. *Chinese Chemical Letters* 29 (2017). 161-165. China.

Li C., Shi Y., Chen X., He D., Shen L., Bao N. Controlled synthesis of graphite of graphite oxide: Formation, Process, Oxidation Kinetics, and Optimized Conditions. *Chemical Engineering Science* 176 (2018) 319-328. China.

Lim K. L. K., Ishak Z. A. M., Ishiaku U. S., Fuad A. M. Y., Yusof A. H., Czigany T. Pukanszky B., Ogunniyi D. S. High density polyethylene blend I. the processing, thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* 97 (2005) 413 – 425.

Lucas A. A. L., Ambrósio J. D., Otaguro H., Costa L.C., Agnelli J. A. M. Abrasive wear of HDPE/UHMWPE blends. *Wear* 270 (2011) 576-583. Brasil.

Ludwing V., Lima A. H., Costa L., Ludwing M., Z. M. C., Mendonça J. P. A., Quirino W. G., Sato F. Experimental and theoretical study of solvent effect in graphene oxide. *Journal of Molecular liquids* 342 (2021) 117429. Brasil.

Lu S. H., Liang G.Z., Zhou Z.W., Li F.J. Structure and Properties of UHMWPE Fiber / Carbon Fiber Hybrid Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 101 (2006) 1880–1884. China.

Misra A., Tyagi P.K., Singh M.K. FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diamond Related Materials* 15 (2006) 385 – 388.

Mittal G., Dhand V., Rhee K. Y., Park S. J., Lee W.R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 11-25. República da Coreia.

Munaro M, Akcelrud L. Polyethylene blends: a correlation study between morphology and environmental resistance. *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 43-49. Brasil.

Mcallister M. J., Li J.L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D. L., Car R., Prud'homme R. B., Askay I. A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials* 19 (2007) 4396–4404. Mexico.

Nanda, S. S. Papaefthymiou, G. C.; Yi, D. K. Functionalization of Graphene Oxide and its Biomedical Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials* 0 (2015) 1-25. República da Coreia.

Ni Z., Wang Y., Yu T., and Shen Z. Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Res.* 1, (2008) 273–291.

Odian, G. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons (1991). Nova York.

Paoli M.A.. Degradação e estabilização de polímeros. 2 versão online (2008).Brasil.

Pan X., Shi J., Jin Y., Liu B., Li L., He X. Hierarchical structure manipulation of UHMWPE/HDPE fibers through inreactor blending with Cr/V bimetallic catalysts. Composites Science and Technology 175 (2019) 46 – 54. China.

Pang H., Piao Y. Y., Cui C. H., Bao Y., Lei J., Yuan G. P., Zhang C.L. Preparation and performance of segregated Polymer composites with hybrid fillers of octadecylamine functionalized graphene and carbon nanotubes. J Polymer Res 20 (2013) 304. China.

Pang W., Ni Z., Chen G., Huang G., Huang H., Zhao Y. Mechanical and thermal properties of graphene oxide/ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites. RSC Advances 5 (2015). 63063 - 63072. China.

Park S., Ruoff R. S. Chemical methods for the production of graphenes. Nat. Nanotechnol 4 (2009) 217–224.

Pavoski G., Maraschin T., Fim F. C., Balzaritt N. M., Galland G. B., Moura C. S., Passo N. R. S.. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. Mater. Res 20 (2016), 53–61.

Pavoski, G., Maraschin T., Milani M. A., Azambiya D. S., Quijada R., Moura C.s., Basso N.S., Galland G.B. . Polyethylene/reduced graphite oxide nanocomposites with improved morphology and conductivity. Polymer (United Kingdom) 81 (2015) 79–86.

Pereira, R. A., Mano, E. B., Dias, M. L., Acordi, E. B. Polymer Bulletin, 38 (1997) 707. Brasil.

Poh, H. L., Sanek F., Ambrosi A., Zhao G., Sofer Z., Pumera M. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale* 4 (2012) 3515.

Potts, J. R., Dreyer D. R, Bielawski C. W., Ruoff R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 52 (2011) 5–25. Estados Unidos.

Santosh S., Bhanureka M. Graphene based piezo resistive sensor fabrication and its characterization. *Second International Conference on Recent Advances in Science & Engineering*. 2015.

Silva, A. L. N. Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno). Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (1999). Brasil.

Silva J. M. D., Coutinho S.V.C.R., Diniz R. K. M., Almeida A. N. F., Lima M. E. A., Fim F. C. Evaluation of the mechanical and thermal properties of blended (HDPE/UHMWPE) nanocomposites with graphite nanosheets (GNS). *Macromolecular Symposia* 383 (2019), 1800017. Brasil.

Silversteins R. M., Webster F. X. , and Kiemle D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos (2007). Rio de Janeiro.

Sui G., Zhong W. H., Ren X., Wang X.Q., Yang X. P. Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/ carbono nanofibers. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 404 – 412. China.

Suner S., Joffe R., Tipper J.L., Emani N. Ultra high molecular weight polyethylene/graphene oxide nanocomposites: Thermal, mechanical and wettability characterisation. *Composites Part B* 78 (2015) 185 -191. Suécia.

Suwanprateeb J. Binary and ternary particulated composites: UHMWPE/CaCO₃/HDPE. *Journal of Applied Polymer Science* 75 (2000) 1503-1513. Tailândia.

Shah, R., Kausar A., Muhammad B., Shah S.. Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 54 (2015) 173–183.

Shamaila S.; Sajjad A. K. L.; Iqbal, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chemical Engineering Journal* 294 (2016) 458–477.

Sheshmani S., Fashapoyeh M.A. Suitable Chemical Methods for preparation of Graphene Oxide, Graphene and Surface Functionalized Graphene nanosheets. *Scientific Paper* 60 (2013) 813 – 825. Iran.

Tai Z., Chen Y., An Y., Yan X., Xue Q. Tribological Behavior of UHMWPE reinforced with graphene oxide nanosheets *Tribol Lett* 46 (2012) 55-63. China.

Tyagi C., Khan S. A., Ojha S., Arasthi D. K., Tripathi A. Effect of carbon ion-beam irradiation on graphene oxide film. *Vacuum* 154 (2018) 259 – 263.

Trikkaliotis D. G., Christoforidis A.C., Kyzas G. Z. Graphene Oxide Synthesis, Properties and Characterization Techniques. *A comprehensive Review Chem Engineering* 5 (2021) 1-24.

Trikkaliotis D.G., Metropoulos A. C., Kyzas G. Z. Low – cost route for top down synthesis of over and low oxidized graphene oxide. *Colloids and Surfaces A* 600 (2020) 124928. Grécia.

Upadhyay R., Naskar S., Bhaskar N., Bose S., Basu B. Modulation OF Protein Adsorption cell proliferation on polyethylene immobilized graphene oxid reinforced HDPE bionanocomposites. *ASC Applied materials & interfacez* 8 (2016) 11954 - 11968. India.

Utracki L. A., Weiss R. A. *Multiphase polymers: blends and ionomers*. 2^a ed. (1992). Estados Unidos.

Wei Y., Pastuovic Z., Murphy T., Gore D. B. Precise tuning Chemistry and Tailoring deffects of graphene oxide films by low energy ion beam irradiation. *Applied Surface Science* 505 (2020) 144651.

Work W. J., Horie K., Hess M., Stepto R. F. T.. Definition of terms related of polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. *Pure and Applied Chemistry* 76 (2004) 1985 - 2007. Estados Unidos.

Wu G., Miura T., Asai S., Sumita M. Carbon black-loading induced phase fluctuations in PVDF/PMMA miscible blends: dynamic percolation measurements. *Polymer* 42 (2001) 3271 – 3279.

Xue Y., Wu W., Jacobs O., Schadel B. Tribological behavior of UHMWPE/HDPE blends reinforced with multi-wall carbon nanotubes. *Polymer Testing* 25 (2006) 221-229.

Yang H., Zhang J., Chen P., Li W., Effect of intangled state of nascente UHMWPE on structural and mechanical properties of HDPE/UHMWPE blends. *Journal of Applied Polymer Science* (2017) 1-8. China.

Zaaba N. I., K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. W. Liu, and C. H. Voon. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering* 184 (2017) 469 – 477.