

ESTUDO REOLÓGICO DE NANOCOMPÓSITOS REFORÇADOS COM ÓXIDO DE GRAFITE

F. C. F. Valim¹, M. K. K. Cunha¹, M. F. P. da Silva¹, G. F. B. L. Silva¹, M. Yee², T. S. Valera¹

¹ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, São Paulo – SP Brasil, fernanda.cabrera@usp.br

² Departamento de Ciências Do Mar, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP).

RESUMO

Os grandes avanços nas áreas da eletrônica e da biomédica proporcionaram ao Óxido de Grafite um destaque mundial pelas suas promissoras aplicações na síntese do Grafeno. Oriundo de uma fonte abundante e de baixo custo, o Grafite é a sua única matéria-prima, sendo, um material de fácil obtenção e altamente acessível no mercado. Neste trabalho, a obtenção de Óxido de Grafite foi realizada pelo método de Hummers modificado. Foram estudados nanocompósitos de matriz polimérica de poli(metacrilato de metila), com diferentes concentrações de Óxido de Grafite, obtidos através de misturador interno. Os nanocompósitos foram caracterizados por microscopia óptica, por análise térmica e por ensaios reológicos. Os resultados reológicos apresentaram um aumento da viscosidade complexa a baixas frequências, em função do aumento da concentração de Óxido de Grafite, indicando que os Óxidos formam uma rede tridimensional, cuja percolação impede que os mesmos relaxem completamente.

Palavras-Chave: Óxido de Grafite, Grafeno, Reologia.

INTRODUÇÃO

Destaque dos últimos anos nas mais diversas áreas, o Grafeno tem se apresentado um dos materiais mais explorados, desde setores eletrônicos, telecomunicações, informática, tratamento de efluentes, têxtil e biomédico. Provedor de um prêmio Nobel de Física à Universidade de Manchester, em 2010 [1], esta notável alotropia do carbono é considerada uma das estruturas mais resistentes do mundo, com seu módulo de elasticidade atingindo 1.100 GPa, dentre excelentes outras propriedades como ópticas, estabilidades térmica, flexibilidade, biocompatibilidade, entre outros [2] [3].

Diante deste grandioso material, uma incessante busca é pela sua forma de obtenção. Dentre as suas técnicas de síntese já desenvolvidas, uma especialmente atrativa é através do Óxido de Grafite (GO). O interesse por essa técnica deve-se ao baixo custo e praticidade da mesma, o que a torna altamente acessível, uma vez que a matéria prima é apenas o Grafite; sendo a alta produtividade também um fator de destaque neste processo [4].

Análoga à estrutura do Grafeno, o Óxido de Grafite, consegue apresentar significativas melhorias quando comparadas ao Grafite inicial, podendo apresentar uma distância entre as lamelas de 6 a 12 Å [5]. No entanto, cada propriedade apresentada pelo GO, é um reflexo do seu meio de obtenção e ou oxidação, que impactará na sua estrutura, hibridização, presença de grupos laterais, entre outros [6] [7] [8].

Na década de 50, foram desenvolvidos diferentes modelos de estruturas das folhas de Óxido de Grafite, conforme apresenta a Figura 1 [5].

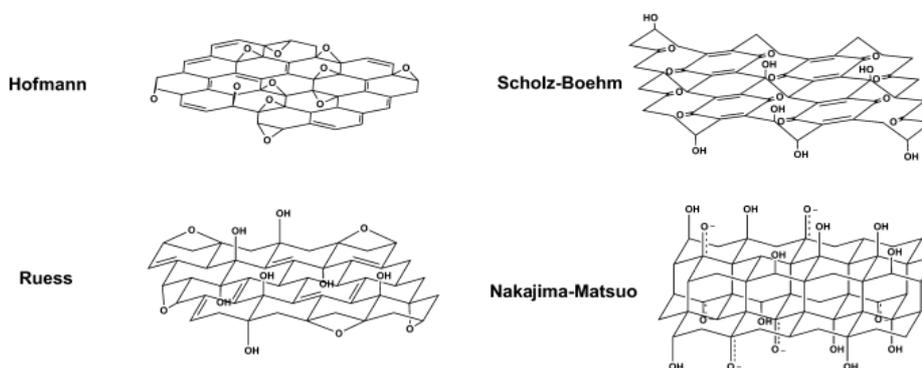


Figura 1: Exemplo dos primeiro modelamentos apresentados para a estrutura de Óxido de Grafite [5].

Uma vez que, a aplicação deste material tem se tornado cada vez mais frequente como reforços em matrizes poliméricas, o método de obtenção do Óxido de Grafite, torna-se estratégico. O método de Hummers modificado foi utilizado neste trabalho na obtenção do GO através do Grafite, em virtude das suas promissoras aplicações em matriz polimérica [9]. A fim de estudar a interação e contribuição do GO na matriz de PMMA, foram realizados ensaios reológicos, análise de termogravimetria e microscopia óptica, neste trabalho. .

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais Utilizados

O polímero utilizado como matriz neste estudo foi o Poli(metacrilato de Metila) – PMMA, adquirido da Empresa Metacril. A Tabela 1 apresenta um breve resumo das principais propriedades do PMMA utilizado:

Tabela 1: Principais propriedades do PMMA. [10]

Polímero	Especificação	Índice de fluidez	Mw (g.mol ⁻¹)	Mn (g.mol ⁻¹)	Fabricante
Poli(metacrilato de Metila)	PMMA - DHAF	13,0 (230°C)	65.000	31.000	Metacril

O grafite, por sua vez, especificado como SP-1C, foi adquirido da Union Carbide. Por fim, para uma melhor dispersão da carga na matriz polimérica, foi utilizado como solvente Tetrahidrofurano (99,0%).

Obtenção do Óxido de Grafite

Para a obtenção do GO, foi utilizado o método de Hummers modificado [9]. Para tal, em um Erlenmeyer, 5,0 g de grafite e 2,5g de NaNO₃ foram adicionados em 115,0 ml de H₂SO₄, mantendo o sistema resfriado em banho de gelo e sob agitação mecânica. Após 15 min, foram adicionados gradativamente 15,0 g de KMnO₄ (99,0%), mantendo a reação refrigerada por mais 30 min. Passado o referido tempo, a solução foi transferida para uma chapa aquecida, à temperatura de 35°C, na qual permaneceu por mais 24h.

No dia seguinte, 500 ml de H₂SO₄ (5% m/m) foram adicionadas à solução, permanecendo em agitação por mais 30 min. Em seguida, 1400 ml de H₂O₂ (3% m/m) foi também adicionada a solução, ficando sob agitação por adicionais 45 min. A solução obtida foi então triplamente filtrada em sistema a vácuo, em um funil de Büchner de 12,5 mm de diâmetro e papel filtro com porosidade de 3 µm, e o material coletado permaneceu em uma estufa a vácuo, por 12h à 70°C.

Métodos de Processamento

Os nanocompósitos poliméricos foram preparados, em diferentes composições, num misturador interno acoplado a reômetro de torque (Haake/PolyLab900) Rheomix 600p, localizado no Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As amostras, antes de serem submetidas

ao processamento, foram secas em uma estufa a vácuo por 24h à 90°C. Posteriormente, as mesmas foram dispersas em THF, utilizando um dispersor mecânico, com rotação de 20.000 RPM/min, durante 5 min, e em seguida, foram submetidas a um desruptor de célula 500W, por mais 10 min. As condições de processamento foram: temperatura de 200°C, rotação de 100 RPM e tempo de 10 minutos, sendo a carga, diluída em solvente orgânico, adicionada ao polímero fundido, depois de decorridos três minutos de processamento. Desta forma, foram preparadas as composições apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Composições dos nanocompósitos obtidos.

Amostra	Composição da Carga (% em massa)
PMMA Puro	0,0%
PMMA+GO_0,3%	0,3%
PMMA+GO_0,5%	0,5%
PMMA+GO_1,0%	1,0%

Após o processamento das amostras, as mesmas foram quebradas manualmente, com auxílio de nitrogênio líquido. Posteriormente, estas foram novamente secas em uma estufa a vácuo, por mais 24h, à 90°C, para que, enfim, fosse possível a prensagem. Discos de 25 mm de diâmetro e 1,0mm de espessura foram prensados em uma prensa hidráulica uniaxial a temperatura de 200°C, sob pressão de fechamento de aproximadamente 200 kgf/cm², por um intervalo de 10 minutos.

Análise Termogravimétrica

A termogravimetria das amostras foi realizada em um equipamento STA 449 F1 - DSC-TGA, da marca NETZSCH, localizado no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. As amostras foram aquecidas de 30 à 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e atmosfera de N₂.

Análise por Microscopia Óptica

Os nanocompósitos reforçados com GO foram analisados em um microscópio óptico Olympus modelo BX-50, com luz polarizada, e com o auxílio de um estágio a quente Mettler Toledo modelo FP-82HT. As amostras foram prensadas entre duas placas de vidro e aquecidas até 230°C. As micrografias foram obtidas com câmera CCD acoplada ao microscópio.

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas com o auxílio de um microscópio MEV-FEG modelo Inspect F50. As amostras utilizadas consistem de discos de 25mm de diâmetro e 1,0mm de espessura. Estas amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, para análise das secções transversais, e recobertas com ouro, utilizando-se um “sputter coater” da marca Balzers.

Ensaio Reológico

A caracterização reológica das amostras foi realizada utilizando o reômetro Anton Paar, modelo MCR 501, utilizando a geometria de placas paralelas de 25mm de diâmetro, distância entre as placas de 0,900 mm, e temperatura de 190°C. Nestas condições, foram realizados ensaios de varredura de tempo, ensaios varredura de deformação e ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Termogravimétrica

A termogravimetria foi realizada para se verificar a possível influência da adição de carga no processo de degradação do polímero puro. Na Figura 2 é apresentado o ensaios de TG para o PMMA puro e para nanocompósito com 1,0% de GO. A partir dos resultados obtidos pode-se observar que a concentração de 1,0% em massa de GO na matriz de PMMA não altera nem o processo nem a temperatura de decomposição da fase matriz.

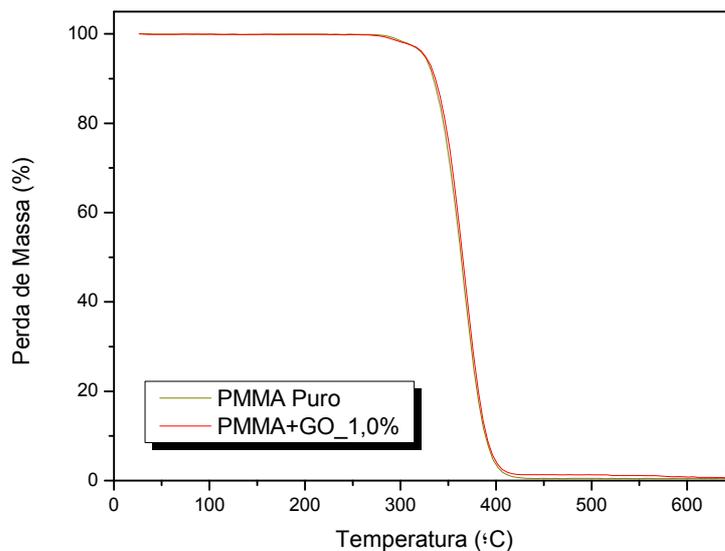


Figura 2: Análise termogravimétrica para as amostras de PMMA puro e para o nanocompósito contendo 1% em massa de GO.

Análise Microscópica

A análise inicial da morfologia dos nanocompósitos foi realizada através de microscopia óptica da superfície da amostra, com o aumento de 250x. As micrografias são apresentadas na Figura 3.

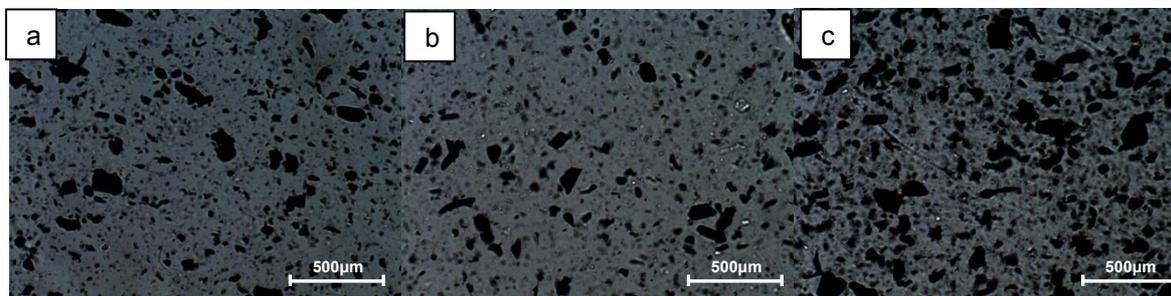


Figura 3: Micrografia das amostras contendo: a) 0,3%; b) 0,5% e c) 1,0% em massa de GO em PMMA.

Através da Figura 3, observa-se boa dispersão das folhas de GO ao longo da fase matriz, com grande variação no tamanho das partículas. Para uma melhor análise foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura, para a amostra contendo 1% em massa de GO, conforme Figura 4.

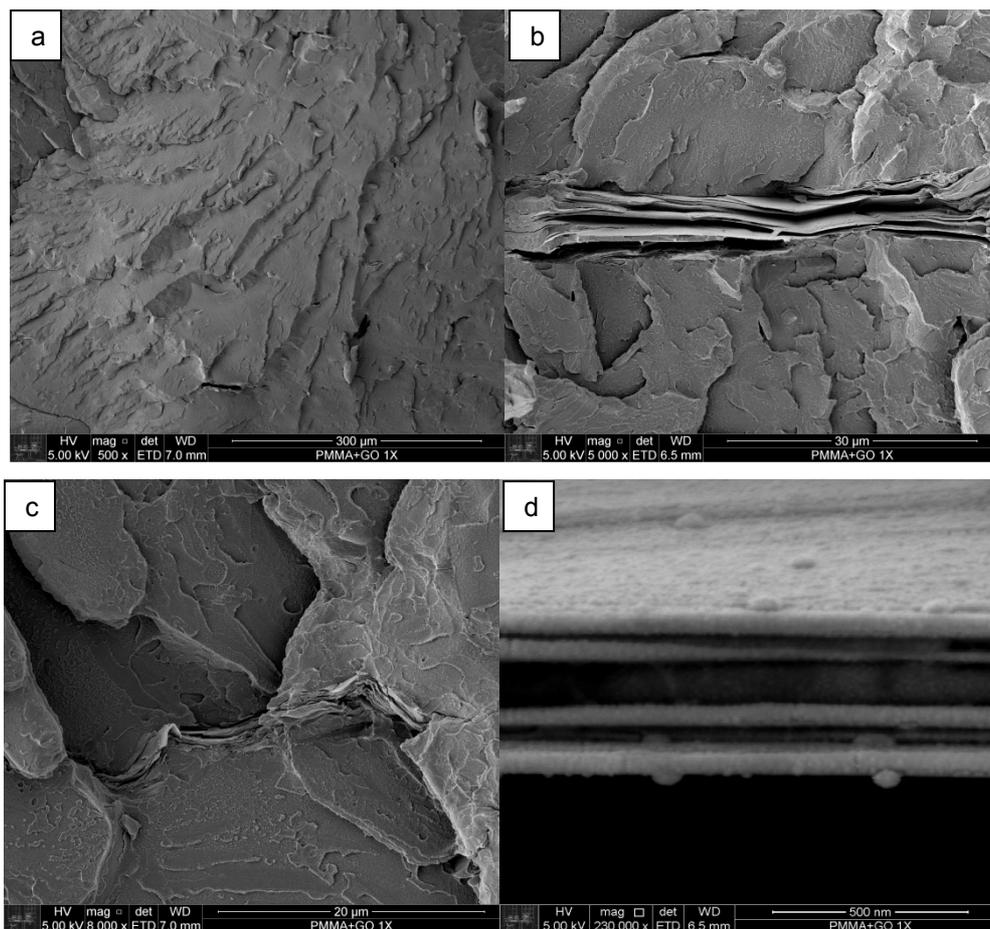


Figura 4: Micrografia obtida por MEV da fratura: a) a dispersão da carga no polímero; b) e c) folha de GO dispersa na matriz de PMMA; d) folhas de GO.

A Figura 4a apresenta uma região de fratura com finas folhas de GO dispersas na matriz de PMMA, contendo ainda alguns vazios, a partir dos quais as folhas foram destacadas durante a fratura. As Figuras 4b e 4c apresentam, em destaque, uma das folhas de GO dispersas no polímero (com um maior aumento). Com isso é possível observar que as camadas de GO estão bem definidas, porém não totalmente esfoliadas. A Figura 4d ilustra ainda melhor as folhas de GO sobrepostas, porém não totalmente separadas (esfoliadas).

Ensaio Reológicos

A fim de identificar a região viscosidade linear do material puro e do nanocompósito com a maior concentração de GO, a avaliação reológica teve início com o ensaio de Varredura da Deformação. Para a realização do ensaio, foram definidas duas condições de frequência angular de 100rad/s e 0,1rad/s. Com isso, foi observado, para ambos os materiais, uma região linear em comum entre 2,5 e

7% de deformação. Sendo assim, foi determinado que os ensaios reológicos seriam realizados utilizando uma deformação padrão de 4%.

A Figura 5 apresenta os resultados reológicos de Varredura do Tempo para o PMMA puro e do nanocompósito com 1% em massa de GO. Neste ensaio, as amostras foram ensaiadas por 3h, à uma frequência de 0,1 rad/s, e deformação de 4%, com intuito de ser verificar a estabilidade térmica em função do tempo.

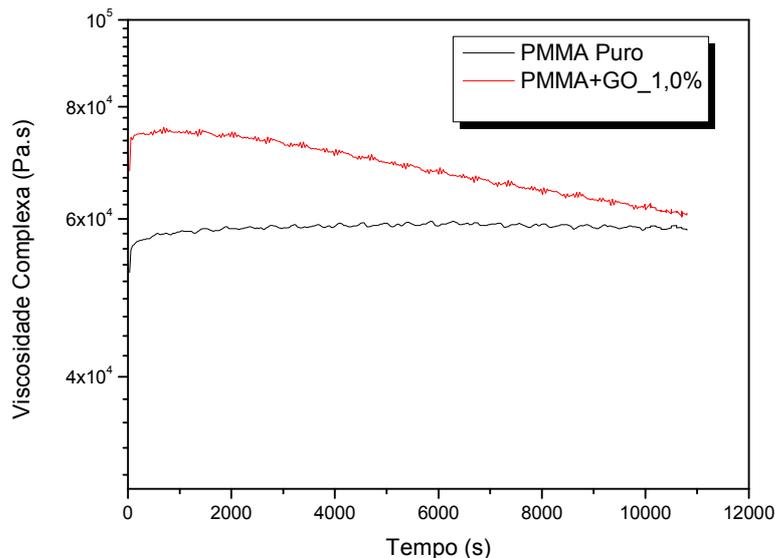


Figura 5: Ensaio de Varredura do Tempo para as amostras de PMMA puro e para o nanocompósito contendo 1% em massa de GO.

Os resultados da Viscosidade Complexa apresentaram uma estabilidade térmica para o PMMA puro ao longo das 3h. A viscosidade complexa apresentou uma variação de 5% entre o início e o término do ensaio, sugerindo que o material não sofre degradação nas condições pré-definidas, e que não apresenta uma variação significativa em sua estrutura.

No entanto, ao observar o nanocompósito com 1,0% de GO, nota-se, em um primeiro momento, um significativo aumento na viscosidade complexa quando comparado ao puro. Este aumento é possivelmente oriundo da formação de uma rede tridimensional formada pelas folhas do GO, que dificultam a percolação inicial das moléculas. Porém, com o passar de aproximados 30 min, inicia-se uma queda gradual da viscosidade. Uma vez observado pelas análises termogravimétrica, que a adição do Óxido de Grafite não contribui significativamente com o processo de degradação do polímero, a queda gradual visualizada na Figura 5 sugere um

possível realinhamento da carga na matriz, ou até mesmo uma orientação paralela ao fluxo de cisalhamento fornecido no sistema.

A Figura 6 apresenta os resultados de Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes para o PMMA puro e dos nanocompositos com 0,3 até 1,0% em massa de grafeno. Este tipo de ensaio foi realizado com o objetivo de conhecer a interação entre a interface carga/matriz, bem como, o caráter da dispersão da carga na matriz polimérica.

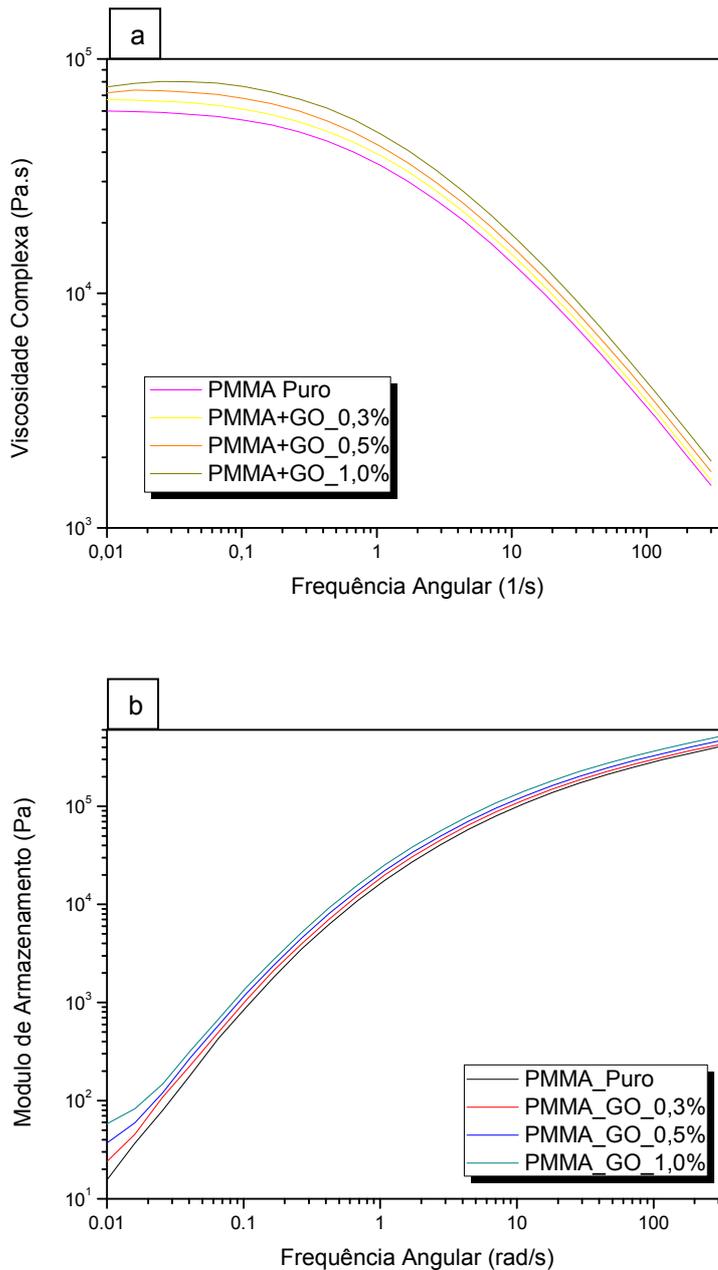


Figura 4: Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes para as amostras de PMMA puro e para o nanocompósito contendo 0,3; 0,5 e 1% de GO.

A Figura 4a nos mostra, em um primeiro momento, a influência da concentração do Óxido de Grafite na viscosidade complexa do polímero. Quanto maior a concentração da carga, maior a viscosidade do sistema. Vale ressaltar que este ganho proporcional na viscosidade é bastante significativo, uma vez que as concentrações empregadas são muito pequenas em relação à massa do polímero.

Em um segundo momento é possível reforçar o resultado de queda na viscosidade em tempos longos ou baixas frequências, como verificado e analisado no ensaio de Varredura do Tempo.

Na Figura 4b observa-se que o módulo de armazenamento da amostra com 1% em massa de GO tende a formar um platô na região de baixas frequências, porém maiores tempos de ensaio (ou menores frequências) se fazem necessários para comprovar tal comportamento. A presença de platô na região de baixa frequência indica a formação de uma rede tridimensional, a qual impede que folhas de GO rotacionem e relaxem completamente.

Como observado nas análises morfológicas apesar da boa dispersão da carga no polímero, as folhas de GO não foram totalmente esfoliadas, ou seja, não houve uma dispersão fina ao longo da cadeia polimérica, justificando a ausência de um platô pronunciado na faixa de frequência analisada.

CONCLUSÃO

Através das técnicas utilizadas neste trabalho foi possível concluir que a obtenção de Óxido de Grafite, através de Hummers modificado, foi satisfatória para sua utilização em nanocompósitos com matriz de PMMA. Com o auxílio da análise térmica por termogravimetria foi evidenciado que a presença de tal carga não influencia no processo de degradação do polímero puro.

As análises reológicas mostraram que a adição da carga no polímero contribuiu para o aumento da sua viscosidade complexa. No entanto, há uma queda nos valores de viscosidade ao longo do tempo, o que sugere uma reorganização da estrutura tridimensional formada pelas folhas de GO, ou até mesmo pelo alinhamento das mesmas na estrutura.

Através do ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes foi possível notar que não há uma dispersão finas das folhas de GO na matriz de

PMMA. Estes resultados corroboraram com as observações morfológicas realizadas por microscopia óptica e eletrônica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao órgão de fomento CNPq pelo apoio financeiro, à Doutoranda Natália Massaro pela realização das análises térmicas, ao Laboratório de Análise Térmica por permitirem a realização dos ensaios de termogravimetria; ao técnico José Veríssimo pelo auxílio com as análises morfológicas, realizadas através do MEV, e ao Laboratório Micro localizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

REFERÊNCIAS

- [1] <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/>. Disponível em: 27/03/2014.
- [2] LEE C. et al., “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science*. 321, , 385–388 (2008).
- [3] DUMITRICĂ, T; KODAMBAKA, S.; JUN, S. Synthesis, electromechanical characterization, and applications of graphene nanostructures. *Journal of Nanophotonics* , Vol 6, 2012.
- [4] FIM, N. R. DE S. BASSO, T. MARASCHIN, G. B. GALLAND, Obtenção De Grafeno A Partir do Óxido de Grafite: Estudo Comparativo de Rotas de Preparação e Redução Térmica, 20º Cbecimat, Joinville – SC, 2012.
- [5] DANIEL R. DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S., The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 228–240.
- [6] 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*, 2012, 4, 3515–3522.
- [7] BAN, F. Y.; MAJID, S. R.; HUANG, N. M.; LIM H. N., Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7, 2012.
- [8] CRISTINA B. et al., Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon* 65 (2013) 156–164.

[9] Silva, D. D.; Santos, W. F. dos; Pezzin S. H.; Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural, Revista Matéria, v. 18, n. 2, pp. 1260-1272, 2013.

[10] Yee, M., Estudo do Comportamento Reológico da Mistura Polimérica PMMA/OS Compatibilizado ou não, 2008, 153p, Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Escola Politécnica da Universidade de SP, USP – São Paulo, SP.

RHEOLOGICAL STUDY OF NANOCOMPOSITES REINFORCED WITH GRAPHITE OXIDE

ABSTRACT

Due to the great advances in electronics and biomedical areas, Graphite oxide has shown global leadership by their promising applications in the graphene synthesis. Obtained from an abundant source and low cost, Graphite is its sole raw material, becoming an easily obtainable material and highly accessible in the market. In this work, graphite oxide was performed by modified Hummers method. Polymer nanocomposites with poly(methyl methacrylate) matrix were reinforced with different concentrations of graphite oxide, prepared in an internal mixer. The morphology of the nanocomposites was evaluated by rheological, thermal analysis and by optical microscopy. The rheological results showed an increase in the complex viscosity values at low frequencies, due to the increased concentration of the graphite oxide composite, indicating that the oxides form a three dimensional structure, in which, their percolation prevents them relax completely.

Key-words: Graphite Oxide, Graphene, Rheology.