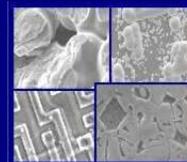




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/GRAFITE
OBTIDOS POR MEIO DA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

LARISSA STIEVEN MONTAGNA
ENGENHEIRA AMBIENTAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
JANEIRO, 2010



PUCRS

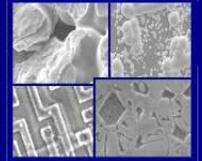
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/GRAFITE OBTIDOS POR MEIO DA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

LARISSA STIEVEN MONTAGNA

ENGENHEIRA AMBIENTAL

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). Nara R. de Souza Basso

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
JANEIRO, 2010**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Nara R. de Souza Basso

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

Prof. Dra. Rosane Angelica Ligabue

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

**Programa de pós-graduação de Minas, Metalurgia e Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

“No final, é importante lembrar que não podemos nos tornar o que devemos ser se continuarmos sendo o que somos.”

Max de Pree

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Jonas e Circe pelo incentivo, pelo carinho e por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À professora Nara pela oportunidade, pelo conhecimento transmitido e por toda orientação e paciência no trabalho desenvolvido.

Ao meu “pai-trocíonio”, exemplo de responsabilidade e competência, muito obrigada por acreditar em mim e sempre estar ao meu lado em todos os momentos.

À minha mãe pela paciência e calma em me agüentar no meus piores humores que tiram qualquer um do sério.

Ao Diego, pelo companheirismo, carinho, amor e muita paciência! Saibas que as nossas super “pescarias” foram perfeitas para esfriar a cabeça e aliviar a tensão da semana, mesmo eu mais atrapalhando do que ajudando.

À Mila que mesmo longe, sempre me apoiou em tudo e torceu por mim.

À professora Griselda Galland pela oportunidade, dedicação, apoio e colaboração que foram fundamentais para a realização dessa dissertação.

Ao professor Roberto Hübler por toda ajuda e conhecimento transmitido durante esse período no GEPSI e em suas aulas de materiais Biocompatíveis.

À professora Naira Maria Balzaretto, por toda ajuda nas medidas e na interpretação dos espectros de Raman e ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS.

À Fabiana Fim, por toda paciência em todos os ensinamentos na síntese de nanocompósitos e caracterização, pois sua ajuda foi de extrema importância para a realização deste trabalho, meu sincero muito obrigada.

Ao André Vargas, por toda paciência demonstrada, pois sua ajuda com relação à caracterização do grafite e dos nanocompósitos foi muito importante para a realização e finalização deste trabalho, meu muito obrigada.

À Grasi, amiga e colega de “pepinos”, obrigada pelo companheirismo e amizade, com certeza essa jornada em preparar as “nanolâminas de grafite” com muitos contratempos, não teria sido tão divertido se tu não estivesse ao meu lado.

Ao Sérgio pela ajuda nas muitas vezes que tínhamos que utilizar o forno para expandir o grafite, muito obrigada.

À todos os colegas e amigos do GEPSI, com os quais convivi nesse tempo (Grasi, André, Renata, Rúbia, Mari, Luciano, Jonnathan) pela amizade, companheirismo e proveitosos bate-papo nas longas horas de café, e sem falar nas aulas de conhecimentos gerais ministradas pelo André na hora do café, que foram muito proveitosas durante esse tempo de mestrado.

À todos os amigos do K-106 que fiz nesse tempo de polimerização na UFRGS: Silene, Pércles, Rodrigo, Wilian, Angélica, meu muito obrigada.

Aos amigos e colegas do mestrado: Paulo, Cláudia, Raquel, Martinha e ao Diogo (parceiro de provas de proficiência).

Aos Professores membros da banca examinadora deste trabalho por sua contribuição e enriquecimento do mesmo.

À todos os professores do PGETEMA.

A todas as pessoas que me incentivaram a sempre seguir em frente, que me apoiaram incondicionalmente e que indiretamente contribuíram para a realização dessa dissertação.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	8
LISTA DE QUADROS.....	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	23
2.1. Objetivos Específicos.....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. Nanotecnologia	24
3.1.1. Histórico dos nanocompósitos	25
3.1.2. Definição de Nanotecnologia.....	27
3.2. Nanocompósitos poliméricos.....	28
3.2.1. Tipos de cargas nanométricas	29
3.2.2. Obtenção dos nanocompósitos poliméricos	30
3.2.3. Morfologia dos nanocompósitos.....	32
3.2.4. Propriedades dos nanocompósitos	34
3.3. Grafite	35
3.3.1. Tipos de grafite	38
3.4. Polipropileno	42
3.4.1. Estruturas do Polipropileno.....	44
3.4.2. Polipropileno e suas aplicações	45
3.5. Catalisadores para a produção de Poliolefinas	46
3.5.1. Catalisadores Ziegler-Natta (ZN)	47
3.5.2. Catalisadores Metallocênicos.....	47
3.6. Cocatalisador	50

4. MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1. Esfoliação do grafite.....	55
4.1.1. Intercalação do grafite.....	55
4.1.2. Expansão do grafite.....	56
4.1.3. Obtenção das nanolâminas de grafite	56
4.2. Obtenção dos nanocompósitos	58
4.2.1. Cálculo da razão Al/Zr	59
4.2.2. Cálculo da atividade catalítica.....	61
4.2.3. Processamento dos corpos de prova	62
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	63
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	64
4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	64
4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)	65
4.3.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	65
4.3.6. Espectroscopia Raman	66
4.3.7. Difração de Raios X (DRX)	67
4.3.8. Testes instrumentados de Dureza (IHT)	68
4.3.9. Medidas de densidade e teor de vazios.....	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
5.1. Caracterização das nanolâminas de grafite	72
5.2. Síntese e caracterização dos nanocompósitos PP/NG	80
5.2.1. Polimerização <i>in situ</i>	80
5.2.2. Propriedades térmicas e mecânicas	93
6. CONCLUSÕES	100
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	102
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema da aplicação de nanotecnologia a polímeros. [4].....	21
Figura 3.1. Formas das nanopartículas: (A) Esféricas (B) Bastões (C) Lamelares. [33]	29
Figura 3.2. Esquema da polimerização in situ do propeno. [8]	31
Figura 3.3. Ilustração esquemática de distribuição e dispersão. (a) dispersão pobre e boa distribuição. (b) pobre distribuição e pobre dispersão. (c) distribuição pobre e boa dispersão. (d) boa distribuição e boa dispersão.	31
Figura 3.4. Morfologia dos nanocompósitos. [44]	32
Figura 3.5. Esquema do mecanismo de dispersão das nanocargas.....	33
Figura 3.6. Esquema de permeabilidade a gases devido à difusão entre as partículas. [49].....	34
Figura 3.7. (a) Grafite natural. (b) Minério de grafite. [61].....	36
Figura 3.8. Representação esquemática da estrutura da grafita.	37
Figura 3.9. Esquema dos tipos de grafite após os tratamentos. [63].....	38
Figura 3.10 . Representação esquemática dos “stages” 1, 2, e 3, em que (-) representa a	40
Figura 3.11. Ilustração esquemática da estrutura química do grafite expandido. [78]41	
Figura 3.12. Esquema de polimerização do polipropileno.....	42
Figura 3.13. Estruturas do polipropileno: (a) isotático, (b) sindiotático, (c) atático....	44
Figura 3.14. Esquema da estrutura básica dos complexos metallocênicos. [98].....	48
Figura 3.15. Catalisadores metallocênicos utilizados neste trabalho. (a) Ciclopentadienila, (b) Indenil.....	48
Figura 3.16. Estrutura de metallocenos dotados de diferentes ligantes: (A) Cp, (B) Ind e (C) Flu. [96]	49

Figura 3.17. Algumas propostas para a estrutura MAO. [105].....	51
Figura 4.1. Organograma de obtenção dos nanocompósitos poliméricos deste trabalho.	54
Figura 4.2. Processo de intercalação do grafite natural em flocos. (a) Intercalação com os ácidos, (b) Lavagem do grafite intercalado até neutralização do pH, (c) Secagem do grafite, após lavagem.	55
Figura 4.3. Expansão do grafite intercalado (a) Grafite intercalado, (b) Grafite expandido.....	56
Figura 4.4. Processo de preparação das nanolâminas de grafite. (a) Aparelho de Ultrasson. (b) Filtragem utilizando um funil sinterizado. (c) Secagem das nanolâminas de grafite.....	57
Figura 4.5. Nanolâminas de grafite sendo tratadas com MAO.....	57
Figura 4.6. Esquema do sistema de reação de polimerização. [111].....	58
Figura 4.7. Catalisador com o tolueno sob agitação.	60
Figura 4.8. Preparação dos corpos de prova. (a) pastilhador; (b) pastilhas utilizadas na análise das propriedades mecânicas.	62
Figura 4.9. Princípio da difração de raios X.	67
Figura 4.10. Determinação do peso específico. (a) Picnômetro com álcool etílico em banho maria; (c) Picnômetro com amostra; (c) Picnômetro com a amostra e o fluído em banho maria.	71
Figura 5.1. Esquema da modificação da estrutura da grafite após os tratamentos. .	72
Figura 5.2. Micrografia da grafite natural em flocos: (A) com ampliação de 55X, (B) com ampliação de 200X.....	73
Figura 5.3. Micrografia do grafite intercalado com ampliação de 200X.	74
Figura 5.4. Micrografia do grafite expandido com ampliação de 200X.	74
Figura 5.5. Micrografias de MET das nanolâminas de grafite. (a) Distribuição uniforme das camadas de grafeno. (b) Camadas de grafeno em alta resolução.....	75
Figura 5.6. – Histograma da distância entre as camadas de grafeno das nanolâminas de grafite.....	76

- Figura 5.7 DRX – (a) Grafite Natural em Flocos (b) Grafite intercalado (c) Grafite expandido (d) Nanolâminas de grafite. 78
- Figura 5.8 DRX: Grafite Natural em Flocos ($2\theta = 26,55^\circ$) e Nanolâminas de Grafite ($2\theta = 26,45^\circ$). 78
- Figura 5.9. Espectro RAMAN do Grafite Natural em Flocos e das Nanolâminas de Grafite. 80
- Figura 5.10. Polipropileno obtido após polimerização com catalisador $C_{20}H_{16}Cl_2Zr$. (a) na forma líquida, após 30 minutos de reação; (b) na forma sólida, após secagem. 81
- Figura 5.11. Espectro de RMN. (a) PP puro, (b) PP/0,6%NG. 84
- Figura 5.12. Região da metila, picos atribuídos a distribuição da taticidade do PP. . 85
- Figura 5.13. Espectro de RAMAN do Polipropileno puro. 86
- Figura 5.14. Espectro de RAMAN. (a) PP/0,6%NG (b) PP/1,0%NG. 86
- Figura 5.15. – Espectro RAMAN. (a) PP/4,2%NG (b) PP/4,8%NG (c) PP/6,0%NG. 87
- Figura 5.16. Espectro de difração de raios-x do Polipropileno puro. 88
- Figura 5.17. Espectro de difração de raios X. (a) PP/0,6%GN (b) PP/1,0%GN (c) PP/4,2%GN (d) PP/4,8%GN (e) PP/6,0%GN. 89
- Figura 5.18. Imagens de MET das NG e dos nanocompósitos PP/NG. (a) Nanolâminas de grafite com ampliação de 10 nm ; (b) PP/1,0%NG com ampliação de 100 nm; (c) PP/6%NG com ampliação de 50 nm; (d) PP/6,0%NG com ampliação de 20 nm. 91
- Figura 5.19. Micrografia de MEV da superfície de fratura, com ampliação de 1000x. (a) Polipropileno puro, (b) PP/0,6%GN, (c) PP/1,0%GN, (d) PP/4,2%GN, (e) PP/4,8%GN, (g) PP/6,0%GN. 92
- Figura 5.20. Estabilidade Térmica do polipropileno e dos nanocompósitos. 94
- Figura 5.21. Gráfico das propriedades mecânicas do PP e dos nanocompósitos. 95
- Figura 5.22. Gráfico das propriedades mecânicas e cristalinidade. (a) Dureza com relação à cristalinidade. (b) Módulo de elasticidade com relação à cristalinidade. 96

Figura 5.23. Gráfico das propriedades mecânicas e teor de vazios. (a) Dureza com relação ao teor de vazios. (b) Módulo de elasticidade com relação ao teor de vazios. 98

Figura 5.24. Imagens de MEV com ampliação de 1000x. (a) Polipropileno puro, (b) PP/0,6%GN, (c) PP/1%GN, (d) PP/4,2%GN, (e) PP/4,8%GN, (f) PP/6%GN. 99

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Empresas, localização e quantidade da produção anual de Polipropileno. [82]	43
Tabela 4.1. Solventes e reagentes utilizados.....	53
Tabela 5.1. Parâmetros do grafite natural em flocos e das nanolâminas de grafite dos dados de DRX.	79
Tabela 5.2. Quantidade de grafite nos nanocompósitos e atividade catalítica.	82
Tabela 5.3. Resultado da análise térmica do polipropileno e dos nanocompósitos obtidos por DSC.....	83
Tabela 5.4. Parâmetros dos nanocompósitos dos dados de DRX.....	89
Tabela 5.5: Temperatura máxima de degradação.	93
Tabela 5.6. Resultados das propriedades mecânicas obtidas pela técnica de IHT das amostras de PP e dos nanocompósitos PP/NG.....	94
Tabela 5.7. Densidade do PP, NG e dos nanocompósitos.....	97
Tabela 5.8. Resultados do teor de vazios dos nanocompósitos.	97

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.2. Vantagens e aplicações do polipropileno.....	45
Quadro 3.3. Comparação entre os sistemas catalíticos Ziegler-Natta e metalocênicos. [102]	50

LISTA DE SÍMBOLOS

AFM	Microscopia de Força Atômica
Δh_f^a	Calor de fusão da amostra
ΔH_f^{100}	Calor de fusão do polipropileno 100% cristalino
C	Cristalinidade
Cp	Ciclopentadienila
CETL	Coeficiente de expansão térmica linear
d	Distância interplanar
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E	Módulo de elasticidade
Flu	Fluorenila
GE	Grafite expandido
GI	Grafite intercalado
GIC	Graphite Intercalated Compound
GNF	Grafite Natural em Flocos
H	Dureza
HDPE	Polietilenos de alta densidade
IHT	Testes instrumentados de dureza
Ind	Indenil
MAO	Metilaluminoxano
MDPE	Polietilenos de média densidade
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NG	Nanolâminas de grafite
P.A	Para Análise
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Tc	Temperatura de cristalização
TGA	Termo-gravimétrica
Tm	Temperaturas de fusão
TMA	Trimetilalumínio

Xc Percentual de cristalinidade
ZN Ziegler-Natta

RESUMO

STIEVEN MONTAGNA, Larissa. **Síntese de nanocompósitos de polipropileno/grafite obtidos por meio da polimerização *in situ***. Porto Alegre. 2010. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O trabalho de pesquisa está relacionado com a síntese de nanocompósitos de polipropileno contendo como nanocarga inorgânica o grafite. As lâminas de grafite em dimensões nanométricas foram obtidas por meio da esfoliação química, tratamento térmico e com banho de ultrassom, e foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX), no qual mostraram que esses tratamentos preservam as lâminas de grafite. A síntese dos nanocompósitos foi realizada por meio da polimerização *in situ*, utilizando o catalisador metalocênico Indenil e com diferentes quantidades de nanolâminas de grafite. Os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por MEV, TEM, DRX, espectroscopia RAMAN, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), análise termogravimétrica (TGA), a por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), e as propriedades mecânicas por testes instrumentados de dureza (IHT). As imagens de MET mostraram uma boa distribuição e dispersão das nanolâminas na matriz polimérica. As micrografias de MEV indicaram a modificação da morfologia dos nanocompósitos. Os resultados indicaram que as nanolâminas de grafite influenciaram na temperatura de degradação dos nanocompósitos, mas sem uma tendência definida, e indicaram uma baixa cristalinidade, isotaticidade e baixo ponto de fusão, devido ao tipo de catalisador utilizado. As propriedades mecânicas apresentaram baixa resistência devido ao tipo de prensagem utilizado na preparação das amostras, e a formação de vazios que influenciaram negativamente nas propriedades.

Palavras-Chaves: nanocompósitos – polipropileno – grafite – polimerização *in situ*

ABSTRACT

STIEVEN MONTAGNA, Larissa. **Synthesis of nanocomposites of polypropylene/graphite obtained by *in situ* polymerization.** Porto Alegre. 2010. Master Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The research work is related with the synthesis of nanocomposites of polypropylene containing graphite as inorganic load. The sheets of graphene in nanometer dimensions were obtained by means of the chemical exfoliation and thermal and ultrasound treatment, also was characterized by Scanning electron microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy. The analysis showed that the employed chemical and thermal treatments preserve the graphite sheets structure. The synthesis of the nanocomposites was carried through by means of the *in situ* polymerization using the indenyl metallocene catalysts and with different amounts of graphite nanosheets. The synthesized nanocomposites were characterized by SEM, TEM, XRD, Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), thermogravimetric analysis (TGA), the distribution of crystallinity for Differential Scanning Calorimetry (DSC), and the mechanical properties for instruments hardness test (IHT). TEM micrographics showed a good interaction and distribution of graphite nanosheets in polymer matrix. SEM micrographs indicated the modification of the morphology of the nanocomposites. The results indicated that the graphite nanosheets influenced in the degradation temperature of the nanocomposites, but without a definite trend, and they indicated low crystallinity, isotacticity and low melt point, due to the type of catalyzer used. The mechanical properties presented low resistance due to the type of pressed used in the sample preparation, and the formation of void that influenced negatively on the properties.

Key-words: nanocomposites – polypropylene – graphite – polymerization *in situ*

1. INTRODUÇÃO

O campo de aplicação dos polímeros tem sido ampliado nos últimos anos, ocupando espaços antes pertencentes aos outros materiais como às cerâmicas e os metais. Estas novas aplicações requerem, necessariamente, novas propriedades que muitas vezes o polímero puro não possui. Uma das formas de modificar as propriedades dos polímeros é por meio da incorporação de cargas inorgânicas, neste caso, o material é denominado de compósito polimérico [1].

Os nanocompósitos poliméricos apresentam um grande destaque no meio acadêmico e industrial em função da aplicação da nanotecnologia na criação de novos materiais multifuncionais com excelentes propriedades [2]. Esses materiais, por possuírem um de seus componentes em escala nanométrica, apresentam características diferenciadas com relação ao desempenho em comparação aos materiais poliméricos, além do mais o uso da nanotecnologia agrega valor ao produto, característica buscada pela indústria para polímero do tipo commodity como o polipropileno (Figura 2.1.) [3]. Sendo assim, a nanotecnologia tem atraído o interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem dar ao desenvolvimento tecnológico e econômico [1].

Neste trabalho foi utilizado nanolâminas de grafite, pois é um material naturalmente abundante e, portanto tem sido utilizado como carga inorgânica para produzir nanocompósitos poliméricos para várias aplicações, de interesse científico e tecnológico. A combinação da matriz polimérica e das nanolâminas de grafite possibilita que as propriedades possam ser moldadas de acordo com a aplicação

desejada pela alteração da matriz polimérica e da quantidade de nanolâminas de grafite, permitindo sua aplicação em diversas áreas [3].

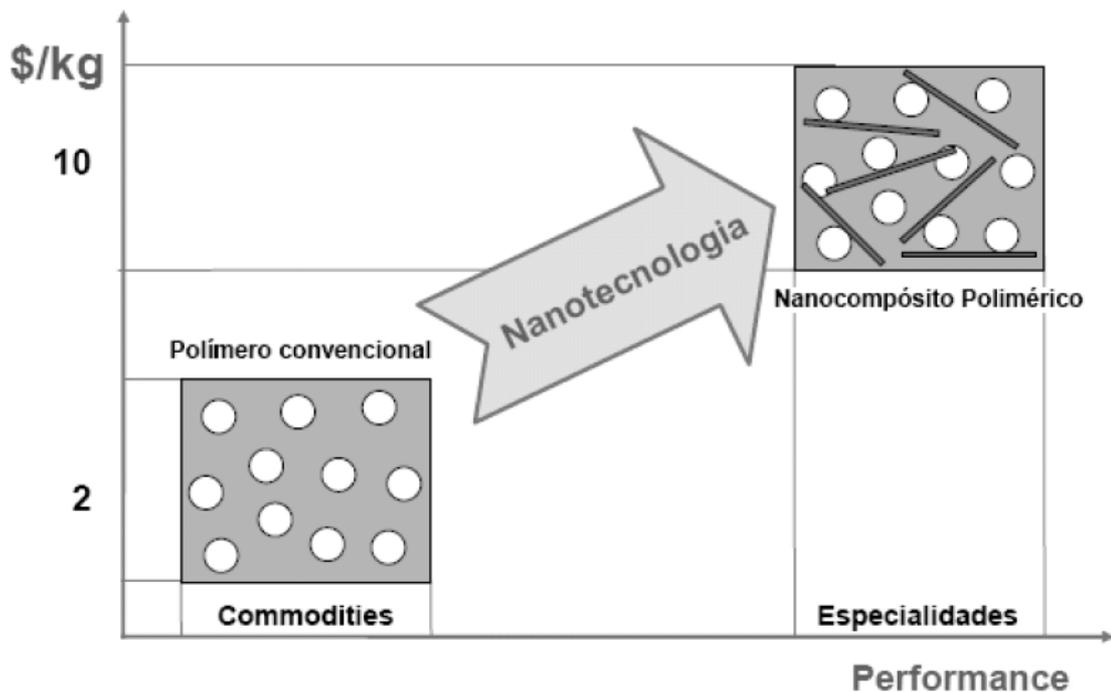


Figura 2.1. Esquema da aplicação de nanotecnologia a polímeros. [4]

O interesse na escolha do polipropileno (PP) como matriz polimérica está associada à versatilidade desse polímero (baixa densidade, fácil processamento, ampla gama de aplicações e baixo custo) e por ser um dos mais utilizados mundialmente, que aliada ao uso da nanotecnologia, pode alcançar características como elevada condutividade elétrica, boa estabilidade térmica, maior rigidez, boa resistência química e resistência ao impacto (exceto em baixas temperaturas) [2, 5, 6].

Na literatura encontram-se trabalhos com polianilina, polietileno e polimetilmetacrilato como matriz polimérica e as nanolâminas de grafite como nanocarga, mas um número limitado de trabalhos relacionados com a síntese de nanocompósitos de polipropileno/grafite por meio do processo de polimerização *in*

situ, devido à dificuldade de dispersão da nanocarga. Neste trabalho a utilização do ultrasson foi uma opção para a melhor esfoliação/dispersão do grafite [7].

Uma das vantagens da polimerização *in situ*, em comparação com “melt or solution mixing” é que ela permite um contato muito mais próximo entre as nanolâminas e o polímero, uma vez que o polímero será produzido diretamente na superfície da nanolâmina. Além do mais o uso de catalisadores de sítio único, como por exemplo, os metallocênicos, utilizados na síntese desses nanocompósitos, têm a vantagem de apresentarem um excelente controle da microestrutura da poliolefina [8, 9, 10].

Assim, o presente trabalho apresenta os resultados referentes ao desenvolvimento de uma metodologia que permita a síntese de nanocompósitos de polipropileno e grafite por meio da polimerização *in situ* utilizando sistemas catalíticos baseados em complexos metallocênicos.

2. OBJETIVOS

A proposta deste trabalho é sintetizar e caracterizar nanocompósitos de polipropileno e grafite por meio da polimerização *in situ* utilizando catalisadores metallocênicos.

2.1. Objetivos Específicos

Entre os objetivos específicos deste trabalho, podemos citar os de maior relevância:

- Promover a intercalação e esfoliação do grafite para a obtenção de nanolâminas;
- Promover a polimerização *in situ* do propeno na presença das nanolâminas de grafite usando catalisadores metallocênicos, dicloro de bis(ciclopentadienil)zircônio(IV) (Cp_2ZrCl_2) e dicloro(rac-etilenobis(indenil))zircônio(IV) ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Zr}$), em diferentes condições experimentais;
- Caracterizar os nanocompósitos com relação às propriedades morfológicas, físicas, térmicas e mecânicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo traz um pequeno histórico sobre os tipos de catalisadores e visa estabelecer um embasamento teórico sobre nanocompósitos em geral, grafite e nanocompósitos de polipropileno/grafite e suas propriedades.

3.1. Nanotecnologia

A nanotecnologia é um conjunto de técnicas usadas para manipular a matéria na escala de átomos, onde “Nano” é uma medida, e não um objeto. Os materiais em escala nanométrica podem apresentar novos comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas que geralmente apresentam na escala macroscópica [1,11,12].

O domínio da nanotecnologia encontra-se compreendido entre 0,1 e 100 nm, desde dimensões atômicas até aproximadamente o comprimento de onda da luz visível. Apesar de a ciência dos átomos e moléculas simples, de um lado, e a ciência da matéria, desde o micro até a macroestrutura, do outro, já estarem bem estabelecidas e fundamentadas, a nanotecnologia ainda se encontra na sua fase inicial, pois ainda há muito a ser compreendido sobre o comportamento dos materiais de nanoescala. Atualmente, apenas dispositivos e estruturas simples podem ser criados de maneira controlada e reprodutiva [1, 13].

A nanotecnologia é uma área de pesquisa e desenvolvimento muito ampla e interdisciplinar uma vez que se baseia nos mais diversificados tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais), estruturados em escala nanométrica – nanoestruturados – de modo a formar blocos de construção (*building blocks*) como *clusters*, nanopartículas, nanotubos e nanofibras, que por sua vez são formados a partir de átomos ou moléculas. Desta

forma, a síntese controlada desses blocos de construção e seu subsequente arranjo para formar materiais e/ou dispositivos nanoestruturados constituem os objetivos centrais da nanotecnologia [1].

A síntese e o controle dos materiais em escala nanométrica antecipam a fabricação e o controle da estrutura da matéria num nível molecular e representa o início de uma nova e revolucionária era, onde se pode ter acesso a novas propriedades e comportamento de materiais e de dispositivos de modo nunca visto. Por exemplo, metais nanoestruturados são mais dúcteis que os metais convencionais, podendo ser usados nos mais variados tipos de aplicações, principalmente, na soldagem a frio. O carbono na forma de grafite (como o do lápis) é macio e maleável, em nanoescala pode ser mais resistente do que o aço e seis vezes mais leve. O óxido de zinco é normalmente branco e opaco, em nanoescala ele se torna transparente [1,11].

A habilidade de medir, manipular e organizar a matéria em nanoescala por exemplo, nanotubos de carbono, moléculas baseadas na estrutura do DNA, pontos quânticos e dispositivos moleculares, e os novos fenômenos apresentados pelos materiais nanoestruturados (como aqueles causados pelo confinamento de tamanho e computação quântica) são descobertas científicas importantes que começam a apontar para os possíveis avanços que serão alcançados pela ciência num futuro próximo [1].

3.1.1. Histórico dos nanocompósitos

Desde a mais remota antiguidade, o homem já se preocupava em entender o comportamento da matéria que constitui os corpos por meio de especulações filosóficas. Aristóteles acreditava que a matéria poderia ser dividida indefinidamente sem qualquer limite, entretanto Leucipo (440 a.C.), outro filósofo grego, foi o primeiro homem a propor que a matéria era constituída por pequenas unidades indivisíveis que seu discípulo Demócrito chamou de átomo (a palavra átomo, em grego, significa 'indivisível') [14, 15].

Com o passar dos séculos, a concepção a respeito da constituição da matéria

foi mudando, à medida que novos métodos e equipamentos de investigação científica foram sendo aperfeiçoados e incorporados à ciência. [16,17]. Não obstante a preocupação da ciência em estudar os elementos constitucionais da matéria, para, a partir desses elementos, compreender e controlar seu comportamento macroscópico, e de grande parte do conhecimento científico atual ser proveniente do conhecimento que vem se acumulando ao longo dos séculos, a manipulação de átomos e/ou moléculas individuais em escala nanométrica – a nanomanipulação – é uma idéia relativamente recente que só ganhou maior consistência a partir de uma palestra proferida na American Physical Society, em 29 de dezembro de 1959, por Richard Feynman, um dos mais renomeados cientistas do século XX e ganhador de dois prêmios Nobel [18,19, 20, 21].

A palavra usada para denominar uma ciência em nanoescala sugerida por Feynman, ou mais precisamente, o termo nanotecnologia, surgiu apenas em 1974, quando um pesquisador da Universidade de Tóquio, Norio Taniguchi, fez a distinção, entre engenharia em escala micrométrica (no início da década de 1970, a microeletrônica moderna estava começando a dar seus primeiros passos em larga escala) e o novo campo da engenharia, em escala submicrométrica, que estava começando a emergir [22,23].

Atualmente, muitos materiais ou fenômenos em nanoescala têm sido estudados por “nanocientistas” do mundo inteiro com o objetivo de compreender melhor os fundamentos e as leis da nanotecnologia [24,25]. Alguns dos acontecimentos históricos mais importantes na era da nanotecnologia estão ilustrados cronologicamente no Quadro 3.1.

Quadro 3.1. Cronologia de alguns dos fatos mais importantes na história da nanotecnologia. [1]

Ano	Fato importante na nanotecnologia
1959	Richard Feynman proferiu a palestra <i>There's plenty of room at the bottom</i> (“Há bastante espaço vazio lá embaixo”) para a American Physical Society, no Instituto de Tecnologia da Califórnia (EUA). No seu discurso ele propôs que era possível a manipulação átomo por átomo. Infelizmente nas duas décadas seguintes, as idéias de Feynman ainda não haviam sido concretizadas.
1974	O pesquisador da Universidade de Tóquio, Norio Taniguchi, atribui o nome

	nanotecnologia ao campo da engenharia em escala submicrométrica.
1981	O microscópio de varredura por tunelamento (STM) foi inventado pelos pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e Henrich Röhrer.
1981	Primeiro artigo científico publicado sobre nanotecnologia por K. Eric Drexler, pesquisador do Instituto de Tecnologia de Massachusetts –MIT.
1986	O Instituto Foresight é estabelecido para auxiliar no desenvolvimento e promoção da nanotecnologia, promovendo muitas conferências sobre nanotecnologia. Publicação do livro <i>The engines of creation</i> por K. Eric Drexler, com teorias que ainda continuam revolucionando a nanotecnologia. Richard Smalley, da Universidade de Rice, descobre os <i>buckminster</i> fulerenos ou <i>buckyballs</i> . Invenção do microscópio de força atômica (AFM), também pelos pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e Henrich Röhrer.
1996	Richard Smalley desenvolve um método de produção de nanotubos de diâmetros uniformes.
1997	A primeira empresa em nanotecnologia é criada – a Zyvex.
1997	Primeiro dispositivo nanomecânico baseado na estrutura da molécula de DNA é criado por Ned Seeman.
1999	Os cientistas Mark Reed e James M. Tour criam um interruptor (chave) do “computador molecular” usando uma única molécula.
2000	Pesquisadores da Universidade de Rice desenvolveram métodos de transformação de nanotubos de carbono em estruturas rígidas multicomponentes.
2001	Pesquisadores da IBM desenvolvem métodos para o crescimento de nanotubos.

3.1.2. Definição de Nanotecnologia

O prefixo nano é derivado da palavra grega <ἄνος <nános> que significa “anão”. Na acepção moderna desta palavra, nano é um termo técnico usado em qualquer unidade de medida, significando um bilionésimo dessa unidade, por exemplo, um nanômetro equivale a um bilionésimo de um metro (1nm = 1/1.000.000.000 m) ou aproximadamente a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos, empilhados de maneira a formar uma linha [21, 22].

A nanotecnologia diz respeito a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos significativamente novos e modificados devido à sua escala nanométrica. O objetivo é explorar estas propriedades por meio do controle de estruturas e dispositivos em

níveis atômico, molecular e supramolecular e aprender a fabricar e usar esses dispositivos de maneira eficiente. Manter a estabilidade de interfaces e a integração dessas nanoestruturas em escalas micrométrica é a chave para o progresso da nanotecnologia [21, 26].

Uma vez que seja possível o controle das características de tamanho, será também possível melhorar as propriedades dos materiais e as funções dos dispositivos, além do que atualmente sabemos fazer ou até mesmo consideramos como factível. A possível redução de maneira controlada das dimensões das estruturas, até alcançar dimensões nanométricas, conduzirá a propriedades únicas como às dos nanotubos de carbono, fios e pontos quânticos, filmes finos, estruturas baseadas nas moléculas de DNA, emissores de laser, entre outros. Essas novas formas de materiais e de dispositivos serão precursores de uma idade revolucionária para a ciência e tecnologia, com tanto que possamos descobrir e utilizar completamente as características marcantes desses materiais [21,27].

3.2. Nanocompósitos poliméricos

Os compósitos são basicamente um material em cuja composição entra dois ou mais tipos de materiais diferentes, ou seja, constitui uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao reforço (componente estrutural), e o outro, contínuo, é o meio de transferência dessa carga (componente matricial). Esses componentes se descaracterizam completamente; apesar disso, atuam concertadamente, e as propriedades do conjunto são superiores às de cada componente individual. A interface entre eles tem influência dominante sobre as suas características [28].

Os compósitos podem ser: metais e polímeros, metais e cerâmicas ou polímeros e cerâmicas. Os materiais que podem compor um material compósito podem ser classificados em dois tipos: matriz e reforço. O material matriz é o que confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os materiais de reforços e mantendo-os em suas posições relativas. Os

materiais reforços são os que realçam propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material compósito como um todo [29].

Nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais híbridos compostos de uma matriz polimérica orgânica na qual contém quantidades relativamente pequenas (tipicamente $< 5\%$) de nanopartículas inorgânicas dispersas [30,31]. Diferentes tipos de cargas em dimensões nanométricas têm sido utilizadas para preparar nanocompósitos sendo: argila, sílica, nanotubos de carbono, grafite entre outras [31, 32].

3.2.1. Tipos de cargas nanométricas

As nanocargas podem possuir diferentes tamanhos e formas. As formas devem ter uma, duas ou três dimensões na escala nanométrica (Figura 3.1.) .

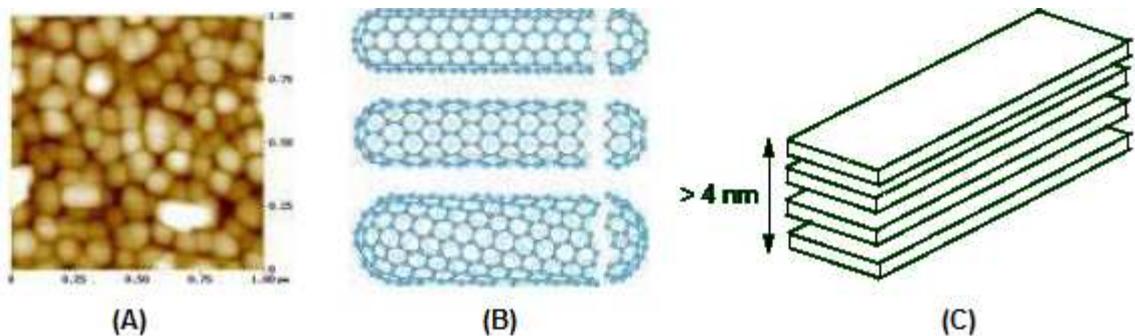


Figura 3.1. Formas das nanopartículas: (A) Esféricas (B) Bastões (C) Lamelares. [33]

As esferas - como a sílica e os clusters - possuem as três dimensões nanométricas com um diâmetro $< 100\text{nm}$, sendo isodimensionais. As fibras - como os nanotubos de carbono e as nanofibras de celulose - possuem duas dimensões em nanômetros (espessura e largura) e razão de aspecto de até 10^6 . As nanocargas em forma de lamelas ou folhas - como o grafite e as argilas - possuem apenas uma dimensão na escala nanométrica com espessura na ordem de 1nm [34].

3.2.2. Obtenção dos nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos de matriz polimérica podem ser obtidos por meio de três principais rotas: solução, polimerização *in situ* e intercalação no fundido [35 - 39].

- Método por solução: o polímero é dissolvido em um solvente e a nanocarga é adicionada a esta solução. No caso de nanocargas lamelares, se o solvente for compatível, a fraca interação que une as nanofolhas umas às outras é rompida e estas são facilmente dispersas. O solvente é evaporado e as lamelas são rearranjadas, resultando geralmente em um nanocompósito intercalado.
- Método da polimerização *in situ*: a nanocarga pode ser dispersa (e inchada no caso de lamelas) em uma solução do monômero e posteriormente a formação do polímero ocorre entre as lamelas pela adição de um iniciador, ou seja, o crescimento da cadeia polimérica ocorre na presença das nanopartículas (Figura 3.2.). Também a polimerização pode se dar através da inserção do catalisador entre as lamelas da nanocarga que, após a adição do monômero, inicia a polimerização.
- Método da intercalação no fundido: a nanocarga é misturada ao termoplástico fundido, utilizando um reômetro de torque ou extrusora. Geralmente é obtido um nanocompósito intercalado ou ainda esfoliado se houver grande compatibilidade polímero/nanocarga, e se as condições de processamento forem adequadas.

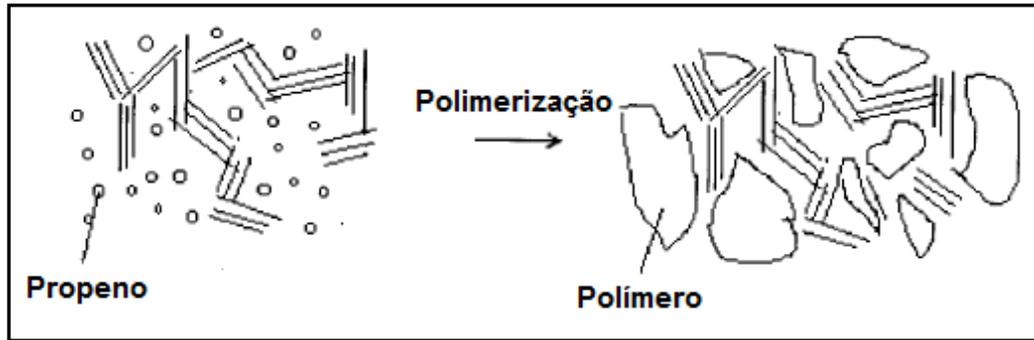


Figura 3.2. Esquema da polimerização in situ do propeno. [8]

Na obtenção de nanocompósitos com propriedades ótimas, as nanocargas devem estar bem dispersas e distribuídas na matriz polimérica, pois a distribuição está associada com a homogeneidade da amostra enquanto que a dispersão descreve a aglomeração. A característica inicialmente desejada é a dispersão da nanocarga na matriz, visto que, a má distribuição da nanocarga na matriz pode atuar como concentrador de tensões, podendo até agir negativamente nas propriedades do material. Se a dispersão não for apropriada, o contato entre a grande área superficial das nanocargas e a matriz é comprometida, e os agregados de nanocargas podem atuar como defeitos no material. A Figura 3.3. mostra a representação esquemática da distribuição e dispersão da nanocarga na matriz polimérica [40 - 42].

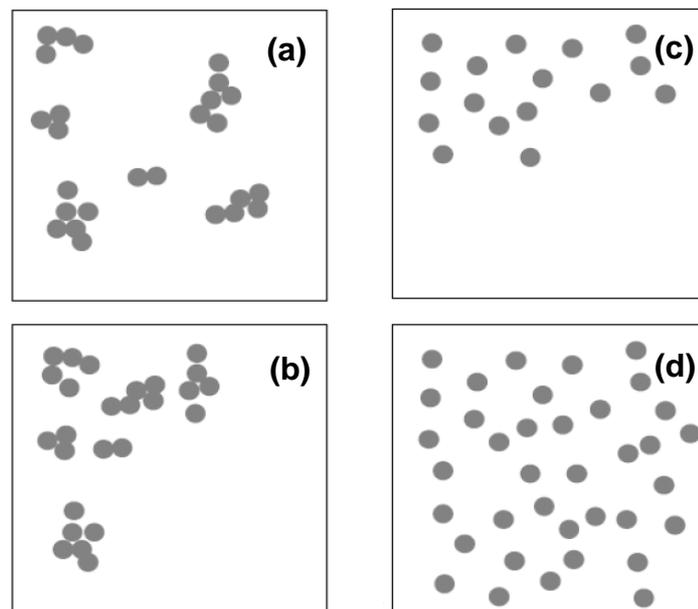


Figura 3.3. Ilustração esquemática de distribuição e dispersão. (a) dispersão pobre e boa distribuição. (b) pobre distribuição e pobre dispersão. (c) distribuição pobre e boa dispersão. (d) boa distribuição e boa dispersão.

3.2.3. Morfologia dos nanocompósitos

Em um nanocompósito, principalmente os que contêm nanocargas lamelares, três tipos principais de morfologia de dispersão podem existir (Figura 3.4.) [9, 36,43, 44].

- Microcompósitos: as partículas do nanoreforço encontram-se aglomeradas, com separação entre as fases. Isto ocorre quando há incompatibilidade entre a matriz e o nanoreforço. As propriedades deste material serão semelhantes às de um compósito convencional;
- Intercalada: estrutura bem ordenada na qual as cadeias poliméricas entram no espaço entre as lamelas sem separá-las;
- Esfoliada ou delaminada: no caso de lamelas, encontram-se separadas o suficiente para que não haja interação entre elas e, portanto, desordenando a estrutura multi-camadas. Esta estrutura é a desejada para os nanocompósitos, pois apresenta o contato de todas as partículas da nanocarga de grande área superficial como o polímero resultando no aproveitamento máximo das propriedades que o nanoreforço pode conferir ao material.

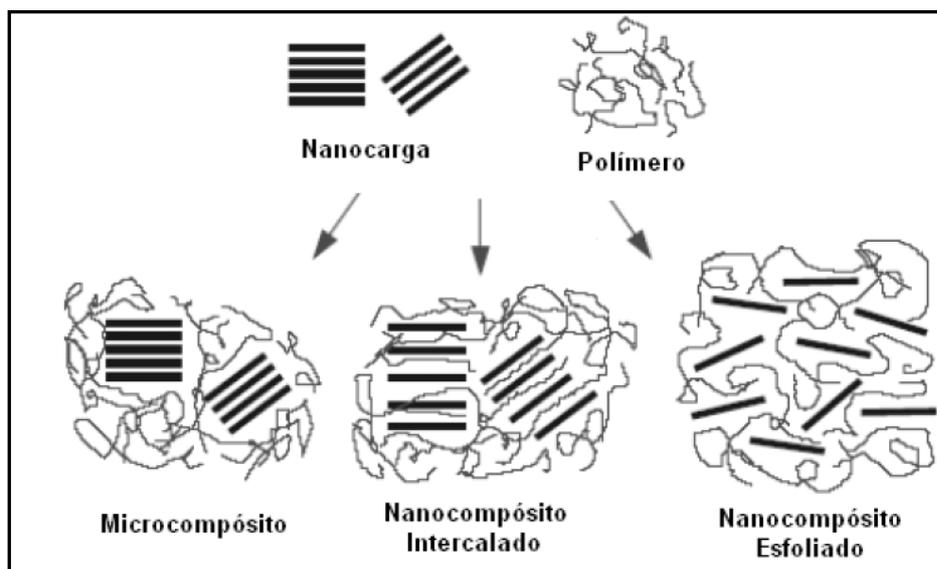


Figura 3.4. Morfologia dos nanocompósitos. [44]

Em um nanocompósito, as três morfologias citadas anteriormente podem ser encontradas em um mesmo sistema. A separação das lamelas, no caso de nanocargas lamelares, depende da força de interação favorável entre o polímero e o nanoreforço e posterior diminuição da energia do sistema.

O mecanismo de esfoliação pode ser descrito em dois estágios, conforme pode ser visto na Figura 3.5. Inicialmente o polímero entra nas galerias das lamelas através do transporte do polímero puro para dentro dos espaços interlamelares. Este mecanismo envolve a capacidade de difusão das cadeias para dentro das galerias, e está relacionado com a afinidade física ou química dos componentes. Posteriormente, os tactóides de lamelas são esfoliados através de cisalhamento e escorregamento das lamelas com o aumento do contato das folhas com o polímero [40] no caso de não ocorrer a difusão do polímero nas lamelas da nanocarga (fraca interação entre ambos) ocorrerá somente a quebra dos agregados de tactóides em fragmentos menores, mas ainda ordenados.

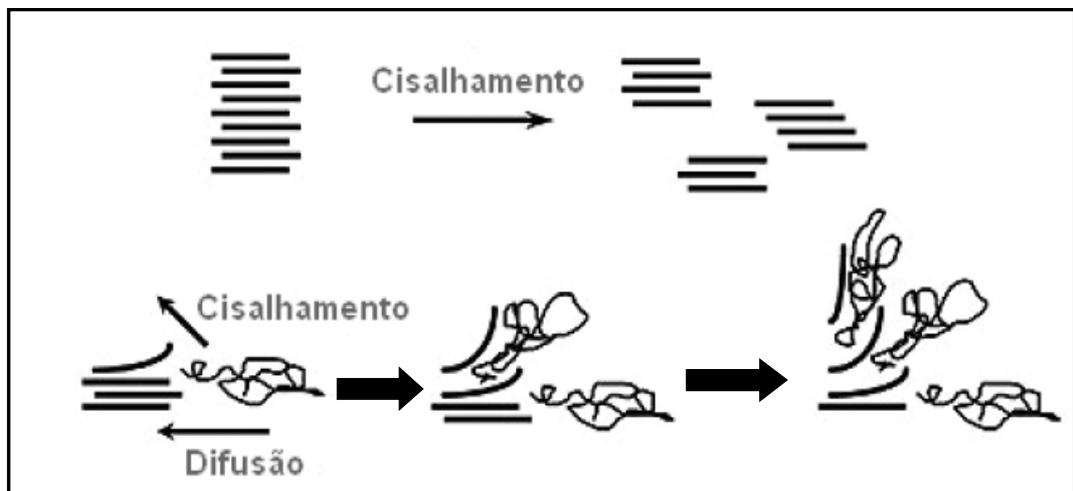


Figura 3.5. Esquema do mecanismo de dispersão das nanocargas.

Figura modificada de [45].

Este mecanismo de esfoliação descrito somente será alcançado se a interação do polímero e a nanocarga for favorável. Para que o processo ocorra, o sistema deve possuir uma energia livre total negativa através da entropia e entalpia balanceadas ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). O fator entrópico diminui com o confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas de lamelas, levando a uma menor contribuição para o valor negativo de energia livre. Assim, para que a energia livre

seja negativa o fator entálpico deve ser favorável (e, portanto negativo) através da interação entre a nanocarga e a matriz [40, 46,47].

3.2.4. Propriedades dos nanocompósitos

Além dos nanocompósitos apresentarem excelente desempenho nas propriedades mecânicas (como aumento na resistência à tração, módulo de flexão e na temperatura de deflexão térmica – HDT) outras propriedades também apresentam grande ganho com o uso de nanocargas. Algumas são citadas a seguir: [37, 48].

- Propriedades de barreira: os nanocompósitos apresentam propriedades de barreira devido à dificuldade que impõem à difusão dos gases. Isto ocorre, pois as nanocargas apresentam baixa permeabilidade a gases fazendo com que os gases tenham que percorrer um caminho tortuoso entre as lamelas para que haja difusão (Figura 3.6.). Esta propriedade de barreira será mais eficiente quando melhor dispersa estiver a nanocarga na matriz, ou seja, em uma morfologia esfoliada.

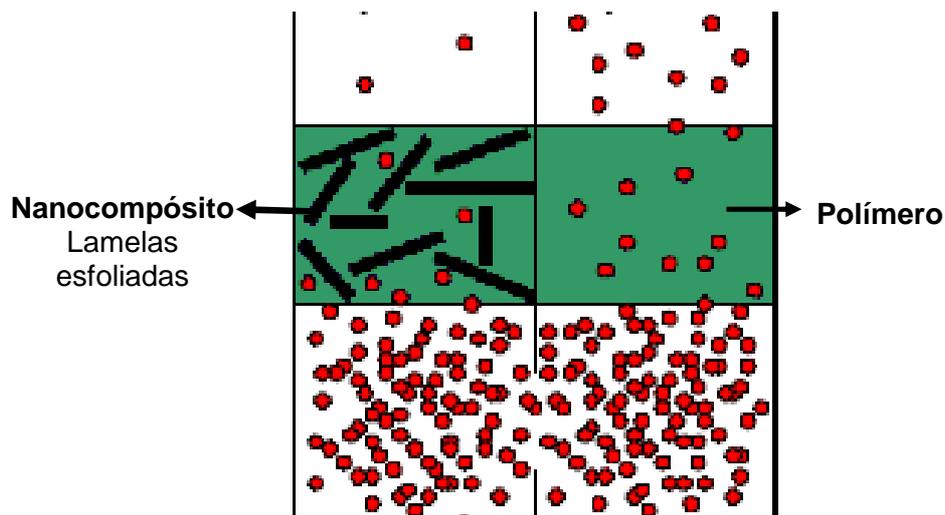


Figura 3.6. Esquema de permeabilidade a gases devido à difusão entre as partículas. [49]

- Coeficiente de expansão térmica linear (CETL): uma maior estabilidade dimensional é alcançada com o uso de nanocargas que apresentam baixo CETL. Isto ocorre, pois as nanocargas ao terem baixa expansão térmica restringem o

movimento do polímero que se encontra em suas adjacências e, portanto resulta em uma menor expansão de todo o material. Este efeito, quando muito pronunciado, pode causar um efeito indesejado uma vez que a restrição da matriz pode causar tensões internas e, posteriormente, a falha prematura do material.

- **Estabilidade térmica:** a estabilidade térmica alcançada pelos nanocompósitos está associada ao efeito de barreira. A dificuldade de difusão do oxigênio no nanocompósito (agente de degradação) auxilia na maior estabilidade térmica destes materiais assim como a restrição da saída dos voláteis formados pela decomposição, resultando em um material que suporta por mais tempo a degradação.
- **Condutividade elétrica:** nanocargas condutoras podem aumentar esta propriedade ao nanocompósito. A condutividade é alcançada quando uma rede tridimensional de nanocargas condutoras é formada dentro do material. Assim, devido ao menor tamanho de partícula das nanocargas, o espaço interpartícula é diminuído com relação aos compósitos convencionais e a condutividade é alcançada a menores teores de nanocarga.

Em diversas áreas de aplicação, os nanocompósitos competem com os compósitos tradicionais. Contudo, algumas propriedades complexas alcançadas pelos nanocompósitos fazem deles únicos. Estes materiais podem ser aplicados na indústria automobilística devido às boas propriedades mecânicas, baixa densidade e retardo à chama; em embalagens devido as propriedades de barreira, anti-estáticas e condutoras e na área médica devido à biocompatibilidade [50, 51].

3.3. Grafite

O grafite é uma forma alotrópica do carbono encontrada naturalmente em rochas ígneas, sedimentares, metamórficas e ainda em alguns meteoritos de ferro-níquel (Figura 3.7.). As concentrações que apresentam condições de aproveitamento econômico são, na maioria das vezes, de origem metamórfica [52 - 54].

O grafite é bastante abundante e de estrutura significativamente estável, além de apresentar excelente condutividade elétrica (10^4 S/cm na temperatura ambiente), este material tem sido amplamente utilizado para produzir nanocompósitos poliméricos, atribuindo ao material final propriedades desejáveis, em especial boa condutividade elétrica e térmica, aceitável resistência à corrosão e elevada resistência mecânica [55 - 58]. Além disso, as nanofolhas de grafite combinam o baixo custo e a estrutura lamelar das argilas com as propriedades térmicas e elétricas superiores dos nanotubos de carbono, podendo ser uma efetiva alternativa para ambos, resultando em excelentes propriedades multifuncionais [39, 59, 60].

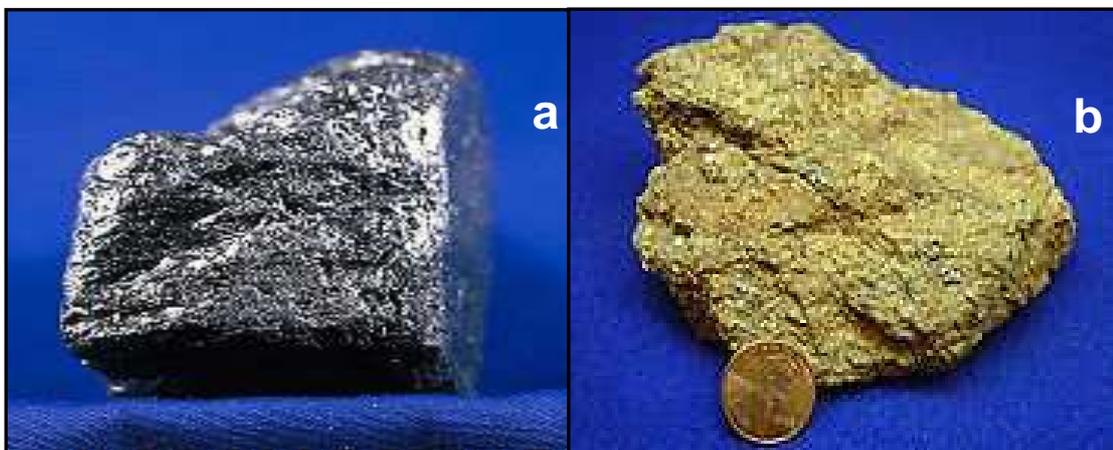


Figura 3.7. (a) Grafite natural. (b) Minério de grafite. [61]

O grafite é um material laminado, formado por milhares de folhas de grafeno, constituído de uma estrutura nas quais átomos de carbono com arranjo hexagonal interagem através de ligações covalentes com outros carbonos no mesmo plano e somente forças de Van der Waals atuam entre as lamelas sucessivas [10].

A ligação entre os carbonos de grafite possuem uma hibridização sp^2 com ligações π deslocalizadas. Essas ligações deslocalizadas no plano conferem ao grafite seu caráter condutor [7, 62].

Na Figura 3.8. pode-se observar a representação esquemática da estrutura dos agregados de lâminas da grafite com uma distância de 7 a 16 Å. E o espaçamento entre as lamelas encontradas no grafite é de aproximadamente 3,35 Å [32].

Desta maneira, o grafite natural, como encontrado na natureza, não pode ser utilizado diretamente como carga, devido à natureza da ligação existente nas camadas do grafite, bem como ao pequeno espaçamento entre elas ($3,35\text{\AA}$). Mas como essas forças são relativamente fracas, uma vasta gama de átomos, moléculas e íons é possível de ser intercalada entre as folhas do grafite [10, 32, 63]. Por esse motivo é difícil preparar nanocompósitos por intercalação direta, sendo necessária a modificação do grafite natural para grafite esfoliado.

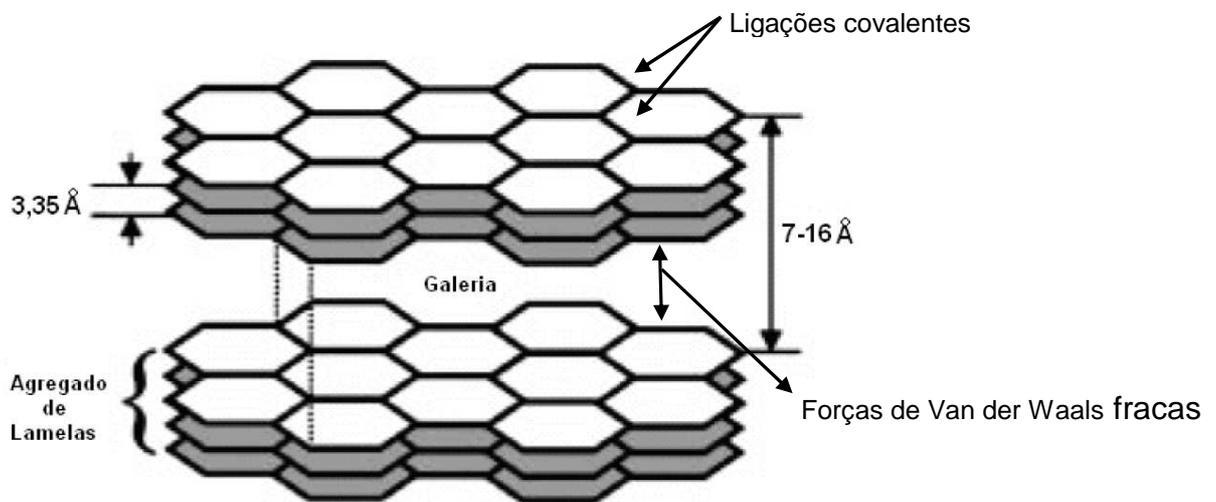


Figura 3.8. Representação esquemática da estrutura da grafita.

Figura modificada de [32].

A separação das lâminas de grafeno, esfoliação, pode ser obtida por meio de tratamento químico e físico, através da intercalação com diversas espécies químicas, como por exemplo, ácido sulfúrico e ácido nítrico [10, 62, 64].

A modificação da estrutura do grafite para uma maior compatibilidade com a matriz polimérica é bastante promissora e tem sido estudada [65]. O grafite modificado quimicamente proporciona uma melhor interação com a matriz e uma maior dispersão. Esta característica resulta em um aumento significativo no módulo e na resistência sob flexão e na diminuição do coeficiente de expansão térmica dos nanocompósitos. A modificação química do grafite, a fim de uma maior interação com a matriz, é uma alternativa bastante interessante na otimização das propriedades dos nanocompósitos. Pois matrizes como o polipropileno, não terá interação favorável com o grafite inerte (grafite natural em flocos), levando a uma dispersão pobre da nanocarga no polímero [7, 66].

O polipropileno como matriz polimérica é pouco estudado pelos grupos de pesquisa, devido à dificuldade de dispersão da nanocarga na matriz, assim novas rotas estão sendo investigadas para melhor dispersão, como por exemplo, o uso do ultrassom para maior esfoliação do grafite, e o uso de agentes compatibilizantes como o polipropileno grafiteado com anidrido maleico ou ainda o reprocessamento do nanocompósito em extrusora [7, 12, 39].

Devido às características multifuncionais dos nanocompósitos de grafite, as aplicações deste material podem se dar em materiais que requeiram boas propriedades mecânicas ou condutividade elétrica/térmica. Assim, os nanocompósitos de grafite podem ser utilizados em *displays* eletroquímico, sensores, baterias, capacitores, protetores eletromagnéticos, dispositivos anti-estáticos (embalagens, tanques de combustível e revestimentos), pinturas eletrostáticas, equipamentos aeroespaciais e placas bipolares de membranas poliméricas eletrolíticas de células a combustível [67 – 69].

3.3.1. Tipos de grafite

O grafite pode apresentar-se em quatro formas: natural, intercalado, expandido e nanométrica (Figura 3.9.) [70,71].

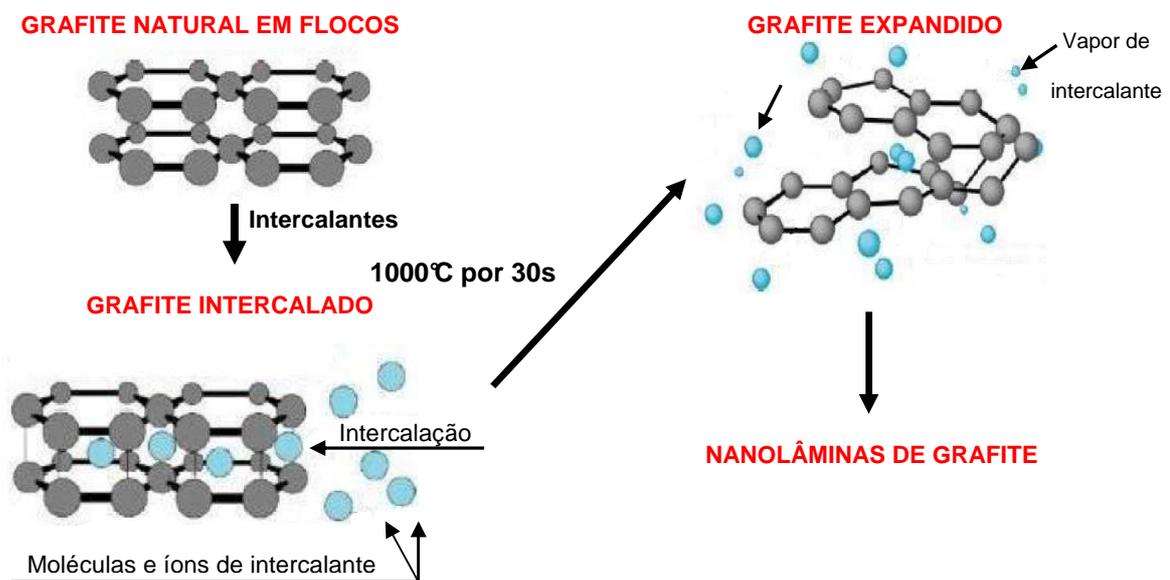


Figura 3.9. Esquema dos tipos de grafite após os tratamentos. [63]

Grafite Natural

O grafite natural é o mineral sem nenhuma modificação química ou física, é a forma extraída da mina. O maior produtor mundial de grafite natural é a China, com cerca de 40% da demanda. Este grafite pode ser dividido em macro-cristalino e micro-cristalino de acordo com o tamanho dos cristais.

O grafite micro-cristalino ou amorfo possui menor pureza e cristalinidade, resultando em menor condutividade e lubrificação. Este grafite é produzido principalmente na China, na Coreia e no México.

O grafite macro-cristalino é subdividido em *flake* e de veio. O grafite de veio é composto por cristais grandes que possuem alta condutividade, lubrificação e pureza. A produção deste grafite ocorre somente em duas minas no Sri-Lanka com poucas reservas, fazendo com que sua aplicação seja em apenas alguns sistemas eletroquímicos. O grafite *flake* ou pó é constituído por cristais grandes extraídos com 5 a 40% de pureza. É produzido na China, no Canadá, no Brasil e na África [10, 59, 63].

Grafite intercalado

O grafite intercalado provem do grafite natural, tendo como diferencial a presença de intercalantes entre suas camadas. Estes intercalantes, que aumentam o espaço interlamelar do grafite, podem ser moléculas ou íons. O grafite intercalado pode ser separado através de algumas técnicas como transporte de fase vapor (metal intercalado é vaporizado para entrar dentre as lamelas), intercalação líquida (grafite submerso em solução líquida ou intercalante), intercalação eletroquímica (usado principalmente para intercalar ácido sulfúrico e nítrico) e co-intercalação (um átomo menor é primeiro intercalado – como H₂ – para posterior entrada de um átomo maior como Na, Cs ou K) [54, 59, 61, 63, 72, 73].

A existência das fracas forças entre as lâminas da grafite é que permite a possibilidade de intercalar certos átomos, moléculas ou íons nos espaços

interplanares dos agregados de grafite. A co-intercalação de monômeros nos GIGs seguida de uma polimerização resultará em compósitos intercalados de polímero/grafite [10, 59].

O GIC (Graphite Intercalated Compound) é composto de camadas de carbono e camadas intercaladas que se estruturam de uma maneira periódica formando um padrão de empilhamento cujo exemplo está representado na Figura 3.10. [59].

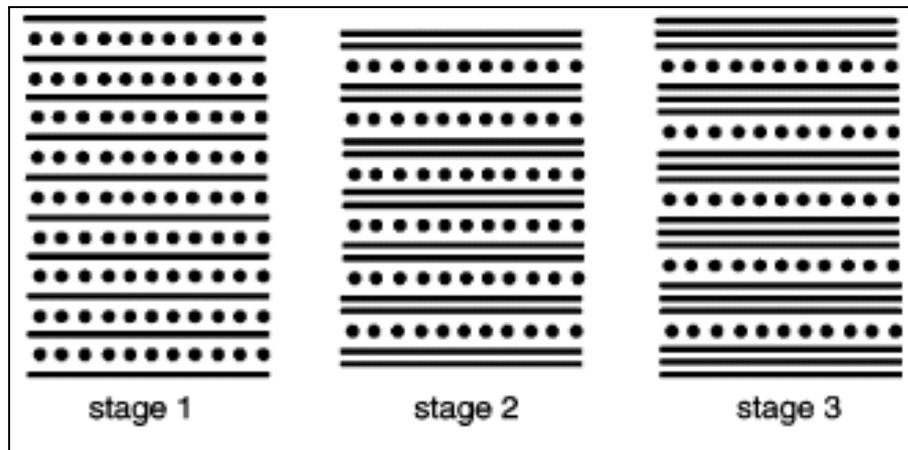


Figura 3.10 . Representação esquemática dos “stages” 1, 2, e 3, em que (-) representa a camada de carbono e (•) representa a camada intercalada. [59]

Grafite expandido

O grafite expandido é o mais utilizado na obtenção dos nanocompósitos devido ao maior espaçamento interlamelar, o que auxilia na dispersão da nanocarga na matriz. Entre outros processos o mais utilizado é através do choque térmico do grafite intercalado a altas temperaturas, onde o grafite expande na direção perpendicular às camadas de grafeno, resultando em um material inchado com baixa densidade e elevada resistência à temperatura [49, 74].

O choque térmico provoca um aumento na dimensão perpendicular às camadas de carbono de cada partícula de GIC, que é transformado quase que instantaneamente em grafite esfoliada. O floco de grafita original de 20 μm de espessura pode expandir até 2.000 – 20.000 μm em comprimento. A densidade diminui significativamente, enquanto que sua condutividade elétrica não é muita

afetada. A estrutura da grafite esfoliada é formada basicamente por lâminas paralelas que colapsaram e deformaram-se desordenadamente, resultando em vários poros de diferentes tamanhos na faixa de 10 nm a 10 μm [56].

O grafite intercalado passa por um processo de oxidação quando em contato com ácidos intercalantes, o grafite expandido apresenta em sua estrutura grupos funcionais, como pode ser visto na Figura 3.11. Devido à boa afinidade por compostos orgânicos e polímeros, estes grupos funcionais podem auxiliar na interação dos mesmos nos nanocompósitos, desta maneira alguns monômeros e polímeros podem ser absorvidos para os poros e galerias do grafite expandido, sabendo que o grafeno (que possui somente carbonos em sua estrutura) é inerte, ou seja, dificilmente seria esfoliado e a interação com a matriz seria desfavorável [34, 75, 76, 77].

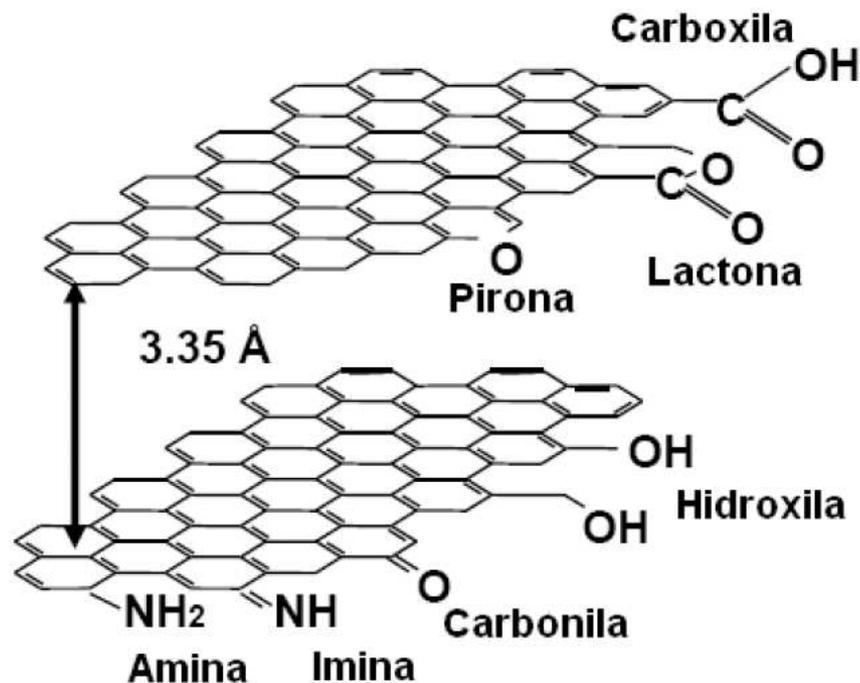


Figura 3.11. Ilustração esquemática da estrutura química do grafite expandido. [78]

Nanolâminas de grafite

Na preparação das nanolâminas de grafite, tem sido relatado na literatura o processo com a utilização de um banho ultrasônico, a fim de se obter lâminas de

grafite em dimensões nanométricas. O ultrassom libera vibrações, que quebram as ligações C-H, fazendo com que diminuam de tamanho das partículas, resultando em lâminas de grafite com dimensões nanométricas [49, 56, 59, 62].

3.4. Polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico obtido pela polimerização do gás propeno, (Figura 3.12.) através de catalisadores a fim de produzir um material sólido semicristalino com boas propriedades térmicas, mecânicas e físicas. As principais características do PP são baixo custo, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem, brilho, transparência, boa estabilidade térmica, bom balanço de rigidez e impacto e baixa transferência de odor e sabor [79, 80].

O polipropileno é um tipo de plástico que pode ser moldado usando apenas aquecimento, ou seja, é um termoplástico, muito usado na fabricação de artigos moldados e fibras.

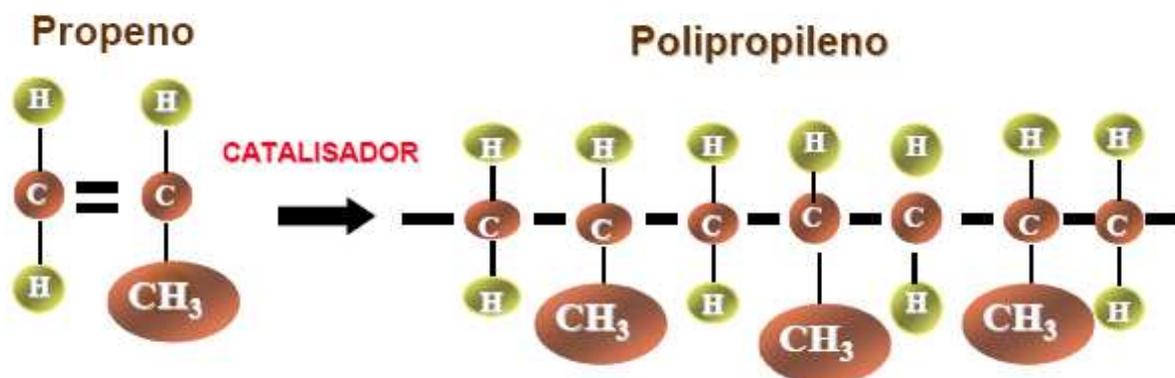


Figura 3.12. Esquema de polimerização do polipropileno.

O polipropileno é um dos plásticos de maior venda e que mostra a maior taxa de crescimento anual no mundo, devido às suas excepcionais propriedades e versatilidade de aplicação e uso [81]. Na Tabela 3.1. podemos observar as principais empresas produtoras de PP no Brasil e a quantidade média da produção de 2008.

Tabela 3.1. Empresas, localização e quantidade da produção anual de Polipropileno. [82]

Empresa	Localização	Capacidade instalada (t/ano)
Braskem	RS/SP	1.040.000
Quattor	BA/RJ/SP	875.000
Total	-	1.915.000

As principais propriedades do polipropileno são reflexos da cristalinidade do polímero. O PP semicristalino apresenta ambas as fases, amorfa e cristalina, sendo que a proporção de cada uma depende não somente das características estruturais e estereoquímicas do polímero, mas também das condições e técnicas na qual o polímero será convertida no produto final.

O PP apresenta boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas em aplicações à temperatura ambiente. É um material com uma rigidez intermediária, baixa densidade e altas temperaturas de fusão (aproximadamente 160°C) [40, 42, 46, 83].

O polipropileno apresenta resistência limitada ao calor; existem, entretanto, tipos termoestabilizados destinados a aplicações que exijam uso prolongado a elevadas temperaturas. Não são atacados pela maioria dos agentes químicos de natureza orgânica. Entretanto, eles são atacados por compostos halogenados, por ácido nítrico fumegante e por outros agentes oxidantes ativos, além de serem também atacados por hidrocarbeto aromáticos e clorados, em altas temperaturas [84, 85].

As propriedades mecânicas de maior interesse em produtos de PP são a rigidez e a resistência à flexão ou tração. O módulo de flexão ou a rigidez aumentam tipicamente com a cristalinidade do materials. As propriedades de viscosidade e elasticidade no estado fundido fazem do polipropileno uma resina de fácil processamento e aplicável a uma ampla faixa técnicas de conformação como extrusão de filmes e fios, termoformagem e extrusão [84].

3.4.1. Estruturas do Polipropileno

No início de 1929, Hermann Staudinger previu a correlação entre as propriedades físicas de um polímero, a estereoquímica de sua cadeia principal e a regularidade na configuração de centros pseudoquirais sucessivos que determina a ordem total de taticidade da cadeia polimérica. Porém os primeiros polímeros obtidos a partir do propeno tinham estereoquímica caótica, ou seja, o polipropileno se encontra em três formas isotático, sindiotático e atático [86, 87].

A estrutura isotática ocorre quando o centro pseudoquiral em cada unidade repetida na cadeia polimérica tem a mesma configuração, ou seja, seus grupos metila estão orientados para o mesmo lado da cadeia, esta regularidade reflete-se no seu elevado ponto de fusão (165°C), cristalinidade, alta dureza e resistência à deformação (Figura 3.13.– a). Quando a configuração dos centros pseudoquirais alterna regularmente nos lados opostos da cadeia polimérica, seguindo certa ordem, o polímero é dito sindiotático, como mostra a Figura 3.14. -b. Se as ramificações (grupos metilas) estão randomicamente distribuídas dos dois lados da cadeia polimérica, o polímero é atático, resultando em um material amorfo, Figura 3.14.–c. [88].

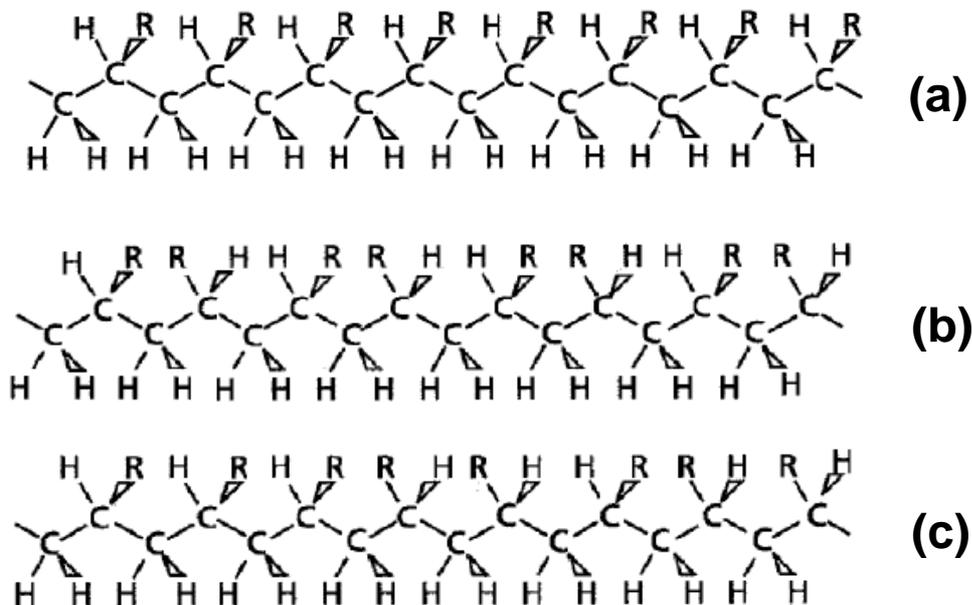


Figura 3.13. Estruturas do polipropileno: (a) isotático, (b) sindiotático, (c) atático.

Fonte: Figura modificada de [87].

3.4.2. Polipropileno e suas aplicações

A maioria das peças de polipropileno são produzidas por moldes de injeção, sopro ou extrusão, a partir de compostos reforçados e sem reforços. Outros processos aplicáveis aos polipropilenos são a moldagem de espumas e as estampas em estado sólido ou escoamento à quente de chapas padronizadas reforçadas com fibra de vidro. Tanto as resinas destinadas a moldagens quanto às para extrusões podem ser pigmentadas através de qualquer processo convencional respectivo [43, 84, 85].

As boas propriedades do polipropileno fazem com que apresente um amplo campo de aplicações, que podem ser observadas no Quadro 3.2.

Quadro 3.2. Vantagens e aplicações do polipropileno.

Forma do PP	Vantagens	Aplicações
Fibra e Tecidos	São de baixa densidade, inércia química e resistência à tensão.	Carpetes, cordas, sacarias e lonas.
Filmes	Existem dois tipos de filmes, os uni-orientado ou bi-orientado (BOPP). O processo de obtenção dos dois filmes é o mesmo (extrusão com posterior sopro em balão), contudo o filme uni-orientado possui apenas estiramento na direção da máquina, enquanto o BOPP também possui na direção transversal. Isto confere a excelente transparência e brilho, flexibilidade e maior resistência.	No setor de embalagens, principalmente alimentícia devido à inércia química.
Chapas/ termoformagem	Uma dificuldade no processamento do polipropileno através da termoformação é a baixa resistência da resina no estado fundido.	Lâminas de PP na termoformagem de embalagens rígidas.
Injeção	Este é o processo mais utilizado devido à eficiência, rapidez, aparência e uniformidade das peças produzidas.	Embalagens rígidas, utilidades domésticas, cabos de ferramentas, cadeiras e garrafas.

Os produtos de polipropileno são produzidos através de diversos processos de conversão. Atualmente está ocorrendo a substituição de outras resinas por PP em peças injetadas, fibras, filmes, em materiais rígidos transparentes (em substituição ao poliestireno) e em polímeros de engenharia com um custo bastante elevado em recobrimentos e painéis automotivos [85].

Por ser um polímero *commodity*, ou seja, de baixo custo agregado, diversos fabricantes de PP estão investindo na conversão desta resina em produtos de especialidades. Desta forma, diversos materiais com propriedades diferenciadas através da incorporação de aditivos ao polímero como compatibilizantes, pigmentos, estabilizantes e nanocargas (como argila, nanotubos de carbono, grafite, nanofibras de celulose e nanopartículas de prata) são comercializadas ou estão em pesquisa por grandes empresas. Neste sentido a nanotecnologia vem sendo estudada como solução a fim de agregar valor ao polímero ao mesmo tempo em que aumenta a performance do PP através dos nanocompósitos [37, 42, 85, 90].

3.5. Catalisadores para a produção de Poliolefinas

As poliolefinas são os polímeros mais utilizados no mundo atualmente, em diversas áreas da indústria e, é comum observar que objetos, inicialmente produzidos com outros materiais, particularmente metal, vidro ou madeira, têm sido substituídos por outros de plásticos. As propriedades exibidas pelas poliolefinas dependem fortemente das características estruturais da cadeia polimérica, que por sua vez são influenciadas pelo tipo de catalisador utilizado [91 - 93].

Assim, o principal interesse dos pesquisadores da área de poliolefinas, e o objetivo de intensas pesquisas industriais e acadêmicas, nos últimos anos, tem sido o desenvolvimento de novos catalisadores que apresentem atividades maiores que os catalisadores Ziegler-Natta convencionais, os quais estão disponíveis comercialmente desde 1960 [92, 94, 95].

A partir da década de 80, catalisadores de coordenação Ziegler-Natta (ZN) e Metalocênicos foram desenvolvidos para reações de polimerização [92, 96].

3.5.1. Catalisadores Ziegler-Natta (ZN)

Os catalisadores Ziegler-Natta, constituíram a descoberta mais importante dos anos 50 da Ciência dos Polímeros, pois são os únicos iniciadores capazes de polimerizar α -olefinas, tais como propeno e 1-buteno. A descoberta desses sistemas ocorreu em 1953, praticamente por acaso, no laboratório de Karl Ziegler no Instituto Max Planck para Pesquisa de Carvão em Mülheim, na Alemanha. Os resultados de Ziegler chegaram ao conhecimento de Giulio Natta, à Montecatini e à Goodrich-Gulf, empresas das quais Natta, do Politécnico de Milão, era consultor. As pesquisas se desenvolveram no laboratório de Ziegler que conseguiu obter, com o sistema acetilacetonato de zircônio, usando baixa pressão, polietileno de alto peso molecular com propriedades distintas das do polietileno obtido via radicais livres. Natta, em seu laboratório, com o apoio de Montecatini, conseguiu produzir polipropileno de alto peso molecular usando o sistema $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$, com rendimento relativamente alto. O trabalho conjunto de Ziegler e Natta valeu a esses pesquisadores o prêmio Nobel de Química em 1963 [97].

3.5.2. Catalisadores Metalocênicos

Na década de 80 surgem os catalisadores metalocênicos utilizados em reações de polimerização e são compostos organometálicos com metais de transição do grupo IV (Ti, Zr e Hf) ligados a anéis aromáticos do tipo Ciclopentadienila (Cp), Indenila (Ind) ou Fluorenila (Flu), substituído ou não, através de ligações do tipo π , formadas por um elétron compartilhado por todos os átomos de carbono do anel [86]. Na Figura 3.14., podemos visualizar um esquema da estrutura básica dos complexos metalocênicos, e a Figura 3.15. mostra os catalisador metalocênicos do tipo ciclopentadienila e indenila utilizados neste trabalho [93, 96].

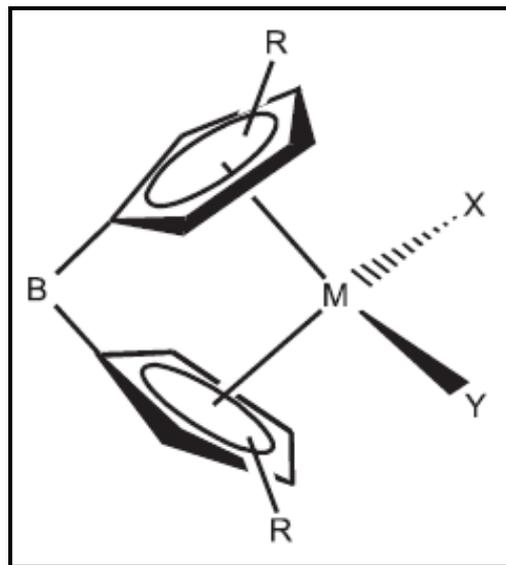


Figura 3.14. Esquema da estrutura básica dos complexos metalocênicos. [98]

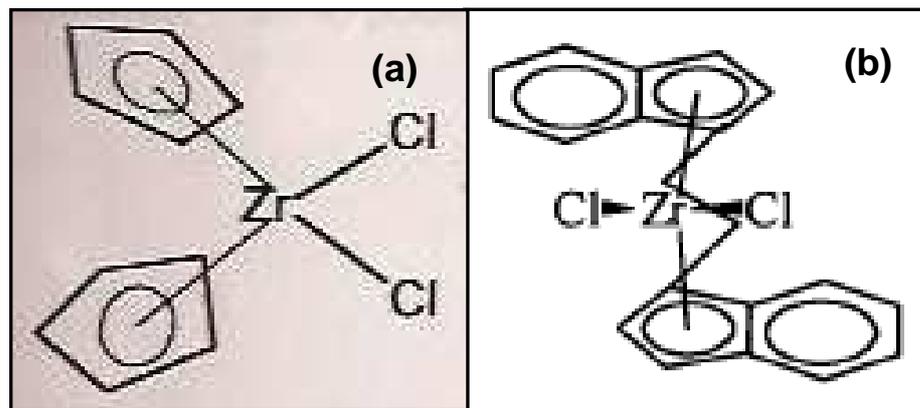


Figura 3.15. Catalisadores metalocênicos utilizados neste trabalho. (a) Ciclopentadienila, (b) Indenil.

Metalocenos formados por anéis ciclopentadienila (Cp) e indenila (Ind) exibem atividades mais elevadas. O ligante fluorenila (Flu) mostra uma atividade inferior devido à possível coordenação do ligante ao centro metálico, via ligação η^1 , η^3 ou η^5 , formando complexos instáveis. A massa molar média do polímero aumenta de acordo com a dimensão do ligante na seguinte ordem: Cp < Ind < Flu. Devido à dimensão do ligante fluorenila, a reação de terminação por eliminação de hidrogênio β é reduzida significativamente. A Figura 3.16. exemplifica a estrutura de complexos metalocênicos contendo três diferentes ligantes [93, 98].

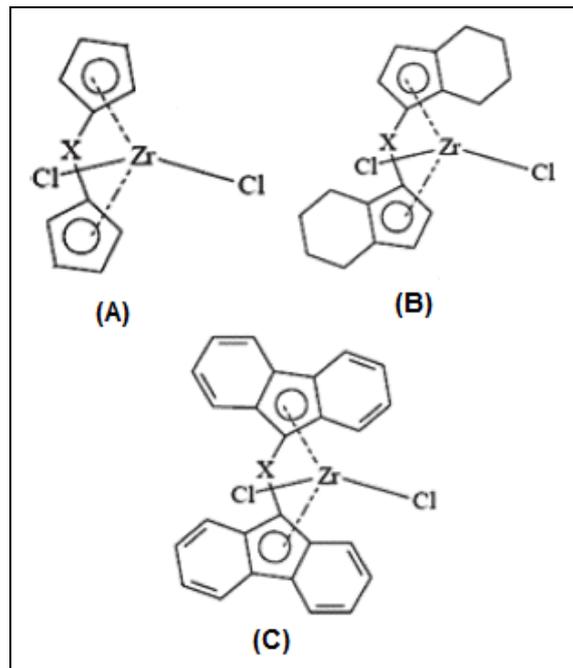


Figura 3.16. Estrutura de metallocenos dotados de diferentes ligantes: (A) Cp, (B) Ind e (C) Flu. [96]

Quando são polimerizadas olefinas proquirais, tal como o propeno, o efeito de rotação do ligante indenila altera a simetria do complexo modificando sua estereo especificidade. Nesse caso, o metalloceno é capaz de produzir blocos de polímero isotático e atático [98].

Os catalisadores metalocênicos são de natureza homogênea e como sua estrutura é discreta, ao contrário dos catalisadores Philips e Ziegler-Natta, cada molécula corresponde a um sítio ativo, o que torna previsível sua atividade e as propriedades dos polímeros. A característica do sítio único (single-site) dos metallocenos é responsável pela estreita polidispersão dos polímeros, dificultando sua processabilidade. Outras características, como composição de comonômeros ou taticidade, como os obtidos com catalisadores de sítio único, os metalocênicos. O Quadro 3.3. mostra a comparação entre as principais características dos catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos, bem como os produtos obtidos pelos mesmos [99, 100].

Entretanto o uso combinado de catalisadores metalocênicos com diferentes propriedades estereo-eletrônicas produz polímeros com características bimodais, com boas propriedades mecânicas [94, 96].

Quadro 3.3. Comparação entre os sistemas catalíticos Ziegler-Natta e metalocênicos. [102]

	PROPRIEDADE	CATALISADOR ZIEGLER-NATTA	CATALISADOR METALOCÊNICO
Catalisador	Sítios ativos	múltiplos	Semelhantes
	Metal de transição	Ti, V, Cr	Zr, Ti, Hf
	Estado físico	Heterogêneo	Homogêneo
	Cocatalisador	Alquilalumínio	Metilaluminoxano
Polímero	Comprimento da cadeia	Variável	Uniforme
	DPM	Larga	Estreita
	Distribuição de comonômero	Não uniforme	Uniforme
	Teor de solúveis	Alto	Baixo

Os catalisadores metalocênicos (co)polimerizam com eficiência etileno, propileno, α -olefinas maiores, dienos, cicloolefinas e estireno, sendo que os últimos não podem ser obtidos com outros sistemas catalíticos. Os comonômeros são incorporados de maneira homogênea nas cadeias de polímero, independentemente de sua massa molar [94].

Apesar dos catalisadores metalocênicos apresentarem muitas vantagens, as espécies catalíticas catiônicas devem ser geradas e estabilizadas pela adição de um cocatalisador, ou seja, esses sistemas são ativos apenas em presença de um cocatalisador, sendo o mais utilizado, o MAO (Metilaluminoxano) [94, 102].

3.6. Cocatalisador

Os cocatalisadores são ácidos de Lewis que tem como função gerar espécies ativas em catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos. São baseados nos elementos boro e alumínio do grupo 13 da tabela periódica, ligados a átomos de cloro ou grupos orgânicos R. Nas reações de polimerização, são utilizados vários tipos de cocatalisadores, como: Alquilalumínio, Compostos de boro e Metilaluminoxano (MAO), sendo este último o mais usado, pois garante a alta atividade para os catalisadores metalocênicos [102,105].

No início dos anos 80, Sinn e Kaminsky descobriram a formação de MAO – metilaluminoxano pela hidrólise parcial de AlMe_3 e o utilizaram como cocatalisador com compostos metalocênicos para a polimerização de olefinas [103].

A Figura 3.17. representa diferentes estruturas propostas para o MAO, pois advêm do caráter dinâmico do equilíbrio entre oligômeros lineares, cíclicos e ramificados.

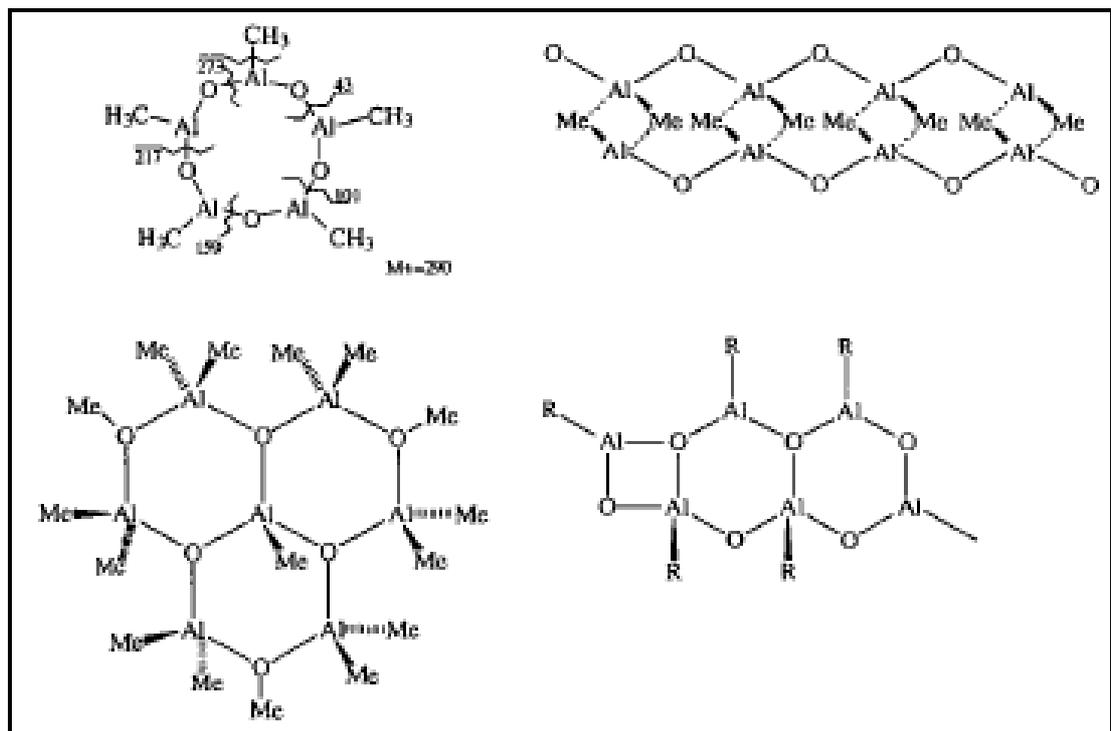


Figura 3.17. Algumas propostas para a estrutura MAO. [105]

Os cocatalisadores, são responsáveis pela ativação do sistema catalítico. O MAO é considerado o melhor cocatalisador para metalocenos, tendo importantes atribuições nas reações de polimerização, como: I – alquilar o precursor catalítico, II – abstrair a metila do complexo alquilado, com o objetivo de gerar a espécie catiônica estabilizada, III – reativar espécies inativas do metaloceno e IV – capturar as impurezas do meio reacional (scavenger) [104, 106, 107].

Os catalisadores metalocênicos são solúveis em solventes aromáticos, tais como tolueno, e a formação da espécie catalítica catiônica é facilitada neste meio. O MAO é mais solúvel em tolueno, embora de forma limitada, do que em solventes

alifáticos normalmente utilizadas para catalizadores Ziegler-Natta (hexano ou cicloexano). Assim, a necessidade de utilizar um solvente tóxico, que requer destilação e posterior remoção do produto final, representa uma grande desvantagem. Por outro lado, o uso de MAO em solventes alifáticos representaria um desperdício deste cocatalisador de elevado custo [105].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 4.1 apresenta as características dos solventes e reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 4.1. Solventes e reagentes utilizados.

Produto	Fórmula	Procedência	Grau de pureza	Método de purificação
Argônio	-	White Martins	Grau analítico	-
Propeno	C ₃ H ₆	White Martins	Grau polímero	-
Tolueno	C ₇ H ₈	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com sódio metálico e benzofenona
Metilaluminoxano (MAO)	-	Witco	-	-
Benzofenona	C ₁₃ H ₁₀ O	Aldrich	-	-
Álcool Etilico	C ₂ H ₆ O	Vetec	P.A.	-
Acetona	CH ₃ COH ₃	Fmaia	P.A.	-
Ácido clorídrico	HCl	Merck	P.A.	-
Sódio metálico	Na	Merck	-	-
Grafite	-	Aldrich	-	-
Ciclopentadienila	Cp ₂ ZrCl ₂	Sigma-Aldrich	-	-
Indenil	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ Zr	Sigma-Aldrich	-	-
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Quimex	65% P.A.	-
Ácido nítrico	HNO ₃	Vetec	P.A.	-
Decalina	C ₁₀ H ₁₈	Sigma	P.A.	-

A Figura 4.1. apresenta um resumo das atividades desenvolvidas para a obtenção dos nanocompósitos PP/NG. Inicialmente o grafite natural em flocos passou por tratamentos físico e químico, e banho ultrasônico, para a obtenção do grafite em dimensões nanométricas. Posteriormente foram realizados testes com dois tipos de catalisadores (Cp_2ZrCl_2 e $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Zr}$) em temperaturas diferentes (40 e 70°C), a fim de encontrar as melhores condições de polimerização do polipropileno. Após essa etapa foi realizada a polimerização do propeno na presença de diferentes quantidades de nanolâminas de grafite. Finalmente as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas foram avaliadas.

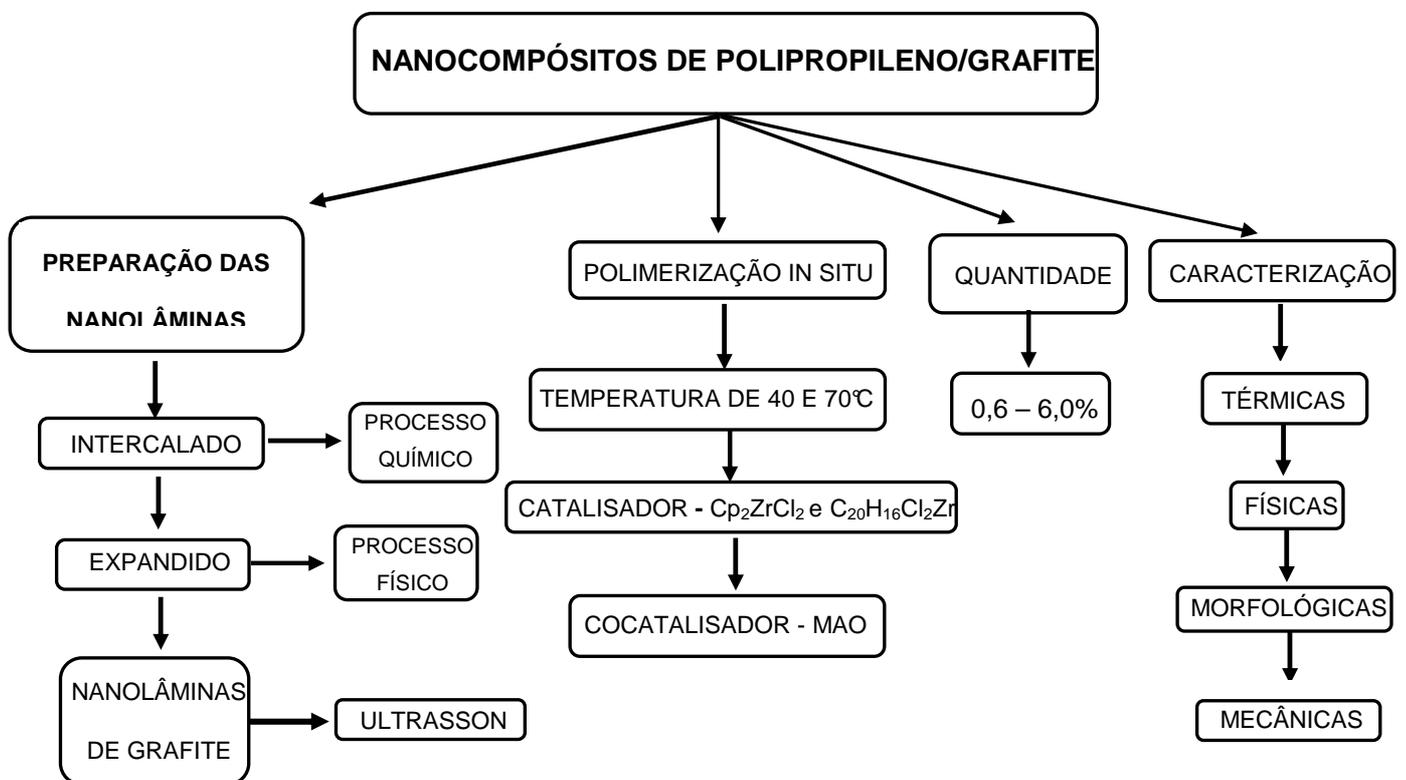


Figura 4.1. Organograma de obtenção dos nanocompósitos poliméricos deste trabalho.

4.1. Esfoliação do grafite

4.1.1. Intercalação do grafite

Nesta etapa tem-se por objetivo intercalar ácidos oxidantes entre as camadas de grafeno do grafite, sendo baseada na metodologia de Chen [59, 107, 108].

Em um Erlenmeyer de 125mL colocou-se 10,0g de grafite em flocos, o qual foi misturado ácido sulfúrico (120 mL de H_2SO_4) e ácido nítrico (30 mL de HNO_3) concentrados, sendo utilizado uma proporção de 4:1v/v respectivamente, em temperatura ambiente. A mistura foi colocada sob agitação magnética, por um período de 24 horas. Após a agitação, a mistura contendo grafite e os ácidos (sulfúrico e nítrico), foi filtrada. Em seguida, o grafite intercalado foi lavado com água deionizada em um funil de Büchner até atingir o pH neutro. A grafite tratada com ácido foi seca em uma estufa a $100^\circ C$ por um período de 3 horas, para remover o excesso de água (Figura 4.2.) [49, 58, 109].

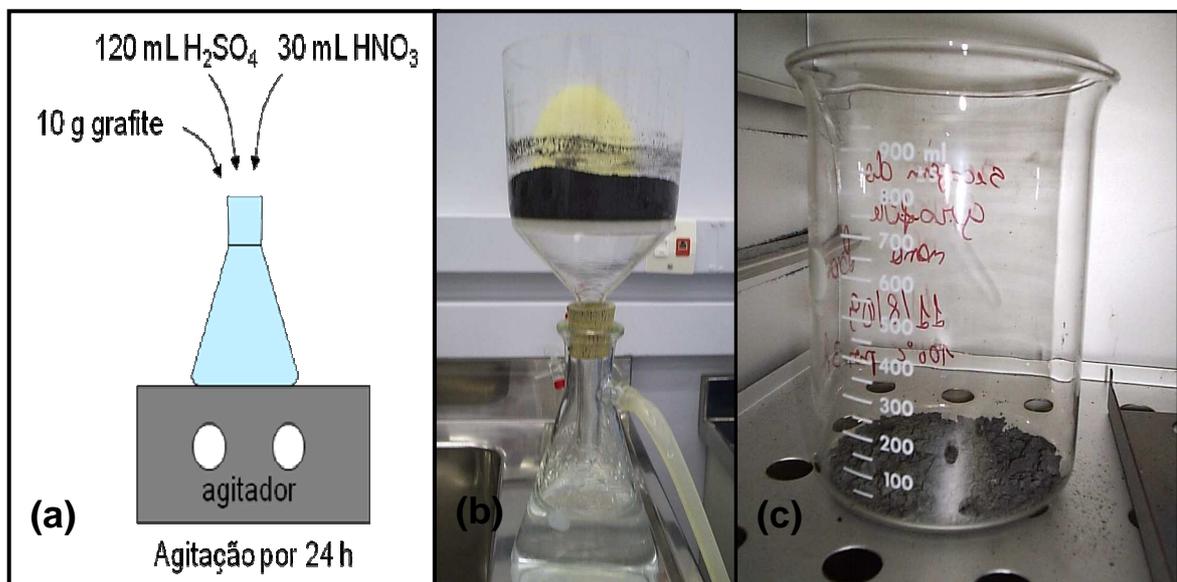


Figura 4.2. Processo de intercalação do grafite natural em flocos. (a) Intercalação com os ácidos, (b) Lavagem do grafite intercalado até neutralização do pH, (c) Secagem do grafite, após lavagem.

4.1.2. Expansão do grafite

Esta etapa de expansão da grafite intercalado teve por finalidade o afastamento das camadas de grafeno da grafite, através do processo de evaporação do ácido oxidante derivado da etapa de intercalação da grafite.

Em um forno pré-aquecido (Fornos Jung, nº1583, Ano 1992, Modelo 3012) a temperatura de 1000°C, foi colocado um cadinho contendo uma pequena quantidade da grafite intercalado por um período de 30 segundos, obtendo-se partículas de grafite expandida com dimensões micrométricas (Figura 4.3.) [8, 49, 58].

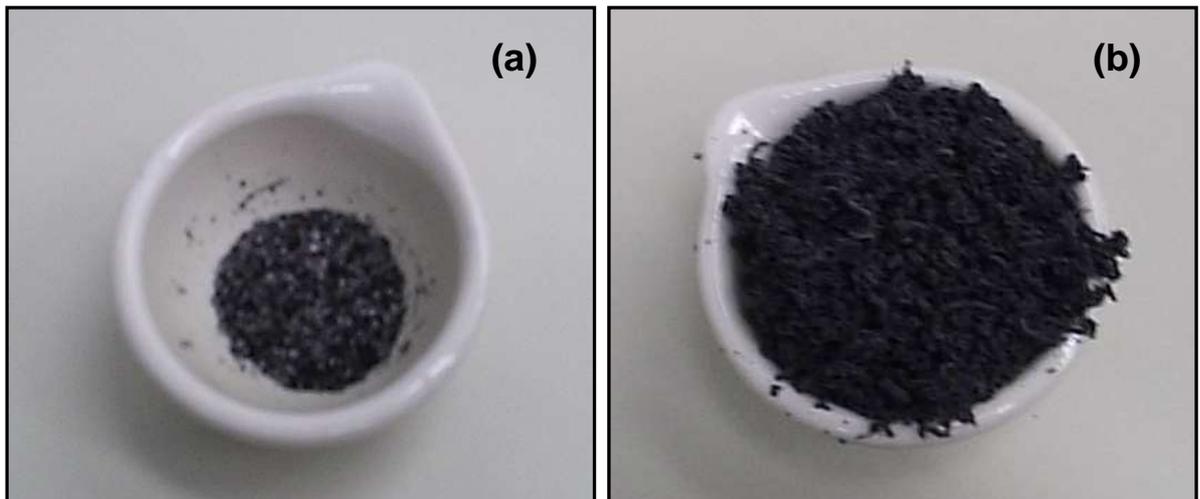


Figura 4.3. Expansão do grafite intercalado (a) Grafite intercalado, (b) Grafite expandido.

4.1.3. Obtenção das nanolâminas de grafite

Essa etapa tem por objetivo diminuir ainda mais as dimensões das partículas de grafite, por meio da ruptura das ligações presentes entre as lâminas de grafite [110].

Em um Erlenmeyer de 125mL foi adicionado 0,1026g de grafite expandido juntamente com uma solução alcoólica 70% (álcool e água), sendo que a amostra deve ficar imersa na solução. Esta mistura foi colocada em um Ultrason (Maxiclean 1450, Marca: Unique) durante 10 horas, conforme a Figura 4.4-a A dispersão resultante foi filtrada em um funil sinterizado (G2), Figura 4.4.-b, e finalmente o

sólido resultante foi colocada em uma estufa pré-aquecida por 2 horas a 100°C (Figura 4.4-c). [49, 56, 62].

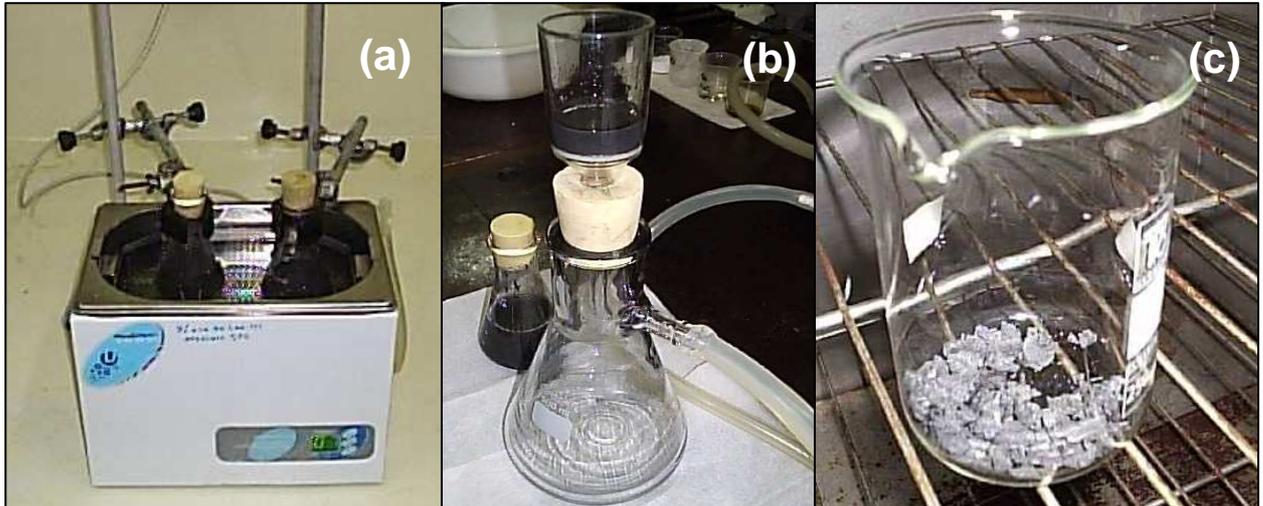


Figura 4.4. Processo de preparação das nanolâminas de grafite. (a) Aparelho de Ultrasson. (b) Filtragem utilizando um funil sinterizado. (c) Secagem das nanolâminas de grafite.

4.1.4. Tratamento das nanolâminas de grafite

As nanolâminas de grafite, após os tratamentos químicos e físicos, apresentam grupos $-OH$ e $COOH$ que desativam o catalisador, assim antes de ser adicionado ao reator foi realizado um tratamento com MAO (metilaluminoxano) para que esses grupos ficassem inativos. O grafite foi deixado em contato com 15% (p/p) de MAO sob agitação durante 30 minutos em tolueno (Figura 4.5.). Após o solvente foi retirado sob vácuo [38].



Figura 4.5. Nanolâminas de grafite sendo tratadas com MAO.

4.2. Obtenção dos nanocompósitos

Os nanocompósitos polipropileno/grafite utilizados neste trabalho foram obtidos por meio da polimerização *in situ*, através de um reator PARR com capacidade de 100 mL (Inox, Marca: PARR4843), com agitação mecânica e um sistema de aquecimento conforme podemos visualizar na Figura 4.6. utilizando-se como gás inerte o argônio.

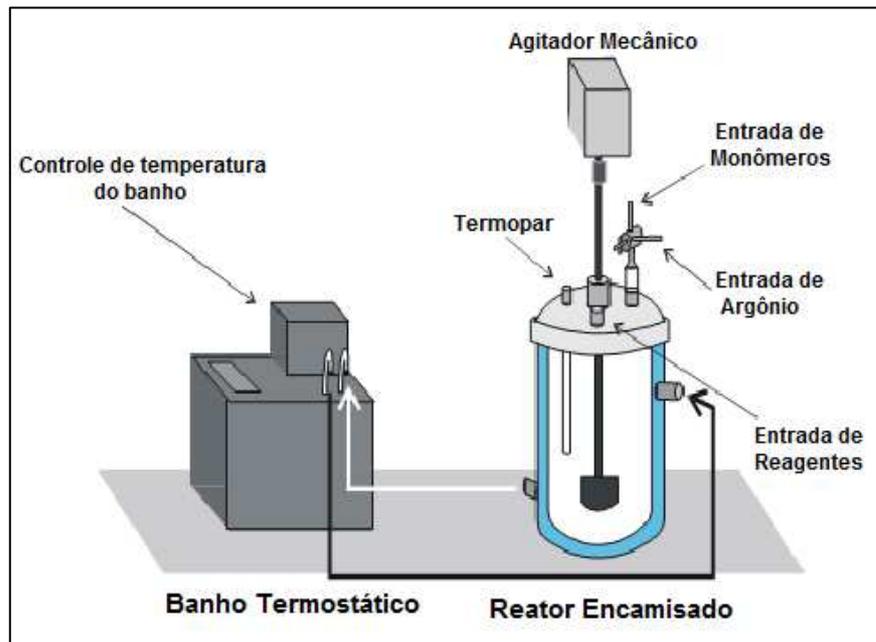


Figura 4.6. Esquema do sistema de reação de polimerização. [111]

Durante o processo de polimerização, os solventes e as soluções foram manuseados sob atmosfera inerte, utilizando gás argônio, bem como as reações executadas, seguindo a técnica padrão de Schlenk. As vidrarias foram lavadas com acetona, seca em estufa e submetidas a várias seqüências de vácuo/argônio para ficar em atmosfera inerte [112].

O reator antes de cada reação de polimerização foi aquecido até a temperatura de 110°C sob vácuo, para a eliminação de umidade, pois com a umidade em contato com o cocatalisador metilaluminoxano (MAO), pode causar sérios danos ao sistema de polimerização, logo após foi purgado com argônio.

O tolueno foi seco através de refluxo e destilado sob atmosfera inerte de argônio, utilizando-se sódio metálico para eliminar a umidade e benzofenona, indicador que confere coloração azul à solução quando esta está pronta para ser usada.

Foram adicionados ao reator, utilizando seringas e cânulas previamente purgadas com gás, o tolueno (solvente), as nanolâminas de grafite previamente tratadas com 15% (p/p) de MAO, o cocatalisador (MAO) em uma razão molar Al/Zr de 1000 para Cp_2ZrCl_2 e de 1500 para $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Zr}$ e o catalisador em suspensão e quantidade de 2×10^{-6} mol para ambos catalisadores, nesta ordem. Após acrescentou-se ao reator o gás propeno com pressão de 2,8 bar, velocidade de rotação de 200 rpm, temperaturas de 40 ou 70°C, e tempo reacional de 30 minutos [93].

Neste processo de polimerização *in situ*, foram avaliados dois tipos de catalisadores metallocênicos: dicloro de bis(ciclopentadienil)zircônio(IV) (Cp_2ZrCl_2) e dicloro(rac-etilenobis(indenil))zircônio(IV) ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Zr}$), para verificarmos qual seria o mais eficiente em nosso processo, e temperatura de polimerização de 40 e 70°C a fim de encontrar as melhores condições de polimerização.

4.2.1. Cálculo da razão Al/Zr

A relação a seguir mostra como foi feito o cálculo da razão Al/Zr. Levou-se em consideração a especificação feita pelo fabricante do metilaluminoxano (MAO). Usou-se como razão molar Al/Zr de 1000 para o catalisador Cp_2ZrCl_2 , e razão molar Al/Zr de 1500 para o catalisador $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Zr}$, e concentração em mol para ambos de 2×10^{-6} mol.

➤ $C_{20}H_{16}Cl_2Zr$ → razão Al/Zr = 1500

Catalisador

1 mol de $C_{20}H_{16}Cl_2Zr$ ↔ 418,1 gramas

2×10^{-6} ↔ gramas

0,84 gramas

10 mL de Tolueno ↔ 3,7 g de catalisador

mL ↔ 0,84 gramas

2,4 mL de catalisador

Foi adicionado em um tubo de Schlenk o catalisador (3,7 mg) com 10 mL de tolueno, após colocamos a mistura sob agitação para que o catalisador solubilize, como podemos observar na Figura 4.7.



Figura 4.7. Catalisador com o tolueno sob agitação.

Razão Al/Zr → 1500 Alumínio

1 mol de Zircônio ↔ 1500 Al

2×10^{-6} ↔ Al

0,003 de Alumínio

1 mol de Alumínio ↔ 27 gramas
 0,003 Al ↔ gramas
 0,081 gramas

Cocatalisador:

100 gramas de MAO ↔ 5 g de Al
 gramas ↔ 0,081 g
 1,62 gramas de MAO

Como o MAO, o cocatalisador utilizado na síntese de polimerização, é dado em gramas, devemos fazer o cálculo de volume para se obter o volume em mL. O volume foi calculado a partir da densidade do produto (0,866 g/mol).

$$\text{Volume} = \frac{\text{Massa de MAO}}{\text{Densidade do Tolueno}}$$

$$\text{Volume} = \frac{1,62 \text{ gramas de MAO}}{0,866}$$

Volume → 1,9 mL de MAO

4.2.2. Cálculo da atividade catalítica

A atividade catalítica é uma medida da eficiência do catalisador empregado, de acordo com a massa de polímero sintetizado.

A atividade catalítica foi calculada conforme a equação 1 [113, 114].

$$\text{Atividade catalítica} = \frac{\text{Mfp (Kg)}}{\text{M [Zr] (mol) x t (h) x p (bar)}} \quad (1)$$

Onde:

M_{fp}: massa final do polímero em Kg;

M [Zr]: número de mols de zircônio do catalisador (2×10^{-6});

t: tempo reacional em horas (0,5h);

p: pressão utilizada em bar (2,8bar).

4.2.3. Processamento dos corpos de prova

As amostras de polipropileno e dos nanocompósitos poliméricos (PP/NG) foram prensadas a frio com um pastilhador (Perkin Elmer) com pressão de 10×10^4 N durante 5 minutos, a fim de obter corpos de prova na forma de pastilhas (espessura de aproximadamente 0,8 cm), para serem utilizadas na análise das propriedades mecânicas. Este equipamento fica localizado na Faculdade de Química da PUCRS (Figura 4.8.).

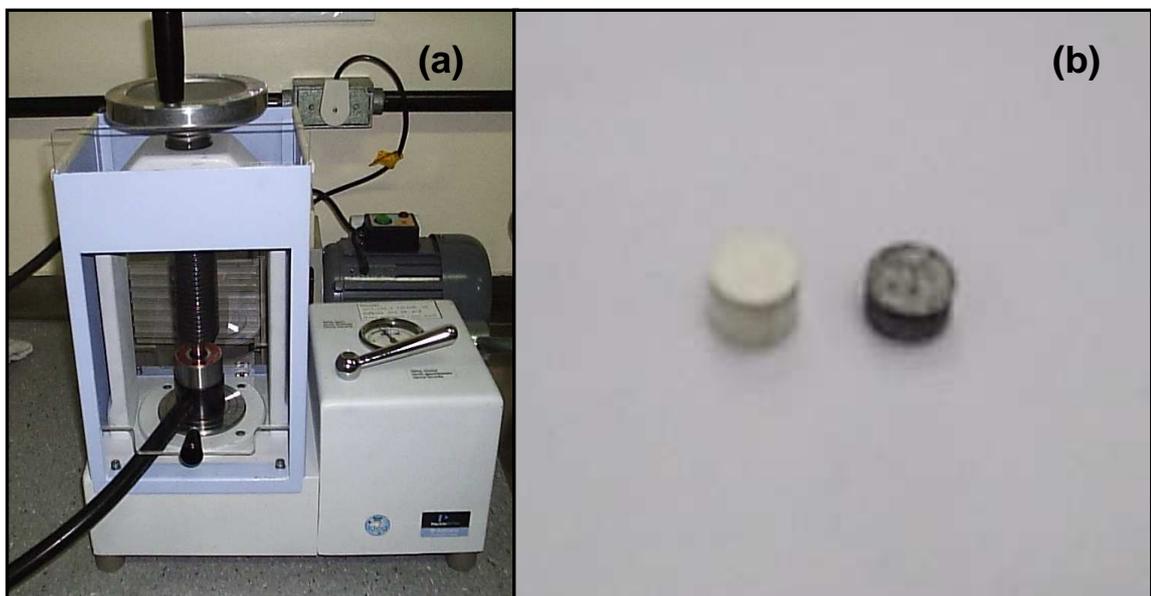


Figura 4.8. Preparação dos corpos de prova. (a) pastilhador; (b) pastilhas utilizadas na análise das propriedades mecânicas.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas utilizadas na caracterização das nanolâminas de grafite e dos nanocompósitos (PP/GN) obtidos neste trabalho, assim como os equipamentos e condições usadas nas análises encontram-se listadas a seguir.

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta magnificação (de 10 a 50000 x) da superfície da amostra analisada. Um feixe de elétrons é emitido sobre a amostra, os elétrons secundários gerados são detectados e a imagem é gerada. Desta forma, em amostras não condutoras é necessário o recobrimento com um filme condutor de um metal pesado (em geral ouro) para que haja a geração destes elétrons [118 - 120].

As nanolâminas de grafite e os nanocompósitos poliméricos foram visualizados através de MEV, para observar suas características morfológicas. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura (Philips XL30) do Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS.

As imagens de MEV do polipropileno puro e dos nanocompósitos PP/NG foram realizadas em duas etapas. A primeira análise foi realizada da amostra resultante, e a segunda após o ensaio mecânico. As amostras foram imersas em nitrogênio líquido por aproximadamente 10 minutos, e fraturados para se obter uma superfície de fratura. Desta maneira a estrutura morfológica dos nanocompósitos não foi danificada, pois ao preparar as amostras sem esse tratamento com nitrogênio, elas poderiam ser amassadas, prejudicando a morfologia original dos nanocompósitos.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica utilizada para obtenção de imagens com alta ampliação (de 1000 a 300000). Sendo utilizada neste trabalho com o propósito de analisar o grau de esfoliação das lâminas de grafite e a dispersão das mesmas na matriz [118, 120].

A análise das nanolâminas de grafite foi feita em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM – 1200 Ex II) com tensão de aceleração de 200Kv pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. As amostras dos nanocompósitos poliméricos foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL 1011) com tensão de aceleração de 100Kv, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. Todas as amostras foram preparadas com a deposição de uma gota de Decalina, em um gride de 300 mesh, coberto com o carbono amorfo.

4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica é amplamente utilizada para medir as transições endotérmicas e exotérmicas dos polímeros. Avalia através da variação de entalpia (energia) as variações físicas do material como temperatura de fusão (T_m) e o percentual cristalino (X_c) relacionado a essa quantidade de energia [118, 121].

As análises de DSC foram realizadas em um calorímetro da Perkin Elmer, modelo DSC-4 com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 30 à 160°C , localizados na Faculdade de Química da UFRGS. O ciclo de aquecimento foi executado duas vezes, o primeiro com a finalidade de eliminar a história térmica do polímero. Em seguida, a amostra foi resfriada a 40°C numa taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com fluxo de nitrogênio sendo então, aquecida novamente a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A substância de referência para calibração do DSC foi o Índio.

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas a partir da segunda curva de aquecimento. A determinação do grau de cristalinidade (X_c) está relacionada

com a entalpia de fusão da amostra, uma vez que a técnica de calorimetria de varredura diferencial mede o calor em função da temperatura no intervalo de fusão. A partir do valor de entalpia de fusão (ΔH_f), a cristalinidade da amostra foi obtida de acordo com a equação 2. Foi utilizado o valor de 208,58 J/g como a entalpia de fusão do polipropileno isotático 100% cristalino [122, 123].

$$X_c = (\Delta H_f^a / \Delta H_f^{100}) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

X_c : grau de cristalinidade (%)

Δh_f^a : Calor de fusão da amostra (J/g)

ΔH_f^{100} : Calor de fusão do polipropileno 100% cristalino

4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de análise termogravimétrica permite acompanhar as variações de massa em função da temperatura e também a estabilidade térmica do polipropileno e dos nanocompósitos. Estas variações ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, com perda de material volatilização, decomposição ou vaporização. As análises de TGA foram realizadas em um analisador Universal V2.6D (Ta Instruments), em atmosfera de N_2 . As amostras (de 10 a 15 mg) foram realizadas no intervalo de temperatura de 40 a 600 °C em uma taxa de 20 °C/ min, sendo analisadas 2 análises para cada amostra, localizado no laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS.

4.3.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando o equipamento um Varian Inova 300 operando 75 MHz. Soluções das amostras foram feitas em ortodichlorobenzene (ODCB) em tubos de 5 mm com a adição de 20% em volume de benzeno deuterado (C_6D_6). O ângulo de pulso utilizado foi de 74° com tempo de aquisição de 1,5 s e 4 s de tempo de relaxação. A temperatura utilizada para análise

foi de 130 °C. O tempo de acumulação foi de no mínimo 8 horas. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS.

A taticidade do polipropileno é determinada a partir da análise dos sinais de ressonância das metilas que ocorrem na região de 22,0 a 19,0 ppm, indicando as configurações meso (m) e racêmicas (r) que apresentam diferentes deslocamentos químicos. O percentual das diferentes sequências de configurações, taticidade do polímero, é obtido a partir do cálculo das integrais dos picos no espectro de RMN de ¹³C. O percentual de díades foi calculado a partir das equações 3 e 4, no qual serve para expressar a taticidade das amostras.

$$m = mm + \frac{1}{2} mr \quad (3)$$

$$r = rr + \frac{1}{2} mr \quad (4)$$

Onde:

m: meso

r: racêmicas

4.3.6. Espectroscopia Raman

A técnica de Raman permite determinar a estrutura molecular dos compostos e identificar a composição através da detecção da energia emitida pela variação da polaridade por excitação laser.

As análises de RAMAN foram realizadas em um microscópio da Olympus, com dois filtros tipo Super Notch Plus para eliminar a linha do laser, equipado com um detector CCD multicanal de 1024 diodos resfriados com nitrogênio líquido (Marca EG&G). Foi utilizado comprimento de onda de 632,8nm (laser HeNe), monocromador simples da Jobin-Yvon. As análises foram realizadas na Faculdade de Física da UFRGS.

4.3.7. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas de diversos materiais, pois na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-x [49].

A Figura 4.9. ilustra o princípio da difração em relação a dois planos paralelos, ou seja, duas lâminas de grafite, que estão separadas por uma distância d (d -spacing ou espaço interlamelar) e intercepta os raios X de comprimento de onda λ no ângulo de incidência θ .

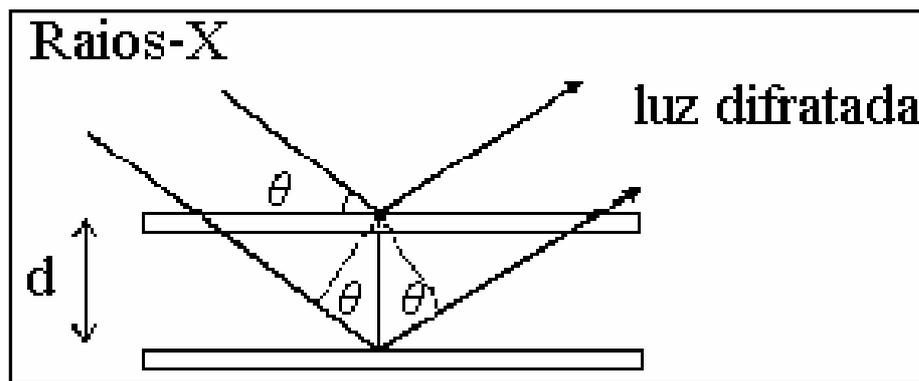


Figura 4.9. Princípio da difração de raios X.

As análises de DRX foram realizadas em um Difratorômetro Shimadzu (XRD 7000), trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 40 kV e corrente elétrica de 30 mA. A varredura foi feita na faixa de 2θ de 10 a 30°, com velocidade do goniômetro de 0,05°/16s. A radiação utilizada foi a $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. O aparelho está localizado no GEPSI (Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces) da PUCRS. As amostras foram analisadas na forma de pó à temperatura ambiente, e realizado 2 análises para cada amostras [49].

Os valores do ângulo, o espaço interlamelar de grafeno (d_{002}) e o tamanho do cristal (C) foram obtidos através da lei de Bragg (equação 5) e pela equação de Scherrer (equação 6), respectivamente, para as amostras de grafite natural em

flocos (GNF), grafite intercalado (GI), grafite expandido (GE), nanolâminas de grafite (NG) e nanocompósitos poliméricos.

$$d = \frac{\eta \cdot \lambda}{2 \sin \theta} \quad (5)$$

Onde:

d: distância entre as camadas atômicas em um cristal

η : múltiplo inteiro

λ : comprimento de onda do feixe de raios-X incidente

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \beta = \frac{\rho \cdot 2 \cdot \pi}{360} \quad (6)$$

Onde:

d: diâmetro médio das partículas;

k: constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas, sendo neste caso esférica (0,9);

λ : comprimento de onda da radiação de Cu (1,54 Å);

θ : ângulo de Bragg do plano referente ao pico;

ρ : largura da meia altura do pico.

4.3.8. Testes instrumentados de Dureza (IHT)

As propriedades mecânicas do polipropileno puro e dos nanocompósitos poliméricos (PP/NG) foram medidas usando um nanodurômetro Fischerscope HV100. Nas avaliações dos testes instrumentados de dureza foram feitas 10 medidas válidas aplicando-se 10 mN de carga. Cada ciclo foi configurado com um intervalo de tempo de 60 s para cada 60 s para a descarga, garantindo um contato adequado entre indentador e a amostra. Os resultados de dureza e módulo de elasticidade correspondem à resposta do conjunto da amostra. As análises de

dureza foram realizadas no GEPSI (Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces) da PUCRS.

4.3.9. Medidas de densidade e teor de vazios

A densidade (ρ) foi medida com auxílio de um picnômetro para a determinação do teor de vazios do polipropileno e dos nanocompósitos. A densidade de um material reflete a sua estrutura química e a sua organização molecular. A maior parte dos polímeros apresenta densidade na faixa 0,9-1,5, com maior concentração de valores em torno de 1 [115].

Este método baseia-se na determinação da massa do material e na determinação do volume do mesmo através de um líquido de densidade menor. Dividindo-se a massa pelo volume obtemos o peso específico, conforme definição de peso específico, segundo a NBR 11936 [116].

A temperatura padrão usada neste método foi de 30°C por ser mais conveniente para as nossas condições. O fluido utilizado foi álcool etílico. Para a determinação da densidade das amostras, foram pesados aproximadamente 5 gramas de cada material e separado em 3 partes de 1,8 gramas em média, para cada amostra foram feitas 3 densidades.

Para a realização deste experimento, utilizou-se um Picnômetro de 50mL, um termômetro, Becker e um aquecedor para o banho de aquecimento, e uma balança analítica, as análises foram realizadas no GEPSI da PUCRS.

O procedimento com base na NBR 11936, seguiu as seguintes etapas:

- Pesou-se o picnômetro limpo e seco, obtendo o peso “p”;
- Encheu-se o picnômetro com o líquido (álcool). Colocou-se em banho maria (Figura 4.10-a) até a temperatura atingir 30°C, essa temperatura foi controlada com um termômetro. Após ter atingido a temperatura, secou-se o picnômetro, e pesou-se obtendo o peso “a”;

- Limpou-se o picnômetro com água e acetona. Após seco, introduziu-se a amostra e pesou-se, obtendo desta forma o peso “b”;
- Colocou-se o líquido (água) no picnômetro até cobrir a amostra (Figura 4.10-b);
- Colocou-se o picnômetro em banho maria, até atingir temperatura de 30°C (Figura 4.10-c);
- Secou-se o picnômetro e pesou-se, obtendo o peso “c”.

Após esse procedimento se utilizou as equações 7 para o cálculo do peso específico do polipropileno e dos nanocompósitos poliméricos (PP/NG).

$$\boxed{m = b - p} \quad \boxed{n = (a + m) - c} \quad \boxed{Xl = \frac{a - p}{Vl}} \quad \boxed{V = \frac{n}{Xl}} \quad \boxed{X = \frac{m}{v}} \quad (7)$$

Onde:

p : peso do picnômetro vazio

a : peso do picnômetro com álcool

b : peso do picnômetro com a amostra

c : peso do picnômetro com a amostra e o álcool

m : massa da amostra

n : massa do líquido correspondente a um volume igual ao da amostra

Xl : peso específico do líquido (água)

Vl : Volume aferido do picnômetro a 25 – 30°C

V : Volume da amostra

X : peso específico do material

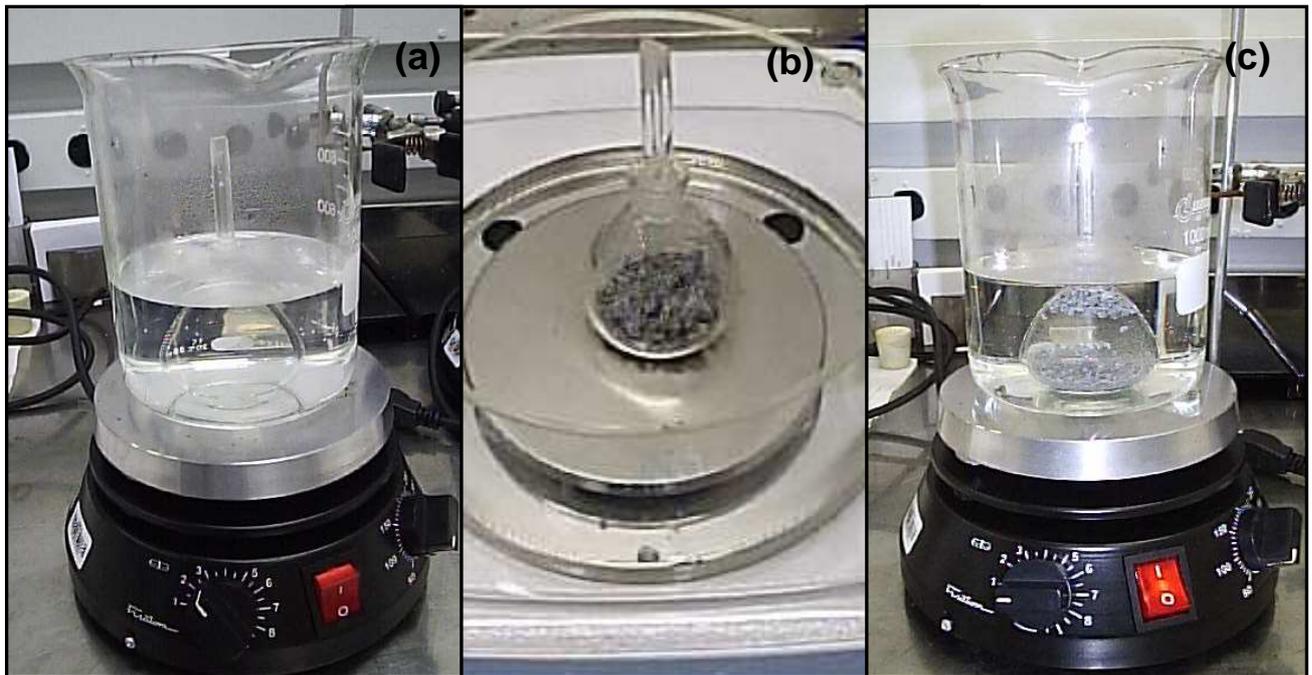


Figura 4.10. Determinação do peso específico. (a) Picnômetro com álcool etílico em banho maria; (c) Picnômetro com amostra; (c) Picnômetro com a amostra e o fluido em banho maria.

O estudo do teor de vazios nas amostras do material polimérico podem influenciar nas propriedades mecânicas, devido a isto, foi determinado do teor de vazios dos nanocompósitos através da equação 8, seguindo a norma ASTM D-2734-94 [117].

$$T = 100 / (R/D + r/d) \quad (8)$$

Onde:

T: Densidade teórica;

R: Peso do polímero no nanocompósito (%);

D: Densidade do polipropileno;

r: Peso da nanocarga no nanocompósito (%);

d: densidade do grafite.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização das nanolâminas de grafite

As nanolâminas de grafite foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo possível acompanhar a modificação na morfologia desde a grafite em flocos até as nanolâminas de grafite (Figura 5.1.).

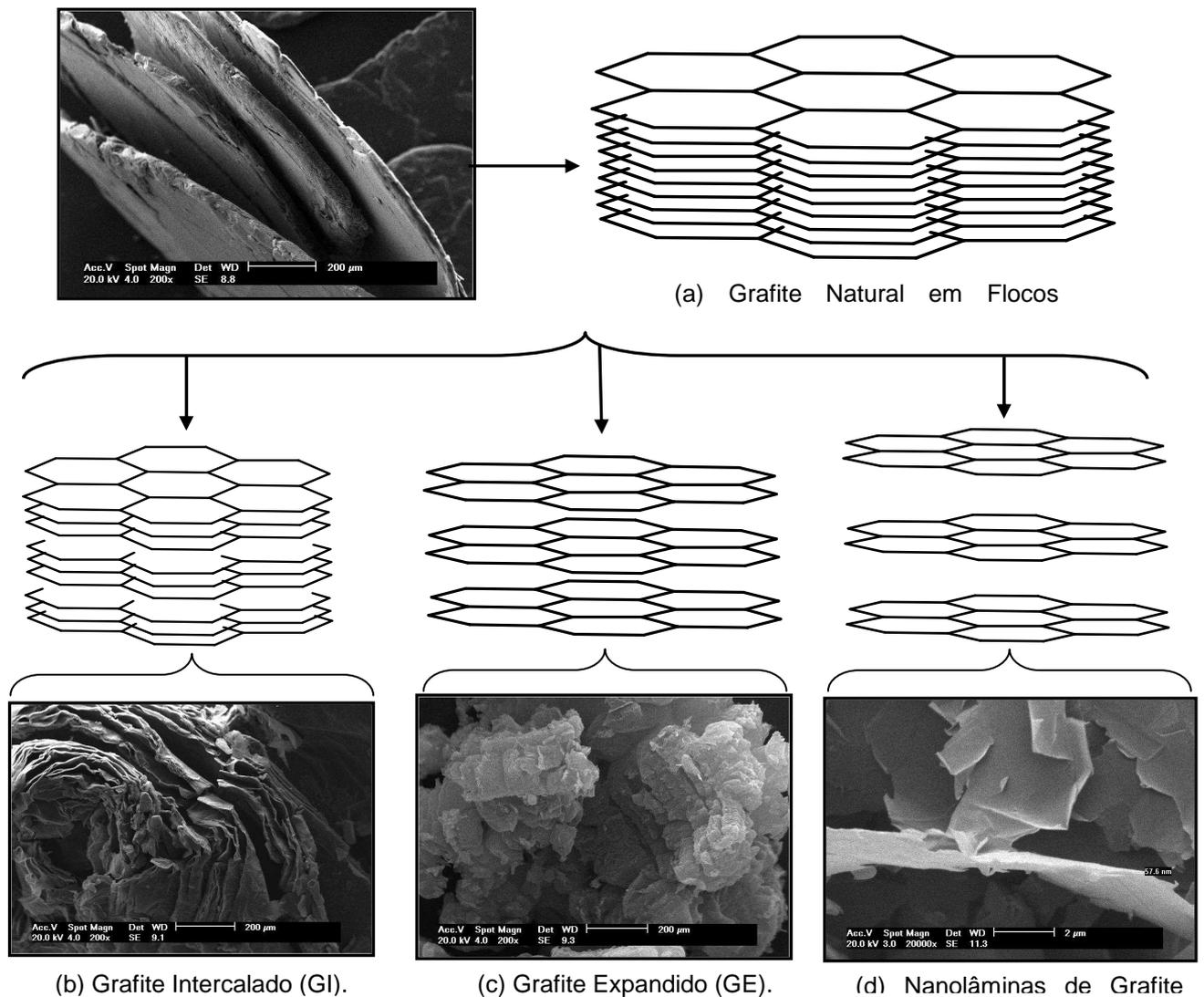


Figura 5.1. Esquema da modificação da estrutura da grafite após os tratamentos.

Na Figura 5.2.-a, podemos observar a micrografia da grafite natural em flocos com as camadas extremamente próximas, dando a impressão de ser apenas uma lâmina, porém na Figura 5.2.-b, se observa a estrutura laminar da mesma.

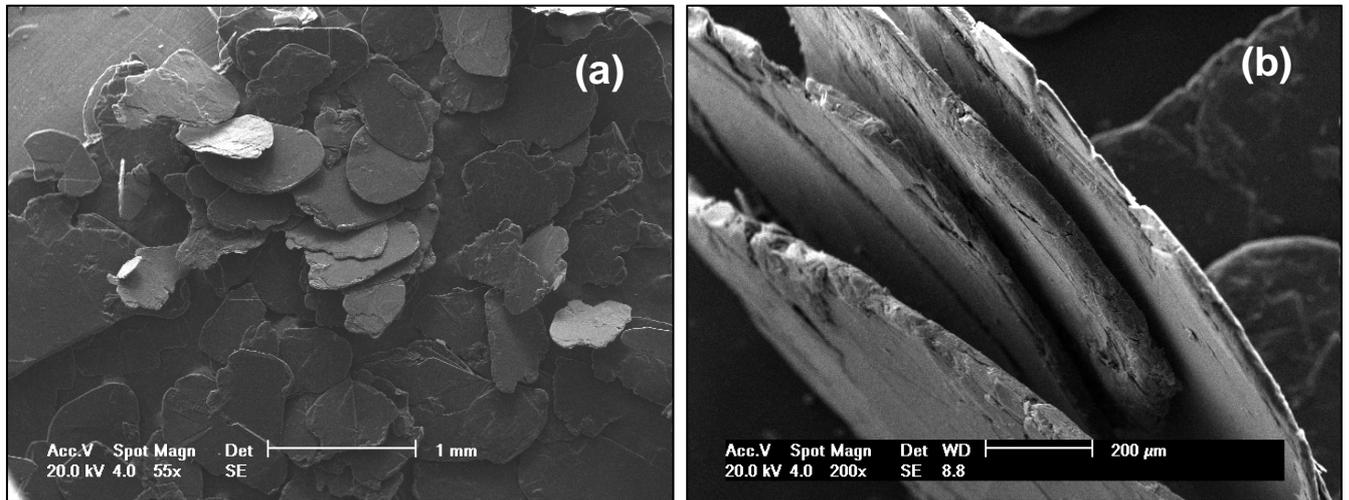


Figura 5.2. Micrografia da grafite natural em flocos: (A) com ampliação de 55X, (B) com ampliação de 200X.

A Figura 5.3., mostra a micrografia do grafite intercalado que apresenta aspecto rugoso, ou seja, com muitas camadas, devido ao tratamento químico com H_2SO_4 e HNO_3 que altera a superfície do grafite. A etapa de intercalação é necessária para introduzir grupos funcionais nas camadas de grafite e agentes intercalantes (HSO_4^-) que irão preparar o grafite para o processo de expansão.

O tratamento químico faz com que ocorra a formação de grupos polares devido à oxidação das ligações duplas entre os átomos de carbono das lâminas de grafite. Essa etapa de intercalação é importante no processo de preparação das nanolâminas de grafite, porque, além de facilitar a interação com a matriz polimérica, está diretamente relacionada com a expansão do grafite.

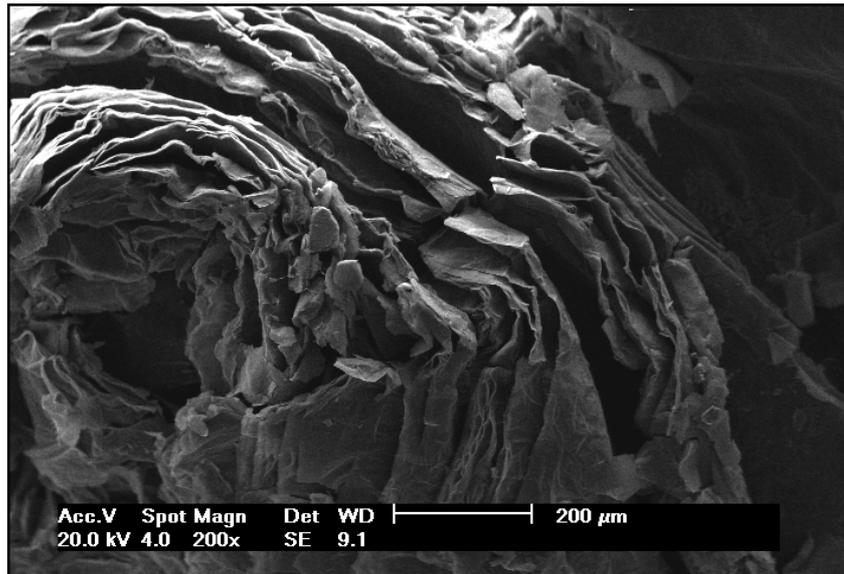


Figura 5.3. Micrografia do grafite intercalado com ampliação de 200X.

O grafite intercalado, ao ser submetido a um choque térmico (rápido aquecimento), faz com que os agentes intercalantes se volatilizem provocando um afastamento da distância entre as camadas de grafite, obtendo-se o grafite expandido, Figura 5.4. A eficiência dessa etapa, ou seja, o quanto as lâminas irão se separar depende da quantidade de agentes intercalantes inseridos durante a etapa de intercalação.

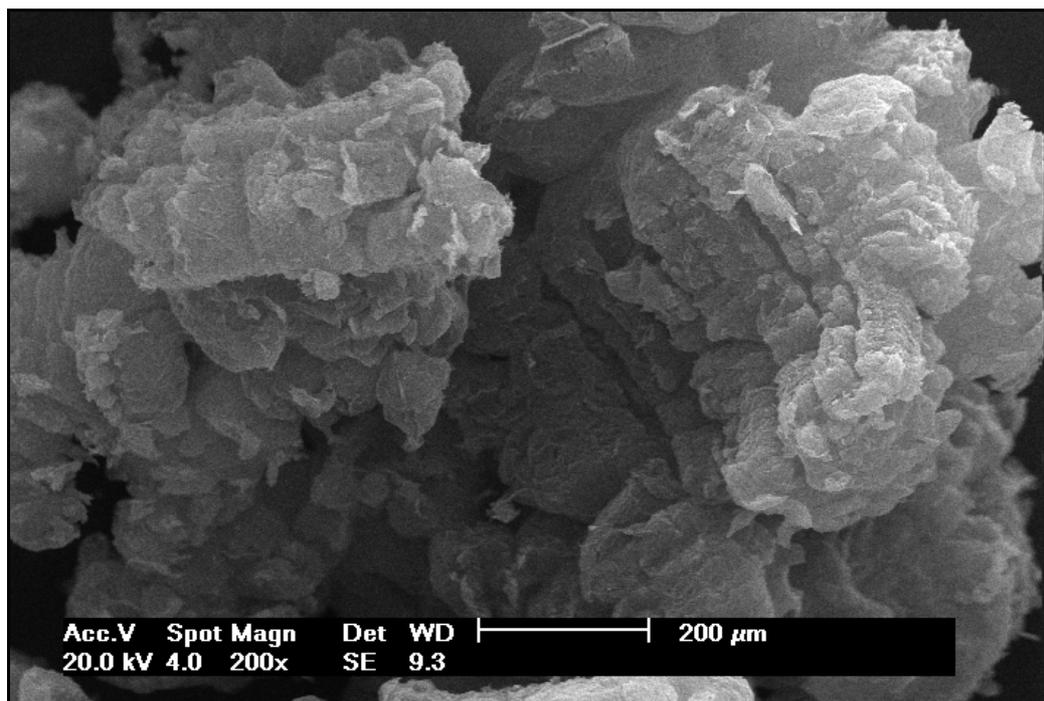


Figura 5.4. Micrografia do grafite expandido com ampliação de 200X.

O grafite expandido passa por um tratamento com banho de ultrassom, que tem por finalidade delaminar as lâminas de grafite, deixando em dimensões nanométricas, como pode ser observado na Figura 5.1.-d.

A Figura 5.5. mostra as imagens do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) em alta resolução das nanolâminas de grafite, onde foi possível analisar o grau de esfoliação das lâminas de grafite, confirmando que a espessura das lâminas de grafite estão em dimensões nanométricas (4,10 nm) [123].

Na Figura 5.5.-b, pode ser observado linhas paralelas, preto-brancas, que são as seções transversais correspondentes as lâminas de grafite, no qual pode se estimar a espessura, assim como o número de camadas de grafeno, apresentando aproximadamente 23 folhas de grafeno. A distância entre as folhas de grafeno é de menos de 0,34 nm, sendo confirmado pelas análises de DRX.

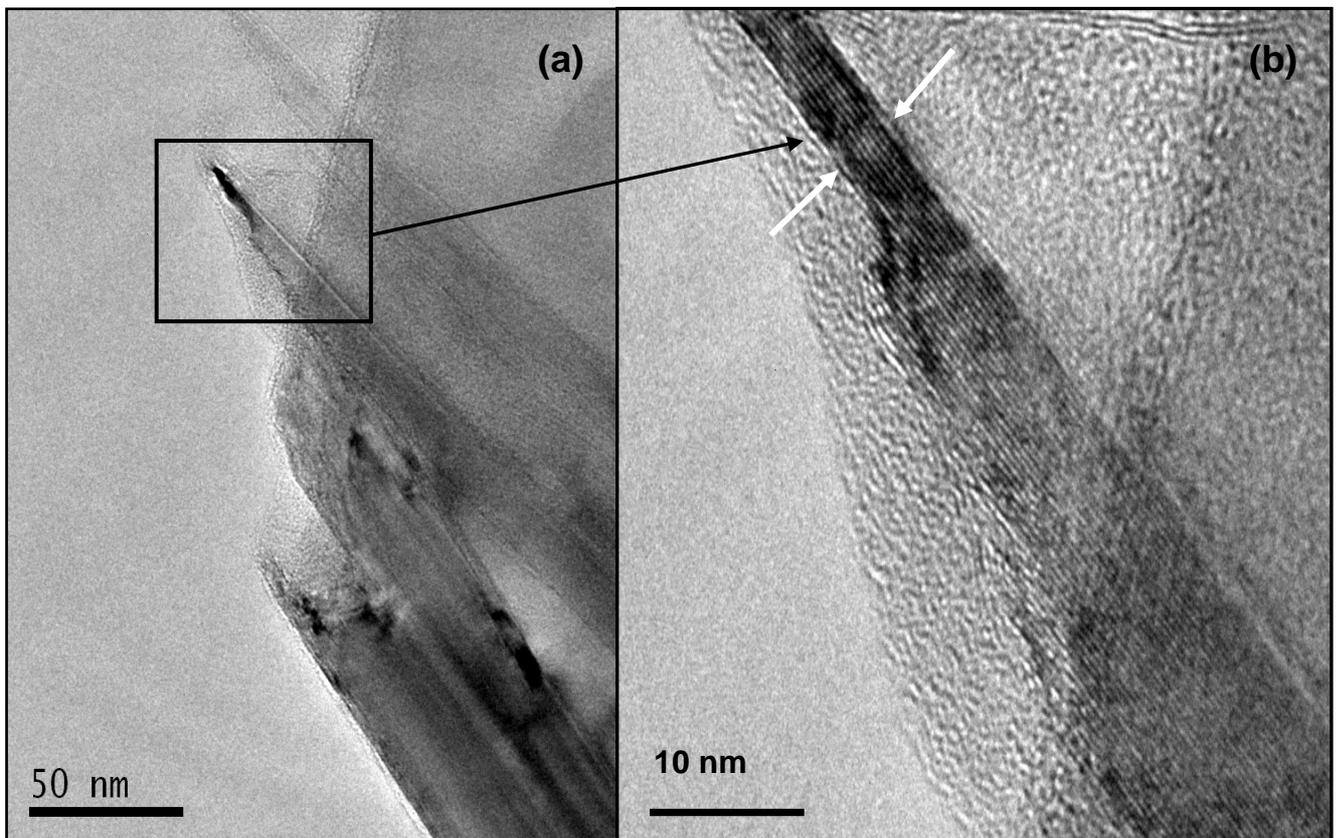


Figura 5.5. Micrografias de MET das nanolâminas de grafite. (a) Distribuição uniforme das camadas de grafeno. (b) Camadas de grafeno em alta resolução.

A Figura 5.6. mostra um histograma da distância entre as folhas de grafeno das nanolâminas de grafite, obtidos através das micrografias de TEM (Figura 5.5.), mostrando que essa distância varia de 0,22 a 0,34 nanômetros, sendo a maioria entre 0,30 e 0,32 nanômetros.

A estrutura cristalina do grafite foi determinada por difração de raios X (DRX). A Figura 5.7 apresenta as análises de DRX do grafite natural em flocos, intercalado, expandido e das nanolâminas de grafite, onde apresentaram um sinal correspondente ao mesmo plano em 002, fase hexagonal correlativo ao índice de Miller.

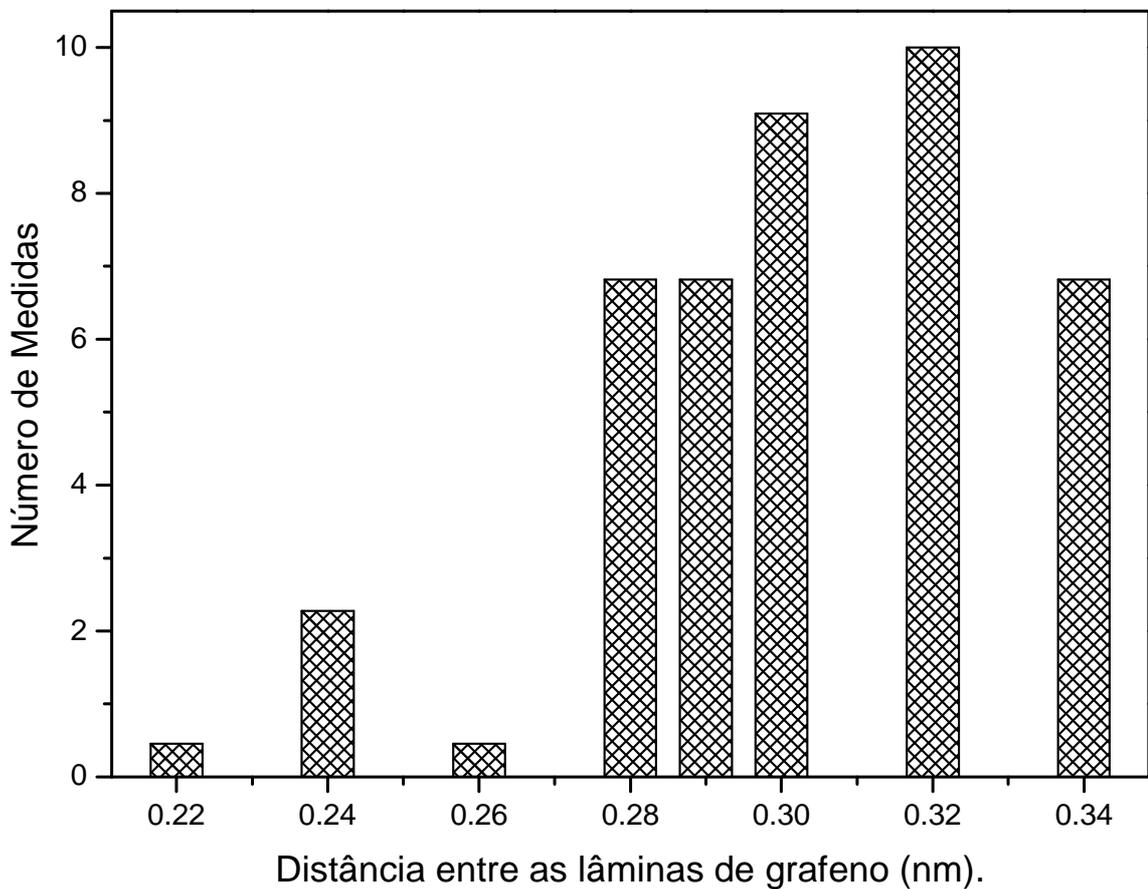


Figura 5.6. – Histograma da distância entre as camadas de grafeno das nanolâminas de grafite.

Observa-se que o GNF exibe um pico agudo e estreito em $2\theta = 26,55^\circ$, que corresponde ao afastamento de $3,5\text{\AA}$ (Figura 5.7-a). Entretanto, o espectro do grafite intercalado (Figura 5.7-b), mostra um pico mais largo, em $2\theta = 26,4^\circ$, indicando o aumento do afastamento interplanar entre as lâminas, devido aos

ácidos (sulfúrico e nítrico) utilizados durante o processo de intercalação do grafite, e igualmente a existência de estágios diferentes na estrutura do grafite intercalado.

Na difração de raios X do grafite expandido (Figura 5.7-c) pode ser observado um pico intenso na escala de $2\theta = 26,35^\circ$, similar ao pico do grafite intercalado, esse efeito pode indicar um afastamento mais uniforme entre as lâminas do grafite expandido ao ser comparado com o grafite intercalado.

O difratograma das nanolâminas de grafite (Fig. 5.7.-d) confirma que os tratamentos químicos e físicos, não destroem a estrutura das folhas do grafite como mostrou as imagens dos SEM. Além disso, ao comparar os difratogramas do GNF e das NG (Figura 5.8), observou-se uma diminuição da intensidade máxima do pico do GNF em relação às NG, ou seja, um alargamento e um deslocamento do pico em baixos ângulos.

Esses efeitos podem indicar uma cristalinidade mais baixa das nanolâminas de grafite comparadas com o grafite natural em flocos. Este comportamento é o resultado dos defeitos de cristalinidade mais elevados, que pode ser causado pela distorção da orientação das folhas de grafeno e igualmente por uma diminuição do número de folhas do grafeno empilhadas em cada cristal. Esta última conclusão é suportada igualmente pela diminuição do tamanho de cristal [126].

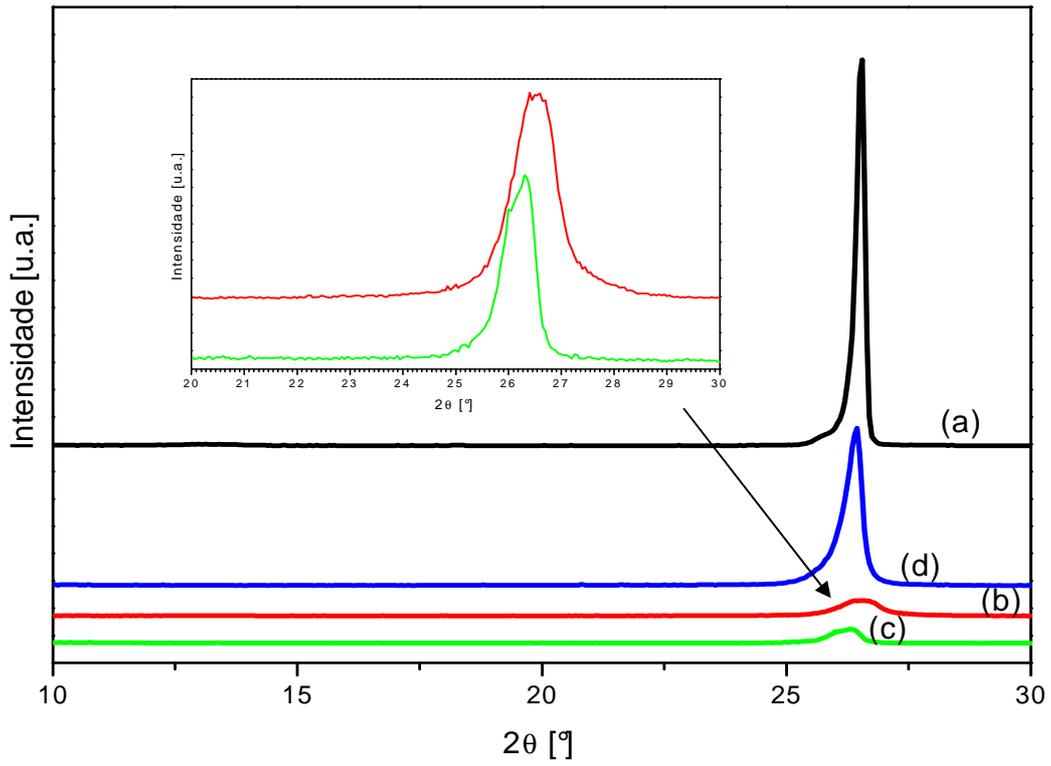


Figura 5.7 DRX – (a) Grafite Natural em Flocos (b) Grafite intercalado (c) Grafite expandido (d) Nanolâminas de grafite.

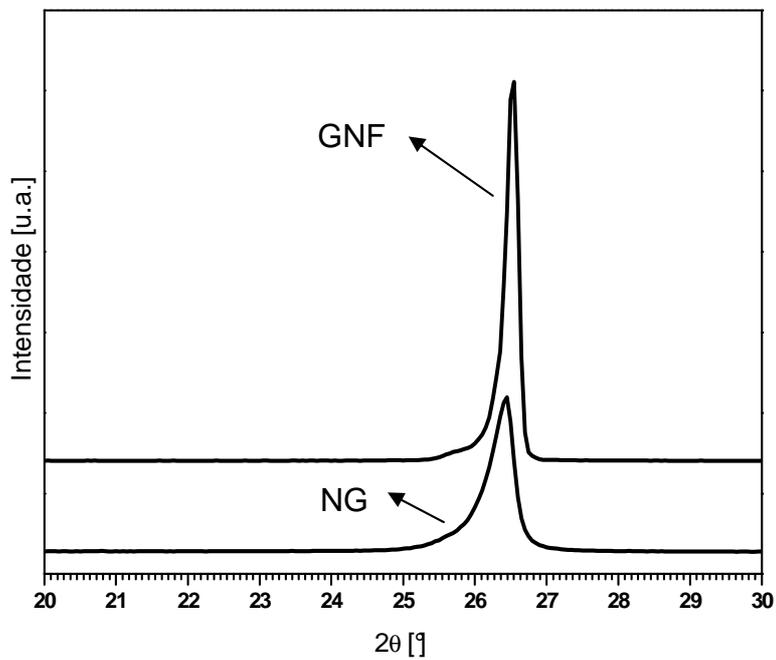


Figura 5.8 DRX: Grafite Natural em Flocos ($2\theta = 26,55^\circ$) e Nanolâminas de Grafite ($2\theta = 26,45^\circ$).

As distâncias entre as camadas de grafeno (d_{002}) e o tamanho do cristal (C) foram estimadas pela lei de Bragg e pela equação de Scherrer, respectivamente, para as amostras de GNF e NG. A Tabela 5.1 mostra que as distâncias entre as camadas de grafeno aumentaram após os tratamentos físicos, químico e com o ultrassom, ou seja, houve um aumento da distância entre as lâminas de grafeno. Mas de outro lado, o tamanho do cristal diminuiu, pois alguns cristais foram danificados durante os tratamentos, diminuindo o número de lâminas de grafeno empilhadas, indicando uma maior esfoliação das lâminas de grafite.

Tabela 5.1. Parâmetros do grafite natural em flocos e das nanolâminas de grafite dos dados de DRX.

Amostra	2θ (°)	d_{002} (nm)	C (nm)
Grafite Natural em Flocos	26,55	0,335	39,04
Nanolâminas de grafite	26,45	0,337	20,99

O espectro de Raman do grafite pode apresentar dois picos característicos, a banda G em 1589 cm^{-1} , que está relacionada à banda dos materiais a base de carbono e a banda em 1350 cm^{-1} referente aos defeitos associados à desordem do carbono.

O espectro do grafite natural em flocos e das nanolâminas de grafite é apresentado na Figura 5.9. onde se observa a banda G centrada em 1580 cm^{-1} , associada com o carbono grafítico sp^2 , no qual se refere a um material altamente ordenado apresentando somente a banda G, sendo que esta possui uma alta intensidade associada a uma largura de linha muito pequena.

Neste espectro a banda D (banda de defeitos associada à desordem do carbono sp^2) em 1350 cm^{-1} aparece com uma intensidade muito baixa, indicando uma boa cristalinidade do grafite, sendo considerada como monocristalina, ou seja, as folhas de grafeno estão empilhadas de uma forma ordenada.

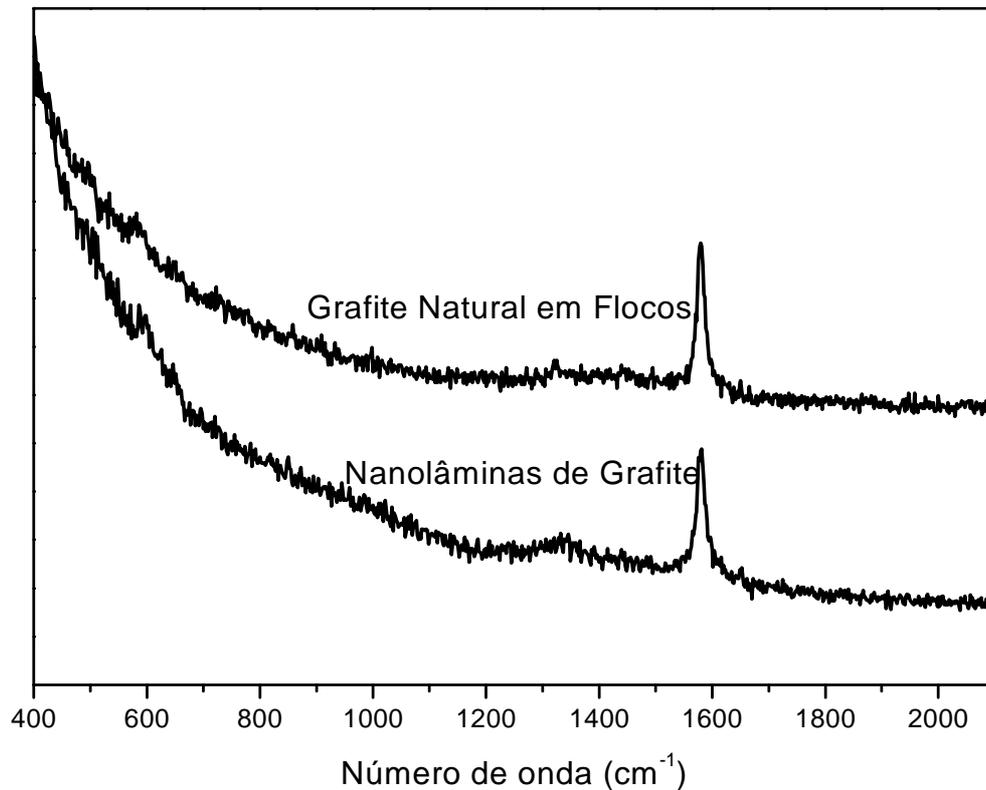


Figura 5.9. Espectro RAMAN do Grafite Natural em Flocos e das Nanolâminas de Grafite.

5.2. Síntese e caracterização dos nanocompósitos PP/NG

Na literatura encontram-se um número limitado de trabalhos relacionados com a síntese de nanocompósitos PP/NG e pelo que conhecemos até o presente trabalho não encontramos nenhum relacionado à metodologia de polimerização *in situ*. Esses fatos podem ser relacionados à dificuldade de polimerização do propeno, dispersão da nanocarga na matriz e a dificuldade de reprodutibilidade de resultados pela polimerização *in situ*.

5.2.1. Polimerização *in situ*

No processo de polimerização *in situ*, foram utilizados dois tipos de catalisadores metallocênicos: Cp_2ZrCl_2 (dicloro bis(ciclopentadienil)zircônio(IV)) e $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Zr}$ dicloro(rac-etilenobis(indenil))zircônio(IV), e em temperaturas diferentes

(40 e 70°C), para verificarmos qual seria a condição experimental mais eficiente em nosso processo.

Devido ao catalisador metallocênico do tipo Ciclopentadienila (Cp_2ZrCl_2), não ter sido eficiente, tanto na temperatura de 40°C, como na de 70°C, foi seguido o mesmo procedimento experimental, mas utilizando o complexo metallocênico do tipo Indenil ($C_{20}H_{16}Cl_2Zr$).

Neste caso o catalisador metallocênico $C_{20}H_{16}Cl_2Zr$, mostrou-se ativo com o propeno, na temperatura de 70°C, resultando em uma massa final de polipropileno de 8,754g (3107 kgPP/molZr.h.atm). Na Figura 5.10. é apresentado o polímero resultante da polimerização usando o catalisador $C_{20}H_{16}Cl_2Zr$.

A Tabela 5.2. apresenta a quantidade de grafite nos nanocompósitos calculados por dois métodos diferentes: o primeiro método calculado foi através da porcentagem de grafite a partir da massa final dos nanocompósitos; e o segundo método foi calculado pela porcentagem de grafite a partir dos resíduos de TGA. A diferença entre esses dois métodos calculados refletem a heterogeneidade na composição dos nanocompósitos. Os resultados mostraram que as amostras com a 4,2 e 6,0% de grafite apresentaram a maior diferença entre as quantidades de grafite calculado pelos dois métodos.

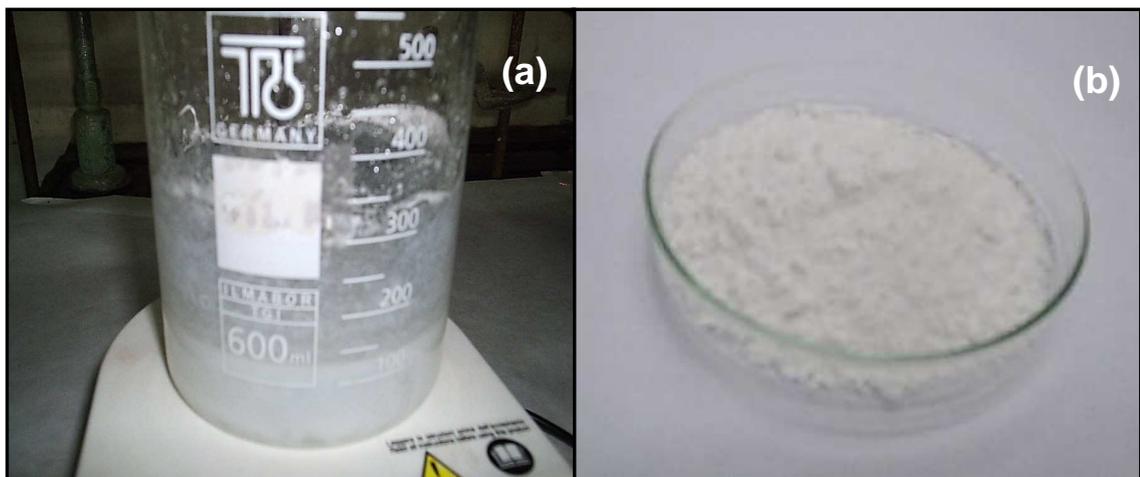


Figura 5.10. Polipropileno obtido após polimerização com catalisador $C_{20}H_{16}Cl_2Zr$. (a) na forma líquida, após 30 minutos de reação; (b) na forma sólida, após secagem.

Os valores das atividades catalíticas dos nanocompósitos foram superiores quando comparadas com a do polipropileno puro, exceto a amostra contendo carga de 1,0% de NG. Assim, podemos afirmar que os grupos oxigenados, resultantes da etapa de intercalação, presentes nas nanolâminas de grafite não desativaram o catalisador metalocênico, indicando que a etapa de preparação das mesmas com o cocatalisador (MAO) foi eficiente.

Tabela 5.2. Quantidade de grafite nos nanocompósitos e atividade catalítica.

Massa de grafite (g)	Massa de Polímero (g)	(1)^a (%)	(2)^b (%)	(3)^c (%)	(2-3) (%)	Atividade Catalítica (KgPol/mol.Zr.h.bar)
0	8,754	1,007 ^d	-	-		3126
0,044	10,64	1,599	0,60	0,769	-0,162	3800
0,087	8,6732	3,131	1,01	2,121	-1,108	3097
0,26	12,33	1,617	4,22	0,907	3,313	4403
0,35	10,4265	3,783	4,80	2,943	1,821	3723
0,43	10,544	3,503	6,02	2,665	3,355	3765

^a Resíduo de TGA

^b Porcentagem de grafite calculado a partir da massa final do polímero

^c Porcentagem de grafite calculado a partir do resíduo de TGA

^d O resíduo do polipropileno puro é devido óxido de Al derivado do co-catalisador, esse valor foi subtraído dos resíduos dos nanocompósitos, para obter a quantidade real de grafite.

A Tabela 5.3 mostra os resultados das análises de DSC do polímero homogêneo e dos nanocompósitos, na qual se observa que a adição das nanolâminas de grafite modificou a temperatura de fusão (T_m) e na cristalinidade (X_c). A adição da menor quantidade de grafite resultou no aumento do valor de T_m, porém maiores quantidades resultaram na diminuição, quando comparados ao PP puro. O grau de cristalinidade apresenta um comportamento similar aquele observado para a T_m. Pequenas quantidades carga contribuem para reorganização morfológica do polímero, porém maiores quantidades resultam num maior grau de agregação entre as partículas de grafite que dificultam a mobilidade das cadeias poliméricas e impedem a organização das cadeias poliméricas, resultando em menores valores de X_c e T_m para maiores quantidades de carga.

Tabela 5.3. Resultado da análise térmica do polipropileno e dos nanocompósitos obtidos por DSC.

Amostra	Tm (°C)	Xc(%)
PP puro	105	22
PP/0,6%NG	113	29
PP/1,0%NG	106	10
PP/4,2%NG	97	15
PP/4,8%NG	96	15
PP/6,0%NG	102	20

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C do polipropileno e do nanocompósito foram realizadas com o objetivo de investigar a influência das nanolâminas de grafite na taticidade do polímero.

As análises de RMN foram realizadas para o polipropileno puro e para o nanocompósito contendo 0,6% de NG. Os nanocompósitos com porcentagens de 1,0; 4,2; 4,8 e 6,0% de NG não foram analisados, pois a presença do grafite dificulta a análise, necessitando a remoção dessas nanocargas. Foi utilizando o método de Soxhlet, para extrair o grafite dos nanocompósitos, no qual se utilizou a decalina como solvente. Mas este solvente não foi eficiente, sendo assim, não foi possível a remoção do grafite do polímero, para realizar as análises das amostras contendo a maior quantidade de carga.

No espectro de RMN ^{13}C do polipropileno, os deslocamentos químicos dos grupos CH_3 , CH_2 e CH situam-se nas regiões 20 - 23,46 - 49 e 28 - 30 ppm, respectivamente, como pode ser observado na Figura 5.11. Observa-se que o espectro de RMN ^{13}C do nanocompósito com 0,6% de nanocarga não apresenta uma diferença significativa em relação ao PP puro.

Na figura 5.12. encontram-se os espectros do PP e do nanocompósito com 0,6% de carga da região do CH_3 e pode ser observado o maior percentual de seqüências isotáticas para ambas as amostras.

O cálculo do percentual de taticidade para cada uma das amostras indica uma taticidade de 84,7% para o PP puro e 88,4% para o nanocompósito contendo

0,6% de NG. A presença das nanolâminas de grafite parece ter aumentado a isotaticidade do polímero o que poderia estar relacionado a um efeito de nucleação das nanocargas de grafite.

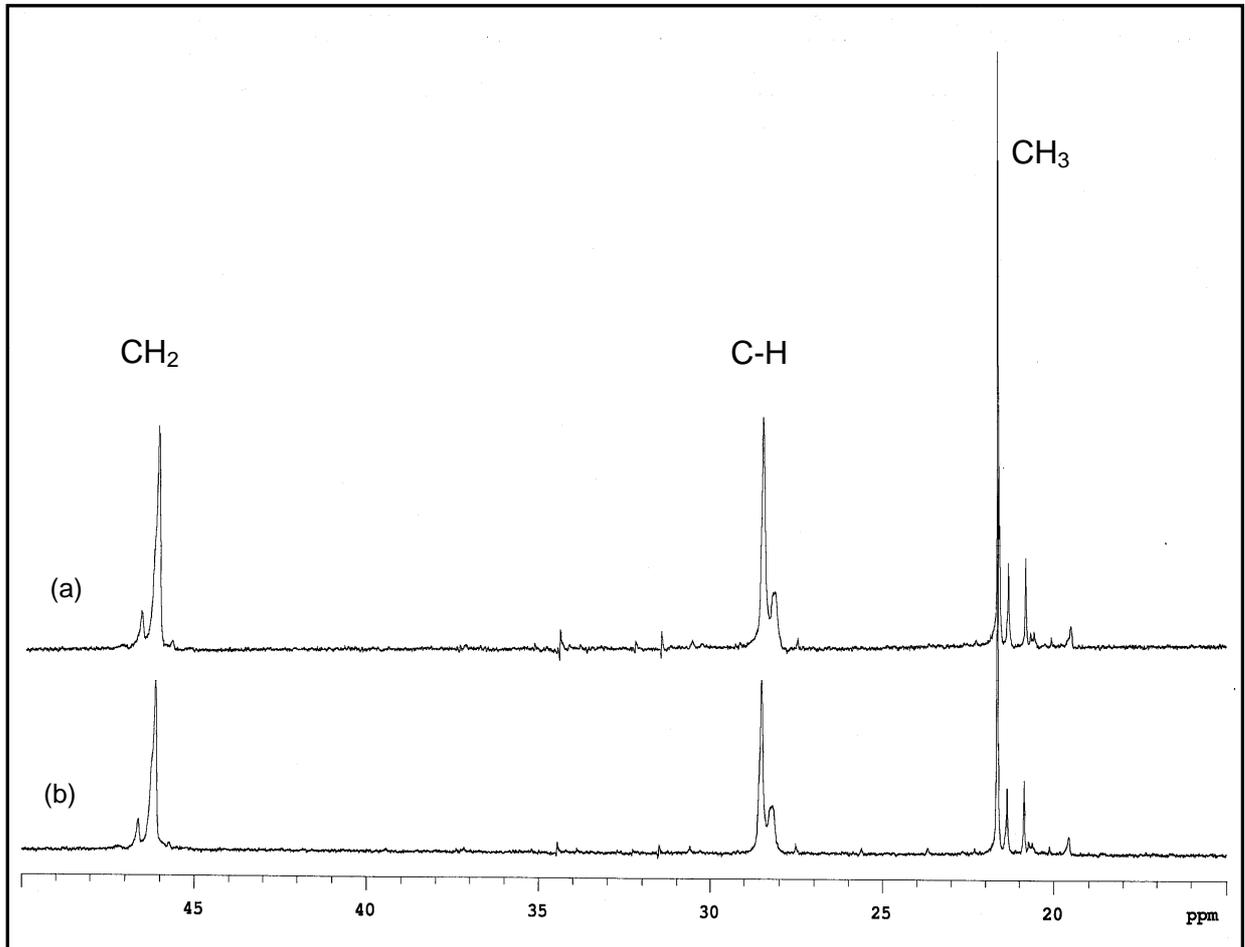


Figura 5.11. Espectro de RMN. (a) PP puro, (b) PP/0,6%NG.

Os resultados de DSC estão coerentes com os de RMN ^{13}C , pois o nanocompósito contendo 0,6% de grafite apresentou maiores valores de grau de cristalinidade e temperatura de fusão, quando comparado ao PP puro.

O grau de cristalinidade do PP é uma consequência da isotaticidade, sendo assim quanto maior a isotaticidade, maior o grau de cristalinidade e temperatura de fusão. Esses resultados podem ser relacionados ao tipo de catalisador utilizado (Indenil) que resulta em polímeros com maior percentual de seqüências isotáticas e a presença das nanolâminas, conforme mencionado anteriormente.

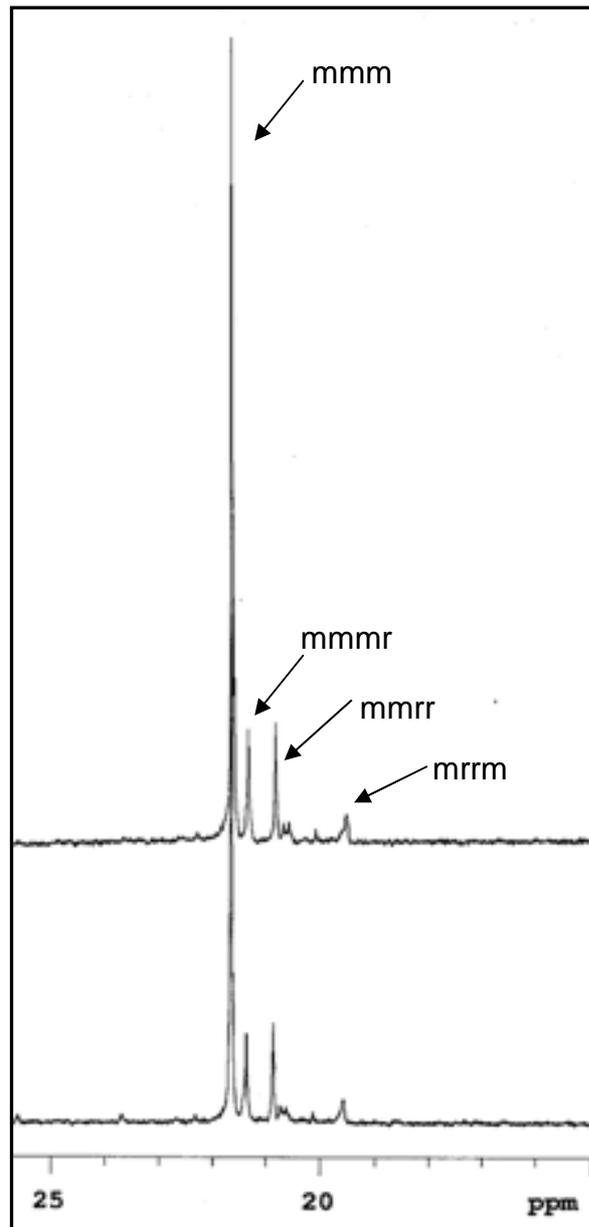


Figura 5.12. Região da metila, picos atribuídos a distribuição da taticidade do PP.

Embora não se tenha os resultados de RMN ^{13}C para os demais nanocompósitos, a partir dos resultados de DSC podemos inferir que maiores teores de nanocargas, resultará em uma diminuição do grau de isotaticidade, pois apresentaram menores valores de cristalinidade e temperatura de fusão.

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a modificação da estrutura do Polipropileno com a adição das nanolâminas de grafite. A Figura 5.13 apresenta o espectro de RAMAN do polipropileno puro, onde é possível observar o desordenamento das cadeias poliméricas.

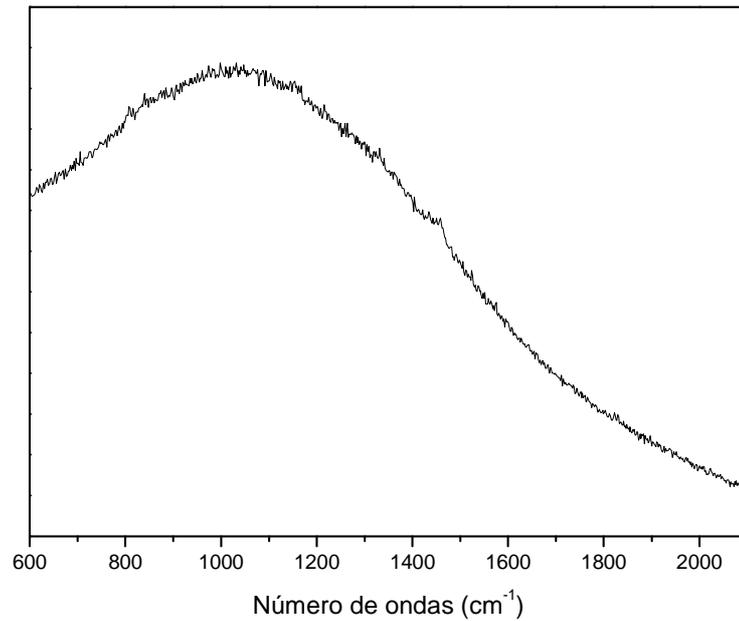


Figura 5.13. Espectro de RAMAN do Polipropileno puro.

Nas Figuras 5.14. e 5.15. se observa os espectros do nanocompósitos PP/NG com diferentes porcentagens de nanolâminas de grafite (0,6 – 6,0% NG v/v). Os resultados de Raman dos nanocompósitos foram feitos em espectros diferentes para melhor visualização dos picos correspondentes ao polímero e as nanolâminas de grafite. As bandas em aproximadamente 809, 1180, 1430 cm⁻¹ são referente às ligações C-C, CH₂ e CH₃ respectivamente, do polipropileno.

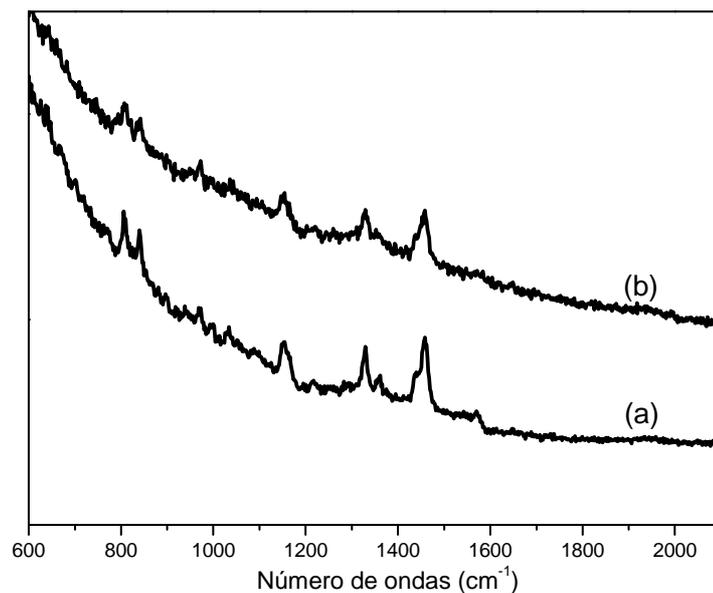


Figura 5.14. Espectro de RAMAN. (a) PP/0,6%NG (b) PP/1,0%NG.

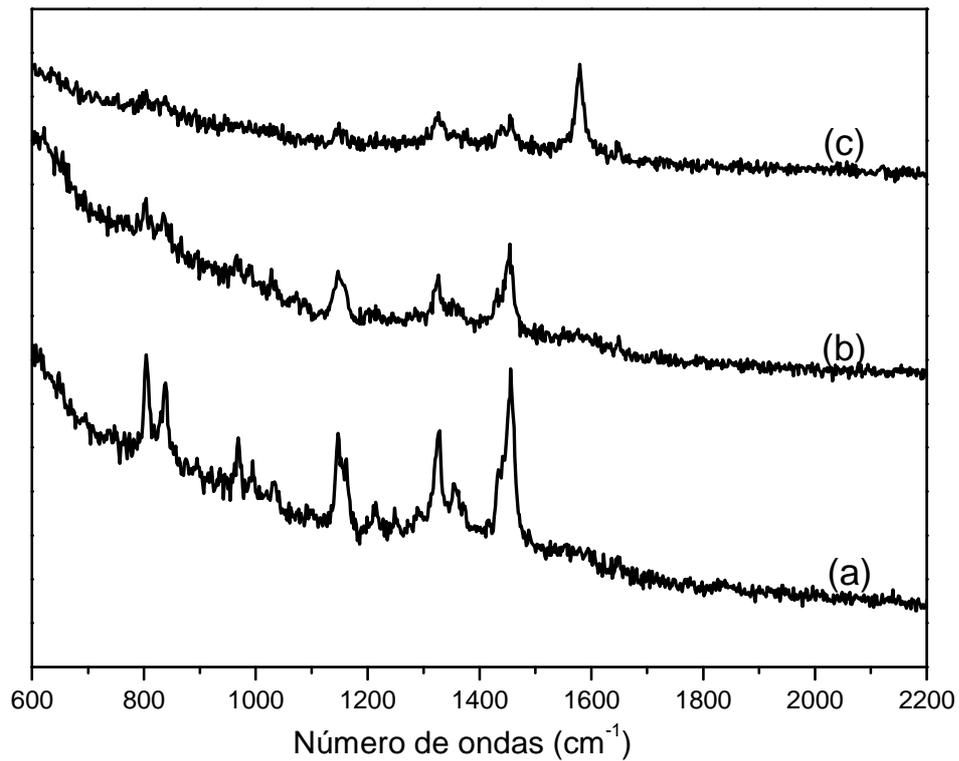


Figura 5.15. – Espectro RAMAN. (a) PP/4,2%NG (b) PP/4,8%NG (c) PP/6,0%NG.

A partir dos dados de Raman do PP puro e dos nanocompósitos podemos observar que a adição das nanolâminas de grafite provocou um ordenamento das cadeias poliméricas em relação ao PP.

A análise de difração de raios X (DRX) do polipropileno evidencia cinco picos característicos, relativo às regiões cristalinas α do polipropileno isotático (iPP), em $2\theta = 14; 17; 18,5; 21,3$ e $21,8^\circ$ que correspondem aos planos (110), (040), (130), (111) e (131), respectivamente (Figura 5.16) [7, 32, 127].

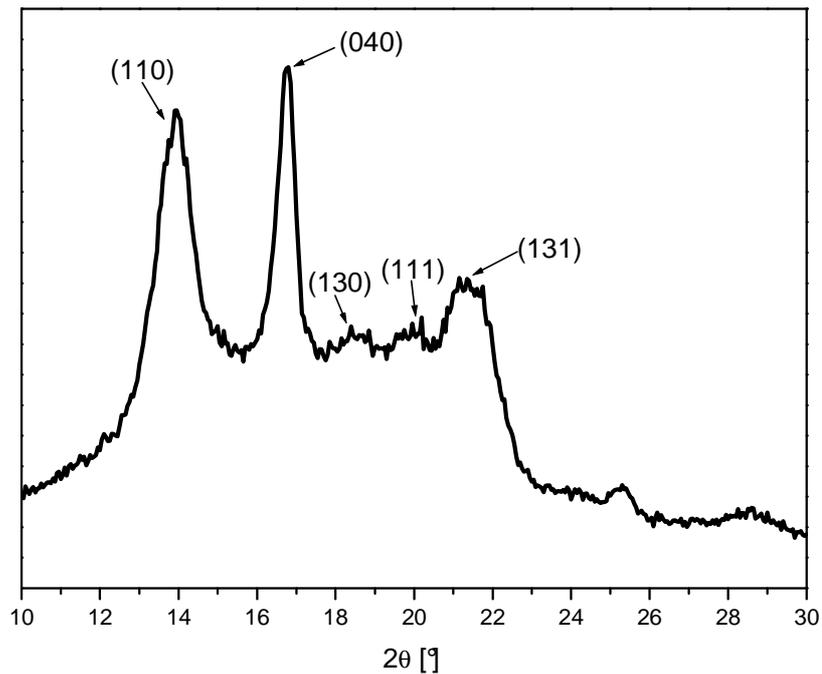


Figura 5.16. Espectro de difração de raios-x do Polipropileno puro.

A Figura 5.17. apresenta os difratogramas do polipropileno puro e dos nanocompósitos PP/NG. O pico em $26,45^\circ$ corresponde ao plano (002) das nanolâminas de grafite e é visível no difratograma a partir da concentração de 4,2% de NG. Quanto maior a quantidade de nanocarga na matriz polimérica, mais evidente é o pico em $26,45^\circ$ correspondente as nanolâminas de grafite.

As distâncias entre as camadas de grafeno (d_{002}) e o tamanho do cristal (C) foram estimadas pela lei de Bragg e pela equação de Scherrer, respectivamente, para os nanocompósitos. A Tabela 5.4 mostra que as distâncias entre as camadas de grafeno aumentaram após a adição de 4,2% de NG, ou seja, quanto maior a quantidade de nanocarga adicionada na matriz polimérica, maior é a distância entre as lâminas de grafeno, isto indica que a matriz de PP cresceu entre as nanolâminas de grafite, em função dos sítios ativos criados pelo tratamento com MAO. Esse resultado parece estar de acordo com os obtidos a partir das micrografias de MET, conforme será descrito a seguir.

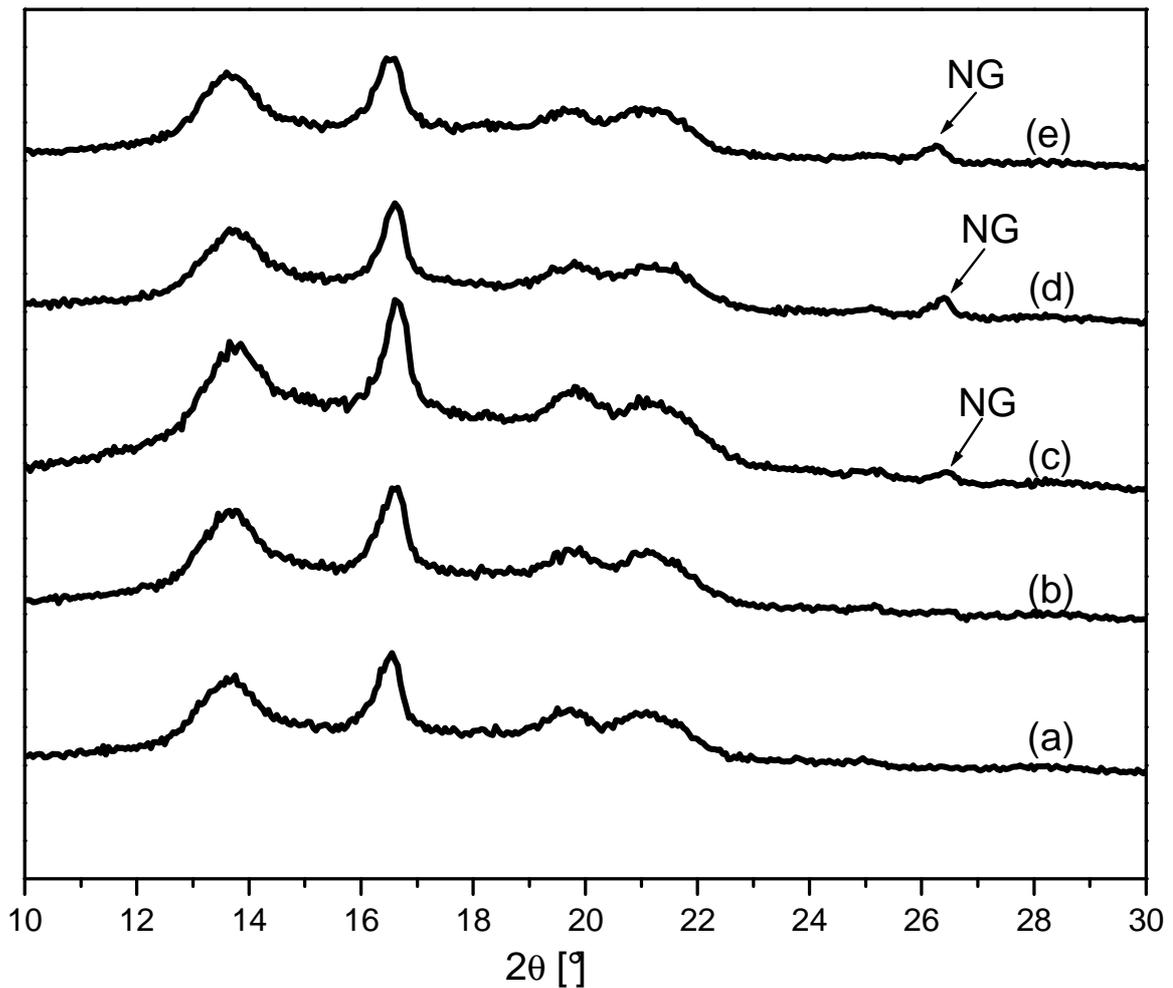


Figura 5.17. Espectro de difração de raios X. (a) PP/0,6%GN (b) PP/1,0%GN (c) PP/4,2%GN (d) PP/4,8%GN (e) PP/6,0%GN.

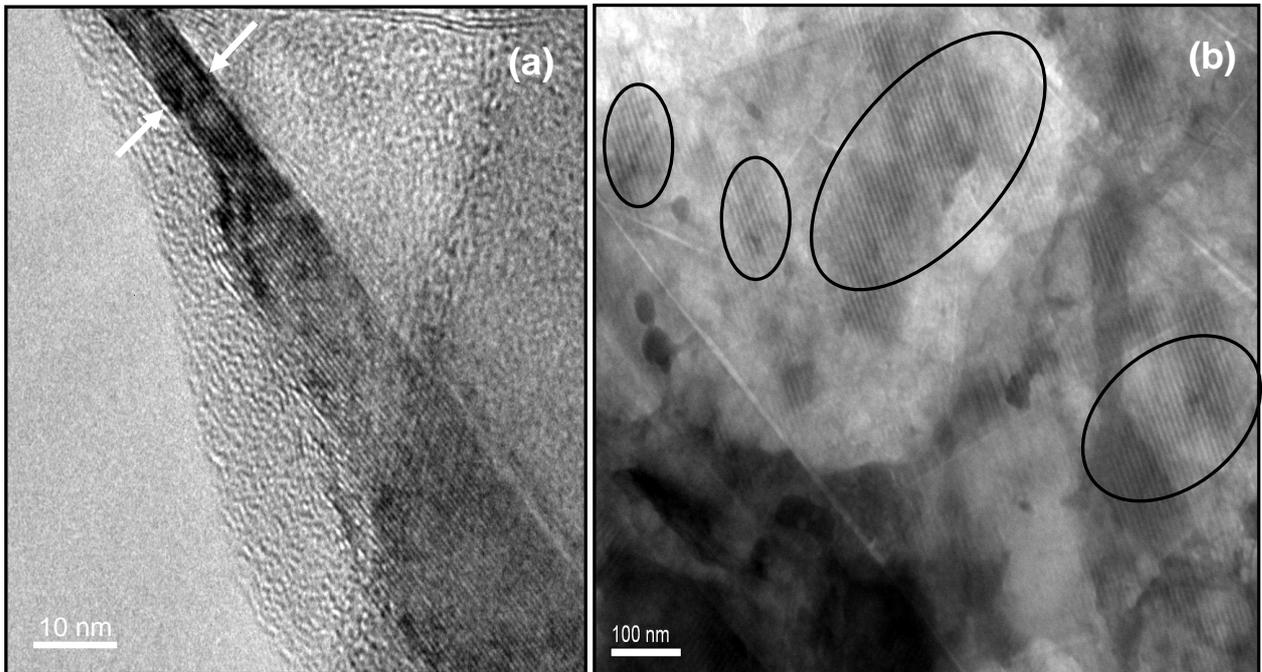
Tabela 5.4. Parâmetros dos nanocompósitos dos dados de DRX.

Amostra	2θ (°)	d_{002} (nm)	C (nm)
PP/0,6% NG	-	-	-
PP/1,0% NG	-	-	-
PP/4,2% NG	26,45	0,336	51,01
PP/4,8% NG	26,40	0,337	62,80
PP/6,0% NG	26,25	0,339	68,00

A Figura 5.18. mostra as imagens de MET das nanolâminas de grafite e dos nanocompósitos PP/NG. As imagens de MET indicam que as amostras dos nanocompósitos são constituídas por lâminas de grafeno muito finas, com

espessuras de 3,3 – 6,8 nm, separadas por uma distância que variam de 4,8 – 26 nm e com diferentes orientações. Esses dados indicam uma boa dispersão das nanolâminas de grafite na matriz polimérica [8, 128].

Durante o tratamento da grafite natural em flocos com ácidos (sulfúrico e nítrico), para promover a esfoliação do grafite, algumas ligações duplas do carbono foram oxidadas, levando a presença de grupos funcionais contendo oxigênio (-COOH, OH) [8, 128]. A existência desses grupos funcionais permite que as nanolâminas funcionem como um suporte para o catalisador MAO, que juntamente com o catalisador forma a espécie catalítica ativa no interior das camadas de grafite e na presença do monômero promove o crescimento da cadeia polimérica entre as mesmas. Assim, a partir dos resultados de DRX e TEM, pode-se dizer que a matriz de polipropileno cresceu entre as nanolâminas de grafite, tanto no nanocompósito com um menor teor de nanocarga (1,0%) quanto com o maior teor de nanolâminas de grafite (6,0%), indicando que a metodologia de polimerização “*in situ*” foi adequada para a preparação dos nanocompósitos com uma boa dispersão do grafite na matriz polimérica [10, 56, 129].



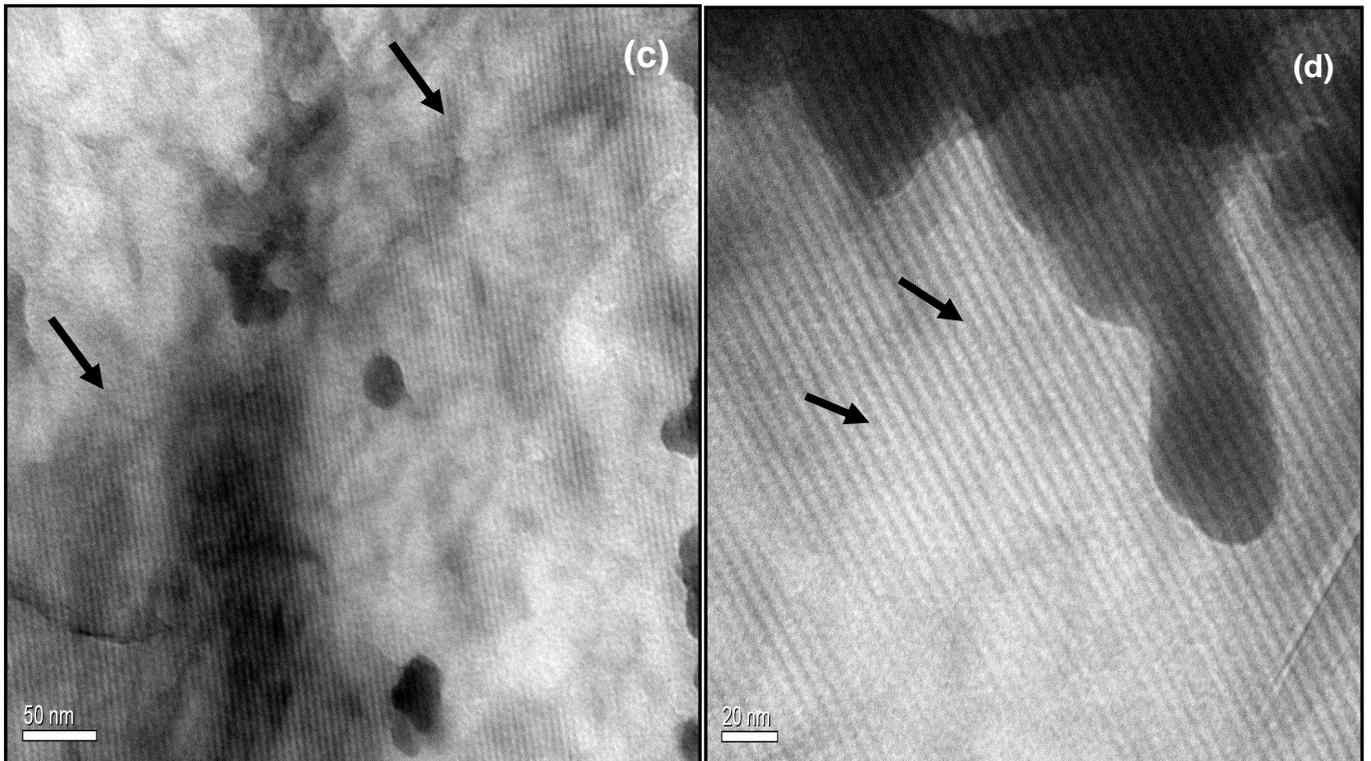


Figura 5.18. Imagens de MET das NG e dos nanocompósitos PP/NG. (a) Nanolâminas de grafite com ampliação de 10 nm ; (b) PP/1,0%NG com ampliação de 100 nm; (c) PP/6%NG com ampliação de 50 nm; (d) PP/6,0%NG com ampliação de 20 nm.

As propriedades dos nanocompósitos poliméricos dependem fortemente de sua morfologia. A análise morfológica do PP e dos nanocompósitos (PP/GN) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 1000X.

Na Figura 5.19 podemos observar a morfologia do polipropileno e dos nanocompósitos com 0,6; 1,0; 4,2; 4,8 e 6,0% de nanolâminas de grafite respectivamente. A Figura 5.19-a mostra morfologia do polipropileno, no qual pode-se observar uma mistura homogênea, com uma superfície uniforme. As amostras contendo as nanocargas apresentaram superfície mais irregular que a do PP puro, no entanto estas são diferentes entre si, no qual indica que a adição das NG na matriz polimérica modificou a morfologia dos nanocompósito.

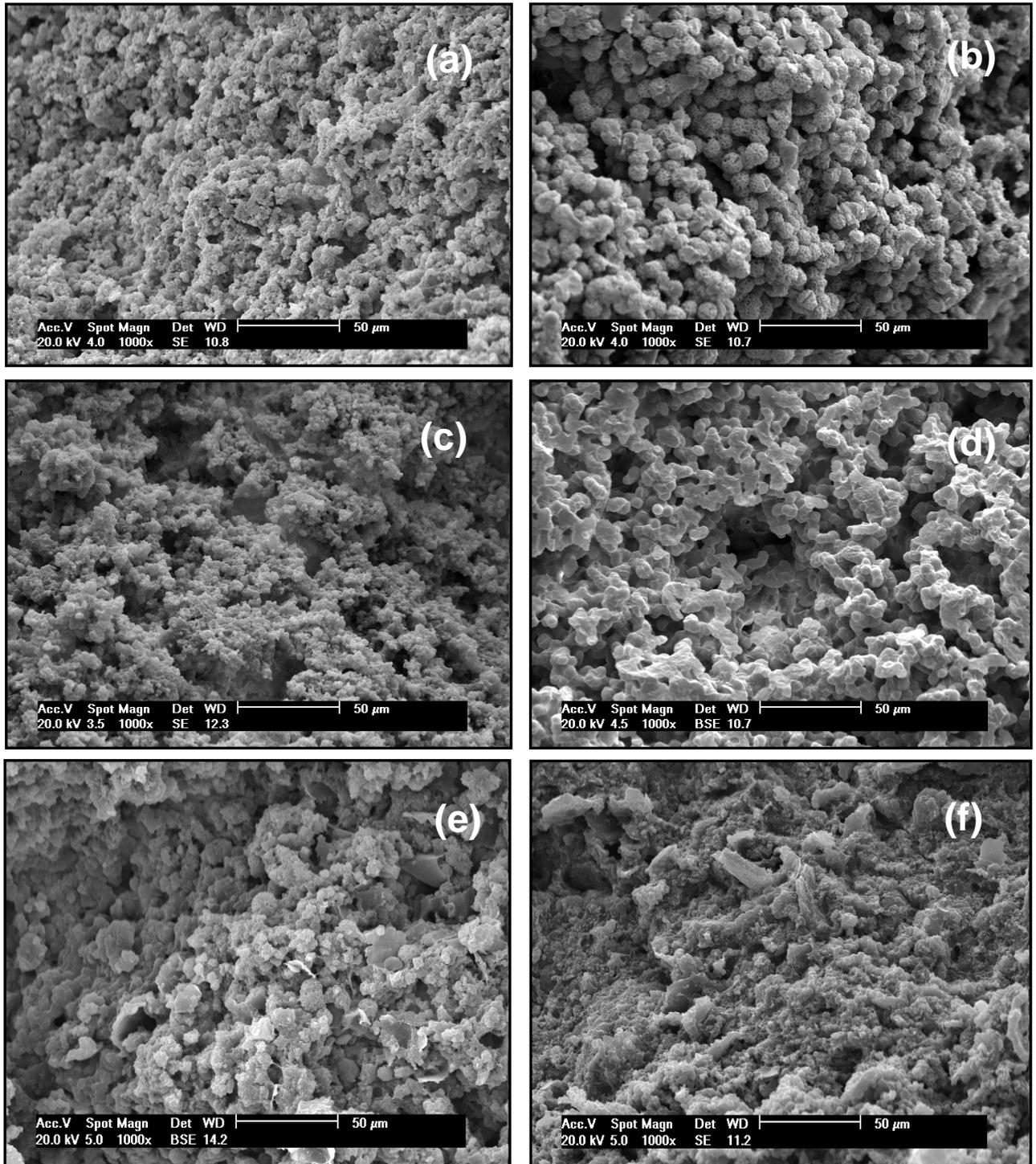


Figura 5.19. Micrografia de MEV da superfície de fratura, com ampliação de 1000x. (a) Polipropileno puro, (b) PP/0,6%GN, (c) PP/1,0%GN, (d) PP/4,2%GN, (e) PP/4,8%GN, (g) PP/6,0%GN.

5.2.2. Propriedades térmicas e mecânicas

Uma característica importante dos polímeros é sua estabilidade em temperaturas elevadas. A Tabela 5.5 apresenta os resultados da análise termogravimétrica e a Figura 5.20. a curva de estabilidade térmica do PP puro e dos nanocompósitos (PP/GN).

A incorporação de grafite modificou a estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparada com o polipropileno puro. Com relação aos resultados apresentados, pode-se dizer que a quantidade de nanocarga influencia na temperatura de degradação dos nanocompósitos, mas sem uma tendência definida.

Tabela 5.5: Temperatura máxima de degradação.

Amostra	T max (°C)
Polipropileno Puro	454,57
PP/0,6%NG	453,44
PP/1,0%NG	444,57
PP/4,2%NG	462,43
PP/4,8%NG	452,11
PP/6,0%NG	473,36

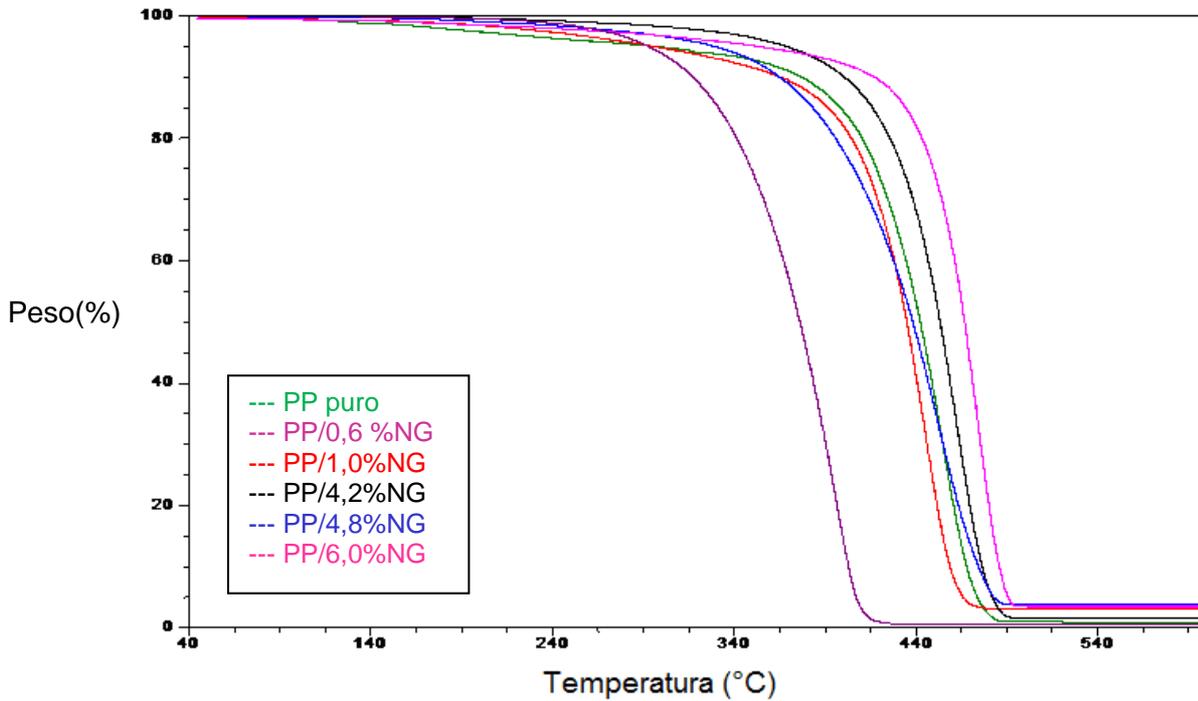


Figura 5.20. Estabilidade Térmica do polipropileno e dos nanocompósitos.

As propriedades mecânicas, os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) obtidos pela técnica de IHT do polipropileno puro e dos nanocompósitos poliméricos (PP/NG) são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Resultados das propriedades mecânicas obtidas pela técnica de IHT das amostras de PP e dos nanocompósitos PP/NG.

Amostras	Dureza [MPa]	Desvio padrão	Módulo de Elasticidade [MPa]	Desvio padrão
PP puro	11,51	± 1,76	320	± 20
PP/0,6%NG	11,99	± 1,07	460	± 40
PP/1,0%NG	2,64	± 0,79	60	± 10
PP/4,2%NG	2,59	± 0,48	70	± 10
PP/4,8%NG	6,41	± 0,58	220	± 10
PP/6,0%NG	4,29	± 0,48	120	± 10

Através desta técnica foi possível observar embora não se verifique uma tendência, pode-se dizer que a adição das nanolâminas provocou uma diminuição dos valores dessas propriedades, quando comparado ao polímero puro (Figura 5.21.).

Estes resultados podem ser devido ao processo usado na preparação das amostras, as quais foram prensadas a frio (sintetização a verde), desta maneira as amostras com maiores quantidades de grafite, podem ter apresentado uma maior porosidade.

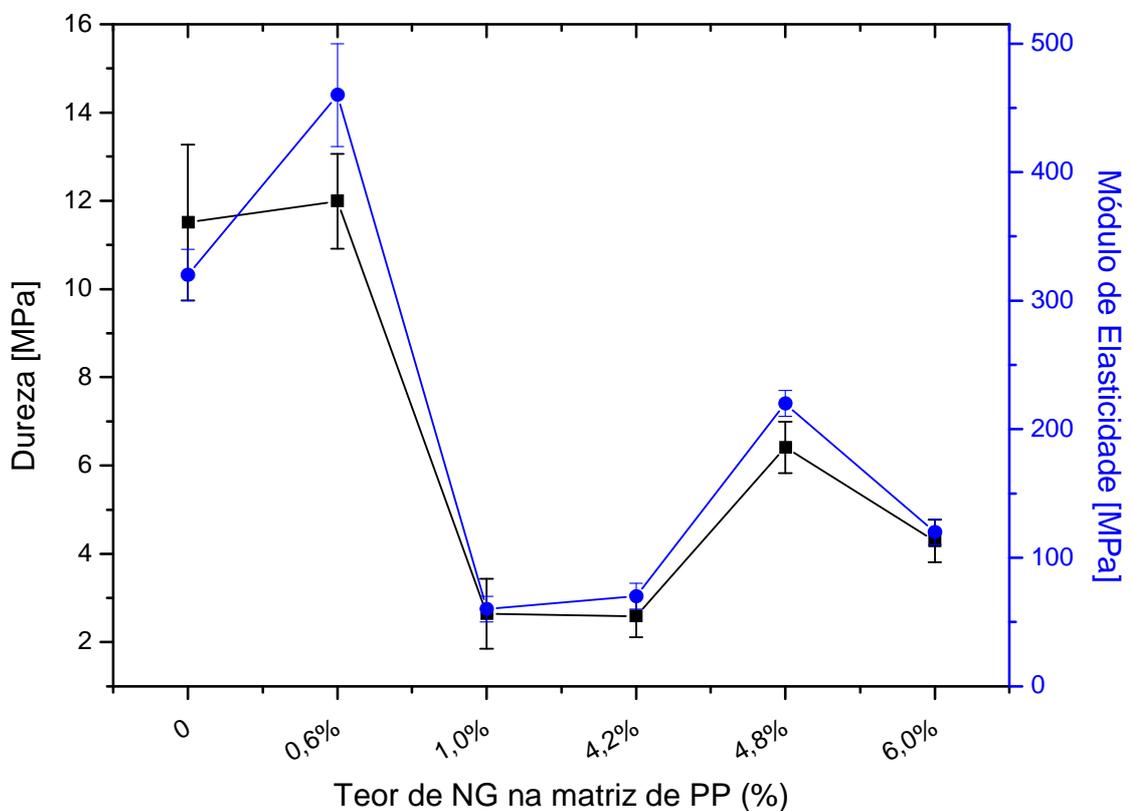


Figura 5.21. Gráfico das propriedades mecânicas do PP e dos nanocompósitos.

O grau de cristalinidade de um polímero influencia nas propriedades mecânicas do mesmo, uma vez que afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares. De uma maneira geral se tem que quanto maior o grau de cristalinidade de um polímero maior é sua resistência mecânica, e mais quebradiço ele se torna. A Figura 5.22. mostra que não é possível estabelecer essa correlação

entre as propriedades mecânicas e o grau de cristalinidade dos nanocompósitos obtidos com diferentes quantidades de grafite. Esse fato pode ser atribuído a metodologia de preparação das amostras para os ensaios de nanodureza, conforme discutido anteriormente.

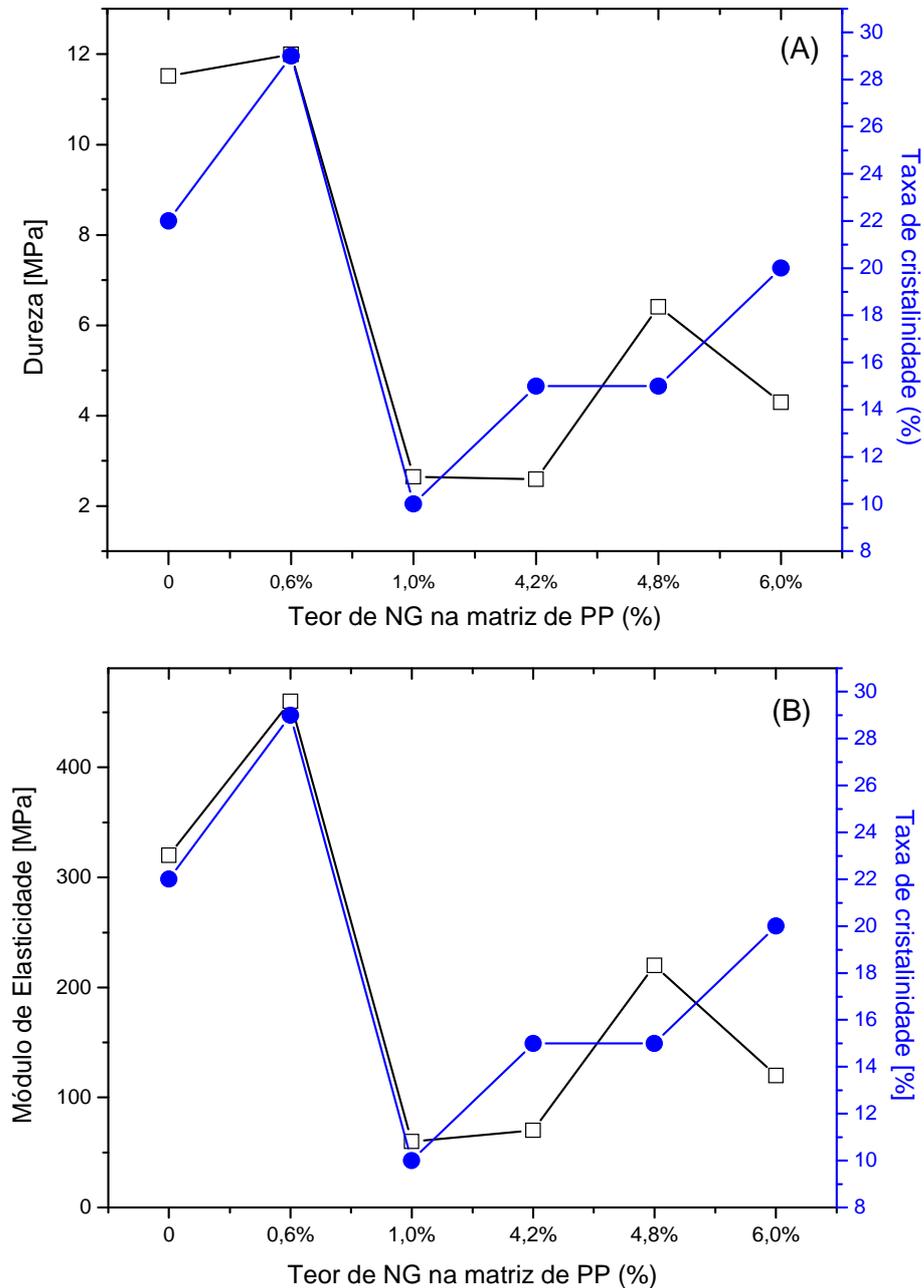


Figura 5.22. Gráfico das propriedades mecânicas e cristalinidade. (a) Dureza com relação à cristalinidade. (b) Módulo de elasticidade com relação à cristalinidade.

Foram realizadas medidas de densidade para avaliação da modificação dessa propriedade no polipropileno com a adição de grafite, pois as nanolâminas de

grafite apresentam baixa densidade, conseqüentemente a redução desta medida nos nanocompósitos poliméricos. A Tabela 5.7. lista os valores médios de densidade obtidos para o polipropileno puro, nanolâminas de grafite e para os nanocompósitos (PP/NG). Os menores valores de densidade foram observados para as amostras com concentrações de 4,2 e 4,8% de NG.

Tabela 5.7. Densidade do PP, NG e dos nanocompósitos.

Amostra	Densidade (g/cm³)	Desvio padrão
Polipropileno puro	0,9300	± 0,015
Nanolâminas de Grafite	0,4000	± 0,010
PP/0,6% de NG	0,7913	± 0,005
PP/1,0% de NG	0,7931	±0,013
PP/4,2% de NG	0,7123	±0,011
PP/4,8% de NG	0,7167	±0,05
PP/6,0% de NG	0,7697	±0,006

A determinação do teor de vazios é importante quando se trata de compósitos, pois o teor de vazios pode influenciar nas propriedades mecânicas. A Tabela 5.8. apresenta os valores do teor de vazios obtidos para os nanocompósitos, e o surgimento dos mesmos é favorecido pelo tipo de prensagem utilizado.

Tabela 5.8. Resultados do teor de vazios dos nanocompósitos.

Amostra	Teor de Vazios (%)
PP/0,6% de NG	11,81
PP/1,0% de NG	10,77
PP/4,2% de NG	16,70
PP/4,8% de NG	20,46
PP/6,0% de NG	8,06

A Figura 5.23. apresenta os resultados das propriedades mecânicas, onde o teor de vazios influenciou nos valores de dureza e módulo de elasticidade, ou seja, quanto maior o teor de vazios menor foram as propriedades mecânicas.

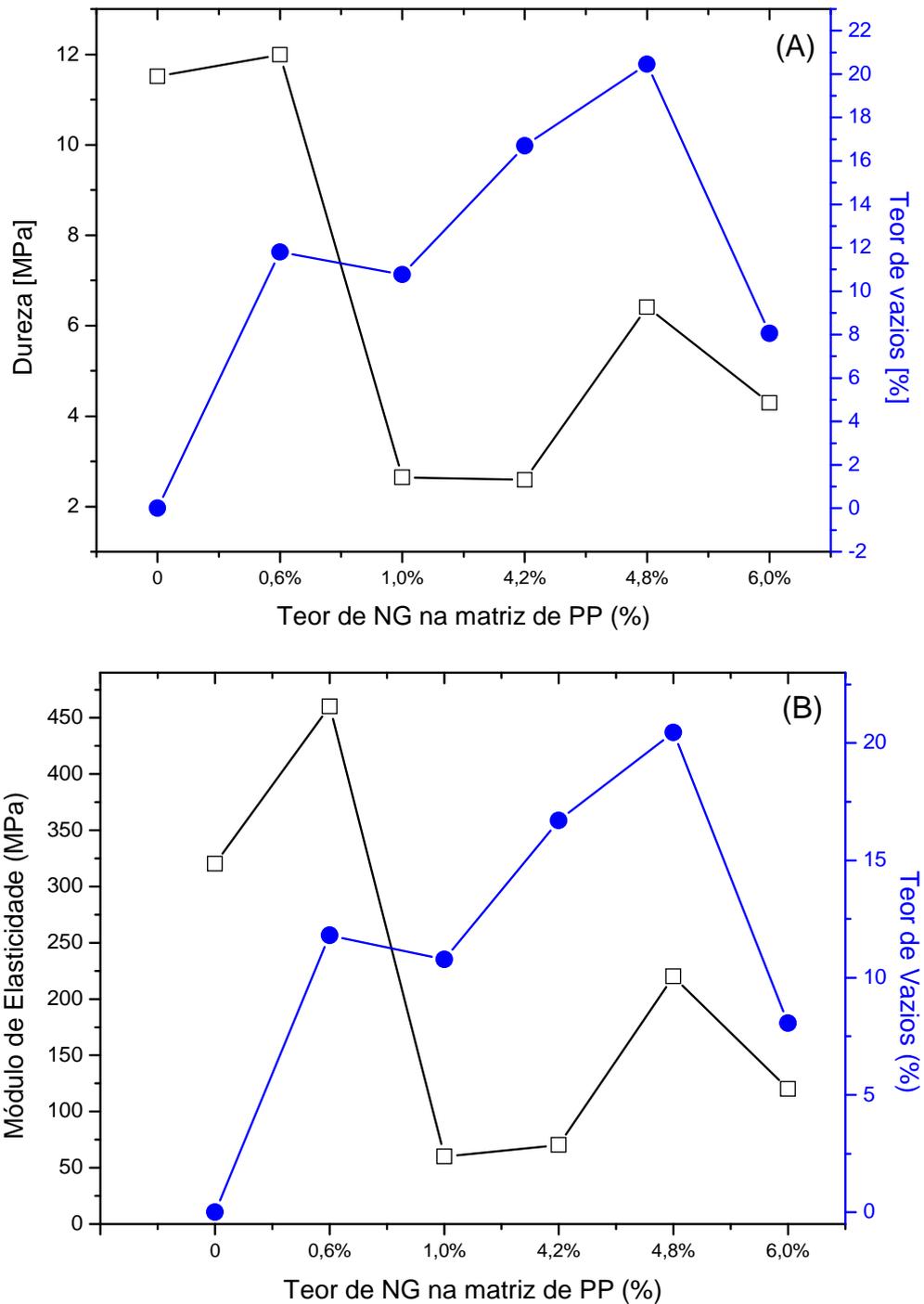


Figura 5.23. Gráfico das propriedades mecânicas e teor de vazios. (a) Dureza com relação ao teor de vazios. (b) Módulo de elasticidade com relação ao teor de vazios.

O teor de vazios nos nanocompósitos pode ser observado através das imagens de MEV dos corpos de prova utilizados no ensaio mecânico (fraturados após imerso em nitrogênio líquido). A micrografia da Figura 5.24. apresenta o mesmo comportamento de fratura nas imagens do PP puro (Figura 5.24-a) e dos nanocompósitos (Figura 5.24-b-c-d-e-f).

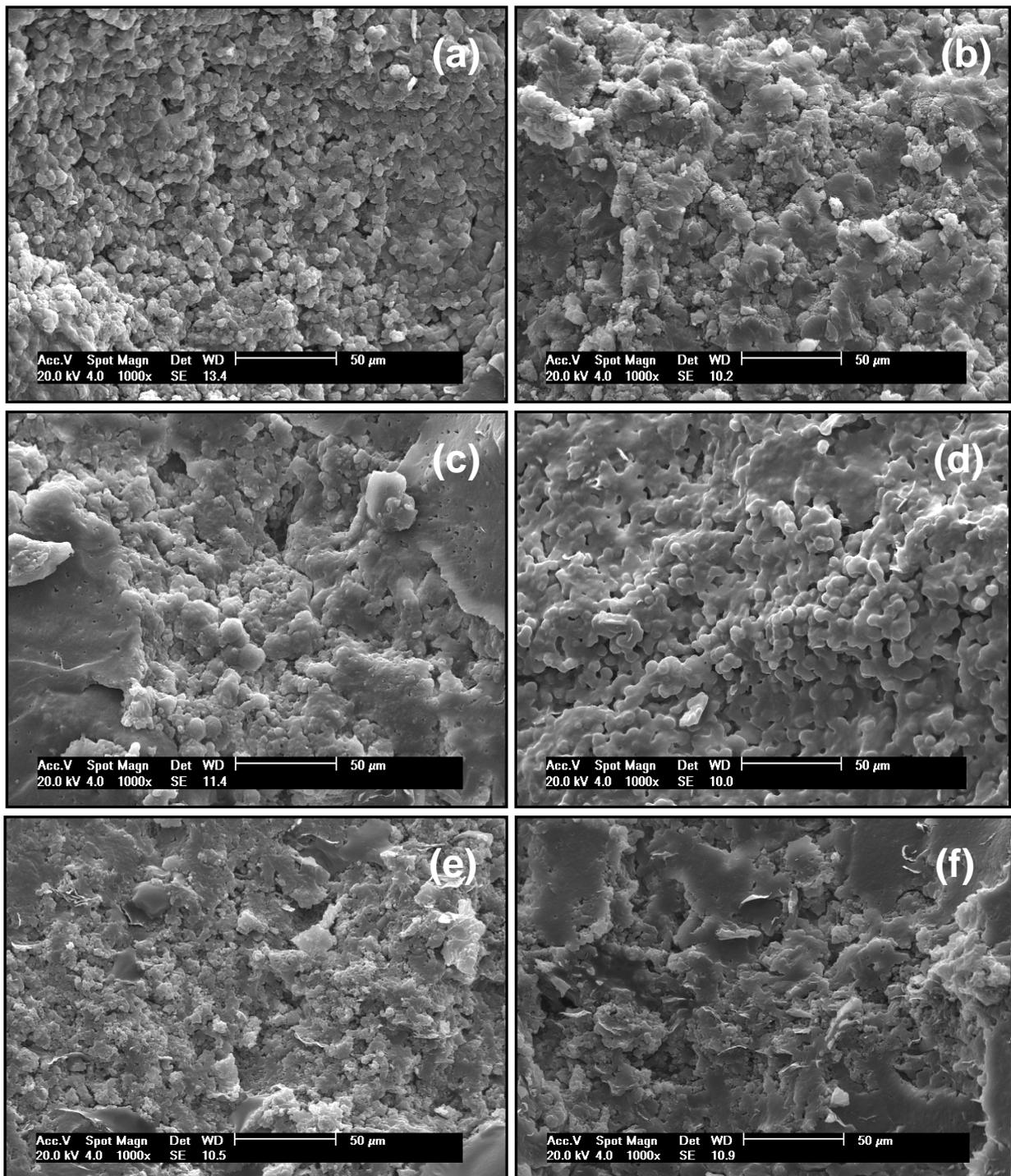


Figura 5.24. Imagens de MEV com ampliação de 1000x. (a) Polipropileno puro, (b) PP/0,6%GN, (c) PP/1%GN, (d) PP/4,2%GN, (e) PP/4,8%GN, (f) PP/6%GN.

6. CONCLUSÕES

A metodologia utilizada para preparar as nanolâminas de grafite mostrou-se satisfatória. O estudo da morfologia por meio das imagens de MEV e MET indicou que os processos físicos e químicos utilizados não danificaram a estrutura do grafite e os espectros de Raman e DRX comprovam a formação de lâminas de grafite com dimensões nanométricas. As nanolâminas obtidas apresentaram espessuras que variam de 4,1 – 57,6 nm.

No processo de polimerização foram utilizados dois tipos de catalisadores metalocênicos [diclorobis(ciclopentadienil)zircônio(IV) dicloro(rac-etilenobis(indenil))zircônio(IV) e temperaturas diferentes de reação (40 e 70°C). Verificou que o catalisador com o ligante ciclopentadienila não mostrou-se ativo na polimerização do propeno em nenhuma das temperaturas estudadas, e as melhores atividades catalíticas foram obtidas na temperatura de 70°C usando o catalisador metalocênico com o ligante indenil.

O processo de polimerização “*in situ*” se mostrou eficiente para a preparação dos nanocompósitos de PP/NG. As análises de TEM e DRX dos nanocompósitos sintetizados indicaram a formação de nanocompósitos intercalados e com uma boa dispersão das nanolâminas de grafite. A fixação do MAO na superfície e entre as camadas das nanolâminas contribuiu para a dispersão homogênea do grafite mesmo nos maiores percentuais das mesmas.

A partir da análise dos resultados de RMN ¹³C e DSC verificou-se que ao adicionar a quantidade de 0,6% de nanolâminas de grafite na matriz polimérica houve um aumento na taticidade, temperatura de fusão e grau de cristalinidade. Os resultados de TGA mostraram que a adição das nanolâminas de grafite aumentou a estabilidade térmica dos nanocompósitos, exceto com a adição de 0,6% de NG. As

imagens de MEV e MET dos nanocompósitos poliméricos, quando comparadas a do PP puro, indicaram uma modificação na morfologia e a boa interação entre o polímero e as nanolâminas de grafite.

O ensaio das propriedades mecânicas dos nanocompósitos apresentou baixa dureza e módulo de elasticidade quando comparado ao polipropileno puro. Estes resultados devem estar relacionados ao modo utilizado na preparação dos copos de prova, no qual se utilizou prensagem a frio (sinterização a verde). Este tipo de preparação de amostra favorece o surgimento de vazios, no qual influencia negativamente nas propriedades mecânicas. O teor de vazios foi visualizado nas imagens de MEV dos corpos de prova resultante do ensaio mecânico, que foram fraturados depois de imersos em nitrogênio líquido.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões puderam ser consideradas como continuidade e complementação do presente trabalho, como:

- Investigar uma nova maneira de preparar os corpos de prova para ensaio mecânico (IHT), onde a amostra possa ser fundida e prensada, pois desta maneira o número de vazios poderia ser quase nulo.

- Estudar as propriedades mecânicas através de DMA, utilizando uma micro-injetora para a preparação dos corpos de prova.

- Estudar as propriedades elétricas dos nanocompósitos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] DURAN, N.; Mattoso, L.H.C; Morais, P.C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** São Paulo: Artliber, 2006. 208p.

[2] HUSSAIN, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. **Journal of Composites Materials.** v. 40, p. 17, 2006.

[3] GIANNELIS, E.P. Polymer layered silicate nanocomposites. **Advanced Materials.** v. 8, p. 29-35, 1996.

[4] Orbys desenvolvimento de tecnologia de materiais. Site: www.orbys.com.br acessado em Julho de 2009.

[5] RAULT, F.; Pleyber, E.; Campagne, C.; Rochery, M.; Giraud, S.; Bourbigot, S.; Devaux, E. Effect of manganese nanoparticles on the mechanical, thermal and fire properties of polypropylene multifilament yarn. **Polymer Degradation and Stability.** v. 94, p. 955-964, 2009.

[6] THAT, T.T.M.; Sarazin, F.P.; Cole, C.K.; Bureau, M.N.; Denault, J. Polyolefin nanocomposites: Formulation and development. **Polymer Engineering and Science.** v. 44, p. 1212-1219, 2004.

[7] CAUSIN, V.; Marega C.; Marigo, A.; Ferrara, G.; Ferraro, A. Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites. **European Polymer Journal.** v. 42, p. 3153-3161, 2006.

[8] CHEN, G.; Wu, D. J., Weng, W. G. Preparation of Polymer/Graphite conducting Nanocomposite by Intercalation Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science.** v. 82, p. 2506-2513, 2001.

- [9] DU, X. S.; Xiao, M.; Meng, Y.Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**. v. 40, P. 1489-1493, 2004.
- [10] XIAO, M.; Sun, L.; Liu, J.; Li, Y.; Gong, K. Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites. **Polymer**. v. 43, p. 2245-2248, 2002.
- [11] Grupo ETC – Action Group on Erosion Technology and Concentration; tradução de Pedrozo, J. F; Borghetti, F. **Nanotecnologia – Os riscos da tecnologia do futuro**. Porto Alegre: L&PM, p. 197, 2005.
- [12] KALAITZIDOU, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold. **Composites Science and Technology**. v. 67, p. 2045 – 2051, 2007.
- [13] PAUL, D.R.; Roberson, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187-3204, 2008.
- [14] DURANT, W. **A história da filosofia**. Coleção os pensadores. Ed. Nova cultural, São Paulo, 2000.
- [15] SOUZA, J. C. **Os pensadores pré-socráticos: fragmentos, doxologia e comentários**. Coleção os pensadores. Ed. Nova Cultural, São Paulo, 2000.
- [16] HAWKING, S. W. **Uma breve história do tempo: do big bang aos buracos negros**. 30ª edição. Rocco: Rio de Janeiro, 1988.
- [17] CHANDY, M. J.; Adhikaram, C.; Samuel, K. T., Chackalakkal, S. M. **Modern approach to chemistry**. 4th edition. TASSC Publications Thiruvananthapuram, 1997.
- [18] DREXLER, E. K. **Engines of creation: the coming era of nanotechnology**. Fourth Estate, 1990.

- [19] DREXLER, E. K., PETERSON, C., PERGAMIT, G. **Unbounding the future: the nanotechnology revolution.** William Morrow and Company, Inc.: New York, 1991.
- [20] MORROW, W. and Company, Inc.: New York, 1991.
- [21] FISHBINE, G. **The investor's guide to nanotechnology & micromachines.** John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2002.
- [22] WILSON, M.; Kannangara, K.; Smith, G., Simmons, M., Raguse, B. **Nanotechnology: basic science and emerging technologies.** UNSW Press: Sidney, 2002.
- [23] TANIGUCHI, N. **The development of achievable machining accuracy: from current status in, and future trends of, ultraprecision machining and ultrafine materials processing.** Annals of the CIRP, v.32, n.2, p.573, 1983.
- [24] TANIGUCHI, N., (Ed). **Nanotechnology: integrated processing systems for ultra-precision and ultra-fine products.** Oxford University Press: Oxford, 1996.
- [25] REED, M. A. **Molecular electronics: current status and future prospects.** FED, v.11, n..1, p.57-66, 2000.
- [26] DUTTA, J. **Nanomaterials.** Swiss Federal Institute of Technology, 2003.
- [27] GALEMBECK, F. **Polímeros e nanotecnologia. Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v.13, p.1, 2003.
- [28] MANP, E. B; **Polímeros: como materiais de engenharia.** 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, p. 124-125, 1991.
- [29] TAVARES, M. I. B. **Nanocompósitos Poliméricos – Parte 2.** Instituto de Macromoléculas, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em:

<http://www.metalmat.ufrj.br/escolanano/Nanocompositos_polimericos_preparacao_propriedades_PT2_MarialnesTavares.pdf> Acesso em: 15 de dezembro de 2008.].

[30] ZHU, J.; Uhl, F. M.; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A.; Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability. **Chemical Materials**. v. 13, p. 4649, 2001.

[31] SCHAEFER, D.W.; Justice, R.S. Broad-Band Electrical Conductivity of High Density Polyethylene Nanocomposites with Carbon Nanoadditives: Multiwall Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers. **Macromolecules**. v. 40, p. 8501-8517, 2007.

[32] GOPAKUMAR, T. G.; Pagé, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. **Polymer Engennering. Science.**, v. 44 (6), p. 1162-1169, 2004.

[33] BERNSHTEIN, V. A.; et al. **Journal Polymer Science**. v. 40, p. 1056, 2002.

[34] DEBELAK, B.; Lafdi, K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. **Carbon**. Dayton, US, v. 45, n. 9, p. 1727-1734, 2007.

[35] GONZÁLES, I.; Equiazábal, J. I.; Nazábal, J. Exfoliated PA6,6 nanocomposites by modification with PA6. **Polymer**. V. 46, p. 2978 – 2985, 2005.

[36] ALEXANDRE, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials . **Materials Science and Engineering**. v. 28, p. 1 – 63, 2000.

[37] KARIAN, H. G. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. Marcel Dekker: New York, 2003.

[38] ALEXANDRE, M.; Pluta, M.; Dubois, P.; Jerome, R. Metallocene catalyzed polymerization of ethylene in the presence of graphite, I. Synthesis and

characterization of the composites. **Macromolecular Chemical Physical**. v. 202, p. 2239 – 2246. 2001.

[39] KALAITZIDOU, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. **Carbon**. v. 45, p. 1446–1452, 2007.

[40] WANG, Y., Chen, F. B., Li, Y. C., Wu, K. C. Melt processing of polypropylene/clay modified with maleated polypropylene compatibilizes. **Composites: Part B**. v. 35, p. 111-124, 2004.

[41] LI, J., Wong, P. S., Kim, J. K. Hybrid Nanocomposites Containing Carbon nanotubes and Graphite Nanoplatelets. **Materials Science and Engineering A**. v. 483, p. 660-663, 2008.

[42] WENG, W., Chen, G., Wu, D. Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6/foliated graphite nanocomposites. **Polymer**. v. 44, p. 8119-8132, 2003.

[43] PANDEY, J. K., Reddy, K. R., Kumar, A. P., Singh, R. P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 88, p. 234-250, 2005.

[44] LU, J., Chen, X., Lu, W., Chen, G. The piezoresistive behaviors of polyethylene/foliated graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**. v. 42, p. 1015-1021, 2006.

[45] FORNES, T. D. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**. v. 42, p. 09929–09940, 2001.

[46] WANG, Z. M., Hoshinoo, K., Yamagishi, N., Kanoh, H., Hirotsu, T. Formation of graphite-derived layered mesoporous carbon materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 93, p. 254–262, 2006.

- [47] CVELBAR, U., Pejovnik, S. Mozetiè, M., Zalar, A. Increased surface roughness by oxygen plasma treatment of graphite/polymer composite. **Applied Surface Science**. v. 210, p. 255-261, 2003.
- [48] AIAYAN, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V. **Nanocomposites Science and Technology**. Wiley VCH: Weinheim, 2003.
- [49] YASMIN, Asma; Luo, Jyi-Jiin; Daniel, Isaac M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1182–1189, 2006.
- [50] FEDULLO, N., Sorlier, E., Sclavons, M., Bailly, C., Lefebvre, J. M., Devaux, J. Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives. **Progress in Organic Coating**. v. 58, p. 87-95, 2007.
- [51] FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering C**. v. 23, p. 763 – 772, 2003.
- [52] GUIMARÃES, Marco Aurélio. **Perfil analítico de grafite**. Rio de Janeiro, Brasil. Departamento Nacional da Produção Mineral, 21p. Bol.16.
- [53] CHEN, G.; Wu, C.; Weng, W.; Wu, D.; Yan, W. Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite. **Polymer**. v. 44, p. 1781-1784, 2003.
- [54] UHL, F.M., Wolkie, C.A. Polystyrene/graphite nanocomposites: effect on thermal stability. **Polymer Degradation and Stability**. v. 76, p. 111-122, 2002.
- [55] GEIM, A. K., Novoselov, K. S. **The rise of graphene, Nature Materials**. v. 6, p.183-191, 2004.

- [56] CHEN, G.; Weng, W.; Wu, D.; Wu, C.; Lu, J.; Wang, P.; Chen, X. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. **Carbon**. v. 42, p. 753-759, 2004.
- [57] ZHENG, G.; Wu, J.; Wang, W.; Pan, C. Characterizations of expanded graphite/polymer composites prepared by in situ polymerization. **Carbon**. v. 42, p. 2839–2847, 2004.
- [58] AFANASOV, I. M.; Morozov, V. A.; Kepman, A. V.; Ionov, S. G.; Seleznev, A. N.; Van Tendeloo, G.; Avdeev, V. V. Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. **Carbon**. v. 47, p. 263–270, 2009.
- [59] CHEN, G.; Weng, W.; Wu, D.; Wu, C. PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties. **European Polymer Journal**. v. 39, p. 2329 – 2335, 2003.
- [60] YANG, J.; Tian, M.; Jia, Q. X.; Shi, J. H.; Zhang, L. Q.; Lim, S. H.; Yu, Z. Z.; Mai, Y. W. Improved mechanical and functional properties of elastomer/graphite nanocomposites prepared by latex compounding. **Acta Materialia**. v. 55, p. 6372–6382, 2007.
- [61] Nacional de grafite, a solução natural. www.grafite.com acessado em julho de 2009.
- [62] GENG, Y.; Wang, S. J.; Kim, J. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 336, p. 592 – 598, 2009.
- [63] WISSLER, M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. **Journal of Power Sources**. v. 156, p. 142–150, 2006.

[64] WARNER, J. H.; Schäffel, F.; Rummeli, M. H.; Büchner, B. Examining the edges of multi-layer graphene sheets. **Chemistry of Materials**. v. 21, p. 2418 – 2421, 2009.

[65] FUKUSHIMA, H.; Drzal, L. T. **17th Annual Amrecican Society for Composites Technical Conference**. West Lafayette, in CD-ROM, 2002.

[66] UHL, F. M.; Wilkie, C. A. Preparation of nanocomposites from styrene and modified graphite oxides. **Polymer Degradation and Stability**. v. 84, p. 215–226, 2004.

[67] LI, J. Sham, L.; Kim, J. K.; Marom, G. Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology**. v. 67, p. 296–305, 2007.

[68] MAI, Y. W.; Yu, Z. Z. **Polymer nanocomposites**. Woodhead Publishing: Cambidge, 2006.

[69] SONG, L. N.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Electrically conductive nanocomposites of aromatic polydisulfide/expanded graphite. **Composites Science and Technology**. v. 66, p. 2156–2162, 2006.

[70] MU, Q., Feng, S. Thermal conductivity of graphite/silicone rubber prepared by solution intercalation. **Termochimica Acta**. v. 462, p. 70 – 75, 2007.

[71] SUBRAHMANYAM, K. S.; Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. **Journal of Materials Chemistry**. v. 18, p. 1517 – 1523, 2008.

[72] CUNNIGHAM, N., Lefèvre, M., Dodelet, J. P., Thomas, Y., Pelletier, S. Structural and mechanical characterization of as-compacted powder mixtures of graphite and phenolic resin. **Carbon**. v. 43, p. 3054–3066, 2005.

- [73] CAI, D., Song, M. Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplatelets in organic solvents. **Journal of Materials Chemistry**. v. 17, p. 3678 – 3680, 2007.
- [74] GEORGE, J. J.; Bhowmick, A. K. Ethylene vinyl acetate/expandd graphite nanocomposites by solution intercalation: preparation, characterization and properties. **Journal Material Science**. Kharagpur, India, v. 43, p. 702-708, 2008.
- [75] UM, Q., Feng, S. Thermal conductivity of graphite/silicone rubber prepared by solution intercalation. **Termochimica Acta**. v. 462, p. 70 – 75, 2007.
- [76] CERREZO, F. T., Preston, C. M., Shanks, R. A. Structural, mechanical and dielectric properties of poly(ethylene-co-methyl acrylate-co-acrylic acid) graphite oxide nanocomposites. **Composites Science and Technology**. v. 67, p. 79–91, 2007.
- [77] SUN, G., Li, X., Yan, H., Qiu, J., Zhang, Y. Production of nanosized graphite powders from natural graphite by detonation. **Carbon**. v. 46, p. 476–481, 2008.
- [78] XG Sciences. Graphene Nanoplatelets For Advanced Materials Applications www.xgsciences.com acessado em julho de 2009.
- [79] OTHMAN, N.; Ismail, H.; Mariatti, M. Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 1761–1774, 2006.
- [80] YANG, D.; Hu, Y.; Song, L.; Nie, S.; He, S.; Cai, Y. Catalyzing carbonization function of α -ZrP based intumescent fire retardant polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, p. 2014 – 2018, 2008.
- [81] MONTAGNA, Larissa. *Misturas poliméricas a partir de resíduo plástico urbano*. Santa Cruz do Sul. 2007. 80p. Trabalho de conclusão do curso de Engenharia Ambiental. Universidade de Santa Cruz do Sul, Brasil.

[82] ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/fabricantes.asp>> Acesso: 7 de janeiro de 2009.

[83] VLADIMIROV, V., Betchev, C., Vassiliou, A., Papageogiou, G., Bikiaris, D. Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties. **Composites Science and Technology**. v. 66, p. 2935–2944, 2006.

[84] ALBUQUERQUE, J. A. C. **Planeta Plástico: Tudo que você precisa saber sobre plásticos**. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 2001. 285p.

[85] MODESTI, M.; Lorenzatti, A.; Bon, D.; Besco, S. Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 672–680, 2006.

[86] KAMISSKY, W. Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization **Journal of Chemistry Soc., Danton Trans.** p. 1413-1418, 1998.

[87] NIKKAHAH, S. J.; Ramazani, A.; Baniasadi, H.; Tavakolzadeh, F. Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new in situ Ziegler–Natta catalyst. **Materials & Design**. v. 30, p. 2309–2315, 2009.

[88] HUANG, G.L. Rempel. Prog. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems. **Polymer Science**. v. 20, p. 459-526, 1995.

[89] WASCHBURGER, Márcia Regina. Compósito de Polipropileno com Nanocarga. Porto Alegre. 2006. 75p. Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais. Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

- [90] DING, C., Jia, D., He, H., Guo, B., Hong, H. How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene. **Polymer Testing**. v. 24, p. 94–100, 2005.
- [91] GAN, S.; Jelan, A., OOi, C., Chemistry Dept., University of Malaysia, 1995.
- [92] DOMSKI, G. J.; Rosea, J. M.; Coatesa, G. W.; Boligh, A. D.; Brookhartb, M. Metallocene catalysts for olefin polymerization: Annual review for 1996. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 181, p. 243–296, 1999.
- [93] DIAS, M. L.; Lopes, D. E. B.; Grafov, A. V. Propylene–ethylene copolymers by one-monomer metallocene catalyzed polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 185, p. 57–64, 2002.
- [94] RAZAVI, A. Metallocene catalysts technology and environment. Acad. Paris, Série IIc, **Chemie/Chemistry**. v.3, p. 615-625, 2000.
- [95] KAMISNSKY, W.; Derlin, S.; Hoff, M. Copolymerization of propylene and norbornene with different metallocene catalysts. **Polymer**. v. 48, p. 7271–7278, 2007.
- [96] KAMINSKY, W.; Wiemann, K. Polypropene nanocomposites by metallocene/MAO catalysts . **Composite Interfaces**. v. 13, p. 365 – 375, 2006.
- [97] BRINTZINGER, H.; Fischer, D.; Waymouth, R., A. Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts . **Chem. Inst.. Ed. Engl.** v. 34, p. 1143-1170, 1995.
- [98] SANTOS, J. H. Z.; Fisch, A. G., Cardozo, N. S.M., Secchi, A. R. Alargamento da distribuição de massa molar de polímeros sintetizados com catalisadores metalocênicos Dual-Site. **Quim. Nova**. v. 31, No. 5, p. 1199-1207, 2008.

- [99] MONTAGNA, A.A; Buckhart, R.M; Dekmezian, A.H. The evolution of single-site catalysis. . **Chemtech**. p. 26, 1997.
- [100] KAWAHARAA, N.; Kojoha, S.; Matsuo, S.; Kaneko, H.; Matsugita, T.; Todab, Y.; Mizunob, A.; Kashiwaa, N. Study on chain end structures of polypropylenes prepared with different symmetrical metallocene catalysts. **Polymer**. v. 45, p. 2883–2888, 2004.
- [101] SILVEIRA, F.D. Catalisadores metalocênicos suportados em adutos de MgCl₂ para a polimerização de etileno. Porto Alegre, 2000. 88p. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [102] SINN, H.; Kaminsky, W. **Key numbers and key words. Adv. Organomet. Chem.** p.169-452, 1980.
- [103] SCHELLENBERG, J. Coordination polymerization at very low amounts of methylaluminumoxane as cocatalyst. **European Polymer Journal**. v. 41, p. 3026–3030, 2005.
- [104] REDDY, S.S. & Sivaram, S. "Homogeneous metal/ocene-methylaluminumoxane catalyst systems for ethylene polymerization", Prog. **Polym. Sei.** v. 20, p.309-367, 1995.
- [105] ALT, H.G.; Köppl, A., Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization. Germany. **Chem. Rev.** v. 100, p. 1205, 2000.
- [106] OLABISI, O; Atiquillah, M.; Kaminski, W., J.M.S. – **Ver. Macromol. Chem. Phys.** C37(3), p. 519-554, 1997.
- [107] CHEN, G; et All. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. **Carbon**, v. 41, p.579-625, 2003.

[108] CHUNG, D. D. L. Exfoliation of Graphite. **Journal of Materials Science**. v. 22, p. 4190–4198, 1987.

[109] PANWAR, V.; Mehra, R. M. Study of electrical and dielectric properties of styrene-acrylonitrile/graphite sheets composites. **European Polymer Journal**. v. 44, p. 2367–375, 2008.

[110] WANG, H.; Zhang, H.; Zhao, W.; Zhang, W.; Chen, G. Preparation of polymer/oriented graphite nanosheet composite by electric field-inducement. **Composites Science and Technology**, v.68 p. 238–243, 2008.

[111] GRECO, P.P., *Polimerização de Etileno com catalisador não-metalocênico*. Porto Alegre, 2004. 88p. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

[112] AMAREGO, W.; Perrini, D.; **Purification of Laboratory Chemicals**, 1997, 4^{ed}.

[113] TIOSSO, R.B. Avaliação do desempenho do catalisador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ homogêneo e suportado em sílica e argilominerais nas homo e copolimerizações de etileno e 1-hexeno. 2004, 164p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques.

[114] Moore Jr., E.P. **Polypropylene Handbook**: polymerization, characterization, properties, processing, applications. New York: Hanser Gardner. p. 419, 1996.

[115] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engennering na Introduction**. 4^o ed. Canadá: John Willey & Sons, inc., 1997. 852p.

[116] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11936: **Determinação do peso específico de plásticos com uso de picnômetro**. 1977.

[117] American Society for Testing and Materials. D- 2734-94. **Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics**. United States, 1994.

[118] Handbook of Analytical Methods for Materials. Materials Evaluation and Engineering: Plymouth, 2001.

[119] Cheremisinoff, N. **Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis**. Noyes Publication: New Jersey, 1996.

[120] CANEVAROLO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007. 448p.

[121] LUCAS E. F., Soares B. G., Monteiro E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. e-papers: Rio de Janeiro, 2001.

[122] CHAVES, E.G. Estudo do desempenho de catalisadores metallocênicos binários e avaliação das propriedades de polipropilenos. 2005, 210p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

[123] PAUKKERI, R.; Lehtinen, A. Thermal behaviour of polypropylene fractions: 1. influence of tacticity and molecular weight on crystallization and melting behaviour. **Polymer**, v. 34, n. 19, p. 4075-4082, 1993.

[124] FUKUSHIMA, H.; Drzal, L. T.; Rook, B. P.; Rich, M. J. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanocomposites . **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 85, p. 235 – 238, 2006.

[125] KATBAB, A. A., Hrymak, A. N., Kasmadjian, K. Preparation of Interfacially Compatibilized PP-EPDM Thermoplastic Vulcanizate/Graphite Nanocomposites:

Effects of Graphite Microstructure upon Morphology, Electrical Conductivity, and Melt Rheology. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 107, 3425 – 3433, 2008.

[126] FALCÃO, E. H. L., et al. Production of small single-wall carbon nanohorns by CO₂ laser ablation of graphite in Ne-gas atmosphere. **Carbon**, v. 45, 1364–1469, 2007.

[127] KALAITZIDOU, K.; Fukushima. H. The Nucleating Effect of Exfoliated Graphite Nanoplatelets on the Crystallization of Polypropylene Nanocomposites. **J. Matter Sci**. v. 43, p. 2895-2907, 2008.

[128] Chen, X.; Wei, J.; Huang, W. Novel electrically conductive polypropylene/graphite nanocomposites. **Journal of Materials Science Letters**. v. 21, p. 213-214, 2002.

[129] STEURER, Peter *et al.* Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, p. 316-327, 2009.