



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

IRIS ROBERTO DOS SANTOS FERREIRA

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE GRAFENO, OBTIDO POR ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA,
NAS PROPRIEDADES TÉRMICA E MECÂNICA DO POLIPROPILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para o Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 25 de março de 2022.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Cristine Machado Schwanke

Orientadora

UNIPAMPA

Prof. Dr. Luis Roberto Brüdna Holzle

UNIPAMPA

Prof. Dr. Marcelo Romero de Moraes

UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **LUIS ROBERTO BRUDNA HOLZLE, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/03/2022, às 20:29, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCELO ROMERO DE MORAES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/03/2022, às 20:29, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **CRISTINE MACHADO SCHWANKE, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/03/2022, às 20:30, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0633880** e o código CRC **CF97E4E4**.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
CURSO DE ENGENHARIA DE ENERGIA

IRIS ROBERTO DOS SANTOS FERREIRA

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE GRAFENO, OBTIDO POR ESFOLIAÇÃO
ELETROQUÍMICA, NAS PROPRIEDADES TÉRMICA E MECÂNICA DO
POLIPROPILENO**

BAGÉ

2022

IRIS ROBERTO DOS SANTOS FERREIRA

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE GRAFENO, OBTIDO POR ESFOLIAÇÃO
ELETROQUÍMICA, NAS PROPRIEDADES TÉRMICA E MECÂNICA DO
POLIPROPILENO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de engenharia de energia da universidade federal do pampa, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia de energia.

Orientador: Prof.^a Dr.^a. Cristine Machado Schwanke

BAGÉ

2022

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

F654 Ferreira, Iris Roberto dos Santos
INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE GRAFENO, OBTIDO POR ESFOLIAÇÃO
ELETROQUÍMICA, NA OTICA TÉRMICA E MECÂNICA NO POLIPROPILENO /
Iris Roberto dos Santos Ferreira.
71 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade
Federal do Pampa, ENGENHARIA DE ENERGIA, 2021.
"Orientação: CRISTINE SCHWANKE".

1. Grafeno. 2. Esfoliação eletroquímica. 3. polipropileno.
4. Condutividade térmica . 5. Teste de tração mecânica. I.
Título.

IRIS ROBERTO DOS SANTOS FERREIRA

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE GRAFENO, OBTIDO POR ESFOLIAÇÃO
ELETROQUÍMICA, NAS PROPRIEDADES TÉRMICA E MECÂNICA DO
POLIPROPILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia de
Energia da Universidade Federal do
Pampa, como requisito parcial para
obtenção do Título de Bacharel em
Engenharia de Energia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 2022.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Cristine Machado Schwanke

Orientador
UNIPAMPA

Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira

Banca examinadora
UNIPAMPA

Prof. Dr. Luís Roberto Brudna Holzle

Banca examinadora
UNIPAMPA

Dedico este trabalho a Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado essa oportunidade de conhecimento, por ter me fortalecido durante toda a minha jornada e por estar sempre ao meu lado. Agradeço a minha Família, por ter me apoiado sempre, principalmente meu irmão Eudes Paulo, minha mãe Ivani Alves e minha filha Maria Carolina além de minha namorada Renatha Moreira que teve muita paciência.

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Cristine Machado Schwanke por ter acreditado e aceito o encargo desafiador de orientação de um produto nada rotineiro e sem precedentes em nossa unidade universitária.

Agradeço aos professores Eduardo Ceretta Moreira e Wladimir Hernandez Flores e o técnico Rui Rosa De Moraes Junior pela dedicação e paciência para com os testes realizados

RESUMO

A condutividade térmica, capacidade dos corpos em transferir calor, é uma importante propriedade usada no meio industrial para determinar o ganho de eficiência de produtos como coletores solares, aletas de resfriamento, entre outros, assim como a resistência a tração, que apresenta os esforços, os quais os materiais estudados podem ser submetidos, como a aplicação em coletores.

Uma possibilidade de aumento da condutividade térmica é a adição de materiais que promovam uma maior transferência de energia. O grafeno, material recentemente isolado, possui a maior transferência de calor conhecida atualmente em condições naturais. Este trabalho teve por objetivo a mistura de grafeno em polipropileno, na formação de um nano compósito, com o intuito de observar a variação da condutividade térmica e resistência a tração mecânica para possível aplicação em coletores solares. Para tanto, foi sintetizado o grafeno, por esfoliação eletroquímica; realizada síntese, tratamento de dados, espectroscopia de Raman, infravermelho com transformada de Fouriere, difração de raios-x. Com esses dados identificamos, com maior confiabilidade, que o material obtido seria de fato grafeno. A partir da identificação do material foram confeccionadas amostras (cilindros) com *pellets* de polipropileno CP741, fornecido pela empresa de coletores solares HELIOSSOL. Os cilindros foram obtidos através do processo de termoformagem com dimensões construtivas de cilindros de (100X25) mm. Posteriormente, as amostras foram submetidas a testes de acordo com o método de fio quente segundo a norma DIM 5110 046 partes 1, para determinação de sua condutividade térmica e de tração mecânica, segundo a norma ASTM D638 – 10, para observar as propriedades mecânicas entre a amostras. O resultado obtido na amostra com grafeno (nano compósito) apresentou condutividade térmica, 20% superior a amostra sem a adição de grafeno; enquanto a resistência à tração obteve-se resultados inferiores aos esperados (diminuição da resistência do material); porém, para o caso de coletores solares o impacto dessa perda de tração não suprime o ganho térmico obtido. Assim, foi possível comprovar uma funcionalização satisfatória para aplicação em coletores solares.

Palavras-chave: Grafeno. Esfoliação eletroquímica. Nano compósito. Condutividade térmica. Ensaio mecânico.

ABSTRACT

Thermal conductivity, the ability of bodies to transfer heat, is an important property used in the industrial environment to determine the efficiency gain of products such as solar collectors, cooling fins, among others, as well as the tensile strength, which presents the efforts, which the studied materials can be submitted, such as application in collectors.

One possibility of increasing thermal conductivity is the addition of materials that promote energy transfer. Graphene, a recently isolated material, has the highest heat transfer currently known under natural conditions. This work aimed to mix graphene in polypropylene, in the formation of a nano composite, in order to observe the variation of thermal conductivity and mechanical tensile strength for possible application in solar collectors. Therefore, graphene was synthesized by electrochemical exfoliation; synthesis, data processing, Raman spectroscopy, infrared with Fourier transform, x-ray diffraction were performed. With these data we identified, with greater reliability, that the material obtained would in fact be graphene. From the identification of the material, samples (cylinders) were made with CP741 polypropylene pellets, supplied by the solar collector company HELIOSSOL. The cylinders were obtained through the thermoforming process with constructive dimensions of cylinders of (100X25) mm. Subsequently, the samples were subjected to tests according to the hot wire method according to DIM 5110 046 parts 1, to determine their thermal conductivity and mechanical traction, according to ASTM D638 - 10, to observe the mechanical properties between to samples. The result obtained in the sample with graphene (nano composite) showed thermal conductivity, 20% higher than the sample without the addition of graphene; while the tensile strength obtained results lower than expected; however, in the case of solar collectors, the impact of this loss of traction does not suppress the thermal gain obtained. Thus, it was possible to prove a satisfactory functionalization for application in solar collectors.

Keywords: Graphene. Electrochemical exfoliation. Nano composite. Thermal conductivity. Mechanical test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição de patentes registradas.....	3
Figura 2 – Estrutura do grafite empilhado em camadas	7
Figura 3 – Configuração eletrônica do carbono.....	7
Figura 4 – Formação de novas estruturas com a hibridização do carbono.	8
Figura 5 – Estruturas derivadas do grafeno.....	9
Figura 6 – Estrutura de bandas do grafeno.	10
Figura 7 – Ensaio de transmitância do grafeno.	11
Figura 8 – Curva da força x deformação de uma camada de grafeno.....	12
Figura 9 – Divisão dos métodos	13
Figura 10 – Principais rotas para síntese do grafeno	13
Figura 11 – Estrutura das nano folhas de grafeno.....	16
Figura 12 – Cadeia do polipropileno isotático.....	17
Figura 13 – Diferença entre o espectro de grafite e grafeno.....	19
Figura 14 – DRX de grafite e grafeno	20
Figura 15 – Detalhes da amostra utilizada no ensaio fio quente.	22
Figura – 16 Sistema termossifão de desnível.....	27
Figura 17 – Fluxograma de etapas.	28
Figura 18 – Processo de esfoliação eletroquímica.	30
Figura 19 – Estrutura do grafeno no processo de esfoliação.....	31
Figura 20 – Módulo experimental no início do processo de esfoliação.....	32
Figura 21 – Fluxograma de obtenção do grafeno	33
Figura 22 – Equipamento de espectroscopia de Raman.	34

Figura 23 – Equipamento de FTIR.....	35
Figura 24 – Amostras fabricadas.....	37
Figura 25 – Preparação das amostras de PP com e sem grafeno.	37
Figura 26 –Dimensões da amostra produzida	38
Figura 27 – Sonda térmica.....	39
Figura 28 – Sistema de análise montado.....	40
Figura 29 – Chapas de PP com e sem grafeno.	41
Figura 30 – Amostras submetidas ao processo de corte.....	41
Figura 31 – Estágio final dos moldes borboleta ou gravata.	42
Figura 32 – Máquina universal de ensaios Emic mod: DL 10000	42
Figura 33 – Processo de esfoliação eletroquímica em estágio avançado.	43
Figura 34 – Ultrassom para dispersão das folhas de grafeno.....	44
Figura 35 – Lavagem das folhas de grafeno.....	44
Figura 36 – Espectroscopia de Raman da amostra.....	46
Figura 37 – Espalhamento de Raman do grafeno e das amostras com e sem grafeno.....	47
Figura 38 – DRX de grafite e grafeno	48
figura 39– Difração de raios-x das amostras de pp com e sem grafeno.....	49
Figura 40– FTIR das folhas de grafeno obtida.....	50
Figura 41– Gráfico obtido através dos dados coletados.....	52
Figura 42– Ensaio de tração PP puro	53
Figura 43– Ensaio de tração PP com grafeno	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais propriedades do grafeno.	12
Tabela 2 – Propriedades do polipropileno.	17
Tabela 3 – Dados experimentais de compósitos de polipropileno e Grafeno.	25
Tabela 4 – Características dos eletrodos utilizados.....	30
Tabela 5 – Dados do polipropileno utilizado.	36
Tabela 6 – Amostra de dados térmicos obtidos na aplicação.....	51
Tabela 7 – Resultado do ensaio de tração do PP puro.	53
Tabela 8 – Resultado do teste de tração do PP com grafeno.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

DRX – Difração de raios-X

GO – Óxido de Grafeno

EG – Grafeno Esfoliado

FLG – Few-layer Graphene

G – Grafeno

GNP – Nanoplacas de grafeno

GNS – Nanofolhas de grafeno

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Ampere

Å – Angstrom

cm – Centímetro

g – Gramas

k – condutividade térmica

K - Kelvin

mL – Mililitros

nm – Nanômetro

°C – Graus Celsius

s – Segundos

V – Volts

W – Watts

Letras gregas

π – Pi

σ – Sigma

Ω – Ohm

μm – Micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
2.1	Objetivo geral	5
2.2	Objetivos específicos.....	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1	Grafite.....	6
3.2	Grafeno.....	8
3.2.1	Principais propriedades do grafeno	9
3.2.2	Métodos de síntese do grafeno	12
3.3	Polipropileno.....	16
3.3.1	Características do polipropileno (PP) utilizado	17
3.4	Técnicas de obtenção de nanocompósitos.....	18
3.5	Caracterização por espectroscopia Raman.....	18
3.6	Espectroscopia de infravermelho FTIR.....	20
3.7	Difração de raios-x.....	20
3.8	Método do fio quente e determinação do k.....	21
3.9	Ensaio de tração.....	24
3.10	Coletores solares.....	26
3.11	Condução térmica	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1	Materiais	28
4.2	Métodos.....	29
4.2.1	Esfoliação eletroquímica do grafite.....	29
4.2.2	Análises das amostras.....	34
4.2.3	Preparação da amostra de polipropileno	35
4.2.4	Condutividade térmica	38
4.2.5	Coleta de dados	40
4.2.6	Ensaio de tração.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Esfoliação eletroquímica.....	43

5.2	Esfoliação sônica.....	43
5.3	Purificação da amostra	44
5.4	Caracterização da matéria prima e amostras.....	45
5.4.1	Espectroscopia Raman.....	45
5.4.2	Difração de raios-x	Erro! Indicador não definido.
5.4.3	Espectroscopia no infravermelho FTIR.....	49
5.4.4	Condutividade térmica	51
5.4.5	Ensaio de tração	53
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1 INTRODUÇÃO

A promessa de uma nova revolução tecnológica, promovida pela necessidade de execução de tarefas complexas e contínuas deu origem a uma nova corrida, conhecida como revolução 4.0 e esta nova etapa de evolução se refere a inteligência das coisas, ou seja, a automação das tarefas em casas, carros e indústria dentre outros, que promete ser um grande salto na vida humana. Mas o que isso tem a ver com o assunto proposto? A resposta é que o grafeno promete ser o protagonista das melhores e mais avançadas transformações previstas, em praticamente todas as áreas percorridas, para o alcance máximo das transformações que hão de vir. E o mais incrível é a forma com que esse material, grafeno, entra nessa transformação que não se trata da substituição dos materiais já existentes e sim da melhoria, na forma de aproximação das características desejadas tendo em vista suas características de formação atômicas (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). Um dos materiais que podem ter suas características alteradas com a adição de grafeno e ter competitividade no mercado de energia é o polipropileno, um polímero termo plástico considerado isolante em sua forma natural (LUO *et al.*, 2012). A mistura de grafeno ocorre de forma química ou física de nano folhas de grafeno com o polímero (OTHMAN *et al.*, 2019).

O grafeno é um dos alótropos do carbono descoberto e isolado em 2004 que colocou o mundo científico em uma corrida tecnológica e que rendeu a André Geim e Konstantin Novoselov o prêmio Nobel de física, no ano de 2010, por conseguirem isolá-lo, através da esfoliação mecânica, do grafite, por intermédio de uma fita adesiva (NOVOSELOV, 2011).

O grafite é um dos materiais promissores para obtenção do grafeno, pois sua estrutura é formada por folhas de grafeno empilhadas, compactadas entre as quais há forças fracas que as mantem ligadas. São vários os métodos para obtenção do grafeno, métodos químicos e físicos. O foco é em modelos de síntese que produzam mais, e com um grafeno de boa qualidade com poucos defeitos em sua estrutura para manter suas propriedades ao isolar as folhas. Haja vista que a qualidade desse material depende da dimensão do filme de grafeno obtido, podendo variar de

nanômetros a centímetros conforme a metodologia de síntese utilizada (WHITENER; SHEEHAN, 2014).

Diversos estudos vêm sendo feitos para obtenção do grafeno, que favoreçam a produção em escala e que sejam de fácil execução. Os motivos são suas propriedades elétricas, ópticas, térmicas e por possuir características mecânicas de alta performance, tais como flexibilidade, transparência, rigidez, resistência a tração mecânica, entre outras, que tornam esse composto promissor para diversas aplicações tecnológicas (CASTRO, 2011).

Na literatura foram descritos vários métodos de síntese para a obtenção do grafeno, demonstrando que as propriedades do material dependem da metodologia utilizada (RANDVIRR; BROWNSON; BANKS, 2014).

Algumas das propriedades do grafeno já vêm sendo exploradas em produtos que a eficiência oferecida pela aplicação eleva seu nível a um novo patamar de mercado, dentre essas aplicações podemos destacar por exemplo:

- A aplicação do óxido de grafeno para remoção de materiais radioativo em água contaminada (WILLIAMS, 2013), ou na manufatura do menor transmissor de frequência modulada (FM) de que se tem notícia (SHU-JEN HAN, LBERTO VALDES GARCIA, SATOSHI OIDA, KEITH A. JENKINS & WILFRIED HAENSCH, 2014).
- O desenvolvimento, a partir do grafeno, de baterias para smartphones e notebooks que são inteiramente recarregadas em 5 e 10 segundos, respectivamente (RICARHD KANER, 2012); além disso os pesquisadores da Northwestern University constataram que baterias de lítio com eletrodos de grafeno armazenam 10 vezes mais carga do que o normal (XIN ZHAO, CARY M. HAYNER, MAYFAIR C. KUNG, HAROLD H. KUNG, 2011).

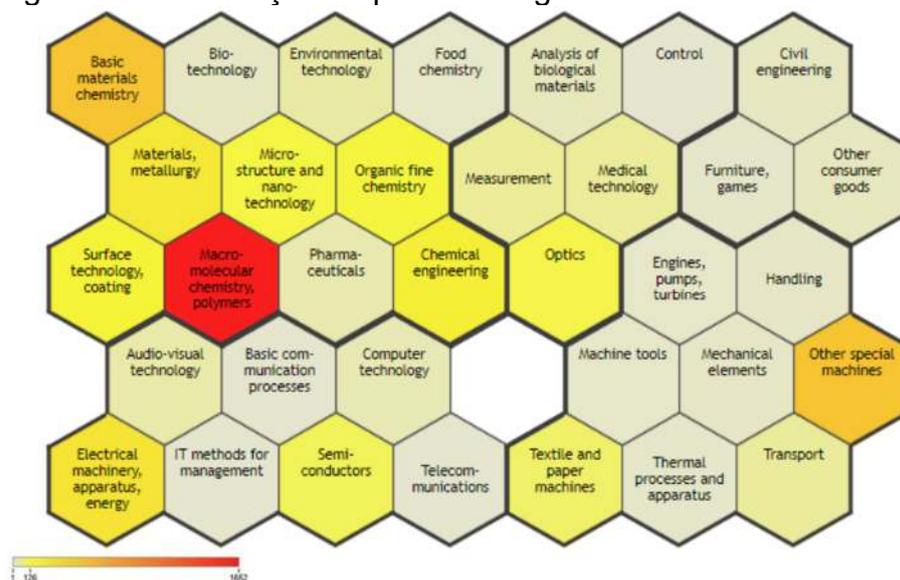
A quantidade de aplicações envolvendo grafeno são incontáveis devido a suas propriedades que contribui para que esse material seja utilizado em revestimento de polímeros (OTHMAN, 2019; MONETTA, 2015).

O mapeamento patentário por meio do software Orbit (2019) realizado pela Universidade Federal da Bahia revelou as perspectivas e as tendências no desenvolvimento da tecnologia do grafeno aplicado a polímeros. A figura 1 apresenta

a distribuição em aplicações de grafeno de acordo com as patentes registradas e observa-se que há uma grande concentração na área de Química macromolecular em especial, polímeros (hexaedro destacado em vermelha). Esse valor representa quase 39% em relação aos demais segmentos como (CINTIA M. *et al.*,2020).:

- ✓ Outras máquinas especiais (11,2%);
- ✓ Química dos materiais básicos (11,0%);
- ✓ Energia (5,7%).

Figura 1 – Distribuição de patentes registradas.



Fonte: Cintia M. *et al.* (2020).

O polipropileno é um material bem conhecido da ciência se comparados ao grafeno, pois os avanços neste material ocorreram durante o século passado nas décadas de 1970 e 1980 e com variações que percorrem desde misturas para tornar o polipropileno em condutor a misturas que favoreçam o aumento de suas características mecânicas (SEBASTIÃO, 2004).

As misturas ou blendas poliméricas continuam, apesar de seu longo estudo, a ser foco de pesquisas em diferentes áreas e aplicações (WANG, 2011). Os compósitos são a maior possibilidade de aplicação do grafeno segundo Sing (2011) devido a sua estrutura e facilidade de manuseio.

A proposta de verificação da influência da adição de grafeno, nas propriedades térmica e mecânica do polipropileno veio da observação do baixo índice de eficiência dos coletores solares. Com isso uma grande parte da energia que poderia ser útil é desperdiçada pelo baixo índice de transferência de calor dos coletores atuais, logo, com o advento da descoberta do grafeno e suas características de transferência de calor e resistência mecânica está ocorrendo uma corrida mundial para absorver suas propriedades em aplicações como essa.

A proposta de se utilizar esfoliação eletroquímica neste trabalho veio a partir da visão simplificada de execução do método pois, necessita de materiais de fácil obtenção, além, da alta expectativa de sucesso na produção de grafeno de acordo com a literatura, já a mistura em polímero se deu pelo seu fácil manuseio e moldagem além de fazer parte dos materiais de maior investigação da aplicação. A ideia da mistura de grafeno em polipropileno veio por que esse material é amplamente usado na engenharia em geral e se faz, parte integrante da engenharia de energia em sistemas de aquecimento de fluidos na forma de coletores solares, esse estudo nos revelará o potencial dessa aplicação e se é viável.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Neste trabalho será realizada a síntese do grafeno e em seguida a mistura com polipropileno e análise da influência do grafeno nas propriedades térmicas e mecânicas da amostra com grafeno frente a amostra sem grafeno.

2.2 Objetivos específicos

- 1) Realizar a síntese e caracterizar o grafeno;
- 2) Misturar o grafeno e polipropileno (formação de nanocompósitos);
- 3) Caracterizar a amostras com e sem grafeno;
- 4) Analisar a condutividade térmica (K) com grafeno e sem grafeno;
- 5) Analisar as propriedades mecânicas com grafeno e sem grafeno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

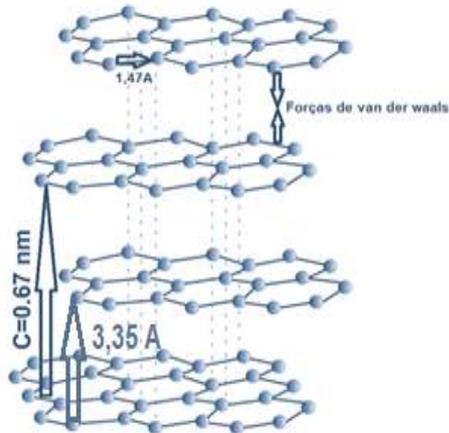
3.1 Grafite

De acordo com o Ministério De Minas e Energia (MME) e estudos do Serviço Geológico do Brasil (SGB-CPRM) sobre o grafite, que dá origem ao grafeno, apresentam um cenário que poderá colocar o Brasil em posição de destaque mundial. As pesquisas afirmam que a reserva de grafite do Brasil é a segunda maior do mundo e o país é o terceiro maior fornecedor mundial do mineral, com uma produção que é responsável por 27% do número global, de 270 milhões de toneladas (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2021).

O grafite é um material de nome derivado onde '*graphite*' do grego '*grapho*' que significa 'para escrever'. O grafite é constituído por átomos de carbono ligados entre si e organizados em camadas planas empilhadas. A forma de ligação entre os átomos de carbono dá origem a uma estrutura formada por hexágonos. É chamado de grafeno o número de camadas compreendidas entre um e oito, dessas folhas de carbono. Entre as camadas atuam forças de Van der Waals conhecidas como forças fracas de ligação e com isso a possibilidade de serem quebradas. A Figura 2 demonstra como é a ligação do arranjo descrito.

A rede que forma o grafite é composta de dois sub-reptícios interpenetrados em forma triangular. A distância entre esses dois retículos é de 3,35Å, e o comprimento da ligação entre os átomos de carbono é de 1,42Å, como pode-se observar na Figura 2 (SOLDANO, 2010).

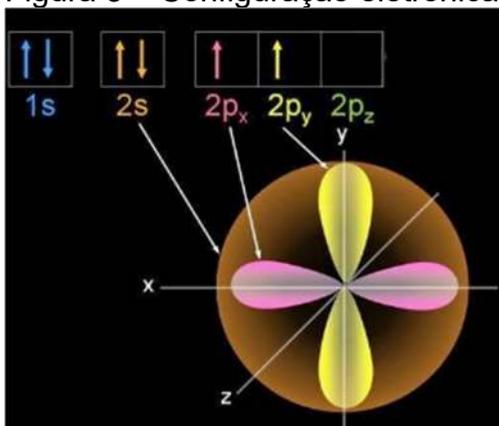
Figura 2 – Estrutura do grafite empilhado em camadas



Fonte: Adaptado de Fogaça (2021).

O grafite é formado por ligações de carbono em um arranjo de formação de estruturas hexagonais dispostas em um único plano dimensional e que o empilhamento desses planos acima de 10 camadas lhe denomina. O carbono apresenta configuração eletrônica de $1s^2 2s^2 2p^2$. Para isso ocorre no orbital $2p$ a acomodação de seis elétrons, sendo dois elétrons em cada eixo x , y e z . Na Figura 3, na distribuição eletrônica do carbono, os últimos dois elétrons são colocados nos orbitais $2p_x$ e $2p_y$, e o orbital $2p_z$ fica vazio (AMSLER *et al.*, 2013).

Figura 3 – Configuração eletrônica do carbono.

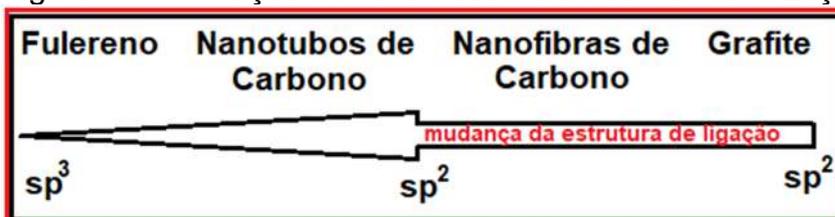


Fonte: Blogs post (2014).

Dessa forma o estado energético do carbono é instável, possibilita a ocorrência de ligações com outros átomos que possuem elétrons disponíveis. Devido ao estreito *gap* de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ ocorre a facilitação do fluxo de elétrons do orbital $2s$ para um orbital de maior energia $2p$, mostrando que o carbono natural pode

redistribuir seus elétrons em cada orbital. Dessa forma, o carbono tem mais facilidade de hibridizar nas configurações sp , sp^2 e sp^3 demonstrando a sim que o grafite deve ser considerado um alótropo do carbono, o que resulta na formação de diversas estruturas moleculares, conforme a Figura 4. Os orbitais dos alótropos do carbono influenciam diretamente nas propriedades das estruturas (RAYMO, 2005).

Figura 4 – Formação de novas estruturas com a hibridização do carbono.



Fonte: Autor (2021).

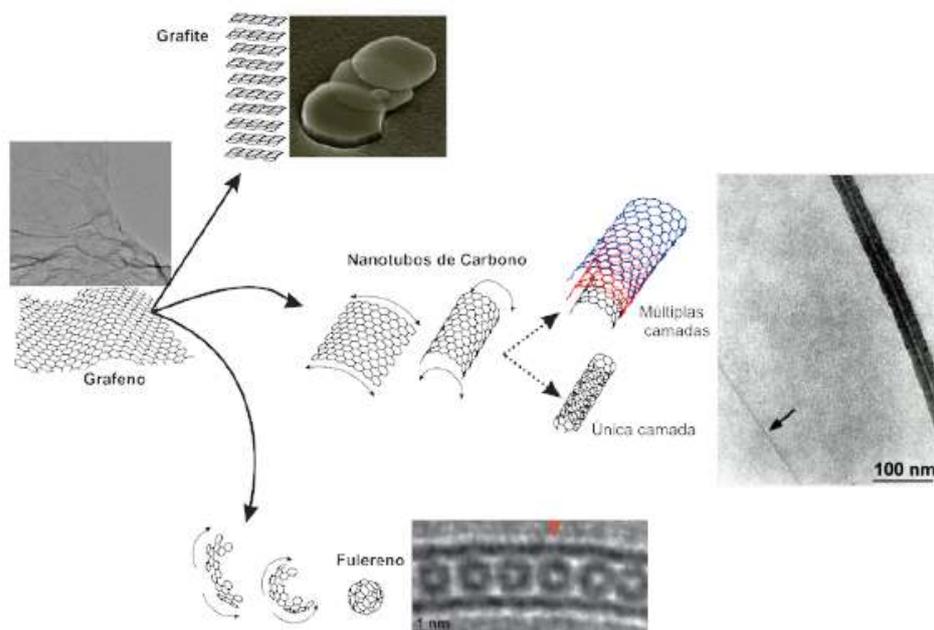
No grafite as ligações atômicas estão divididas entre ligações σ (sigmas) e π (pi). A ligação σ é forte e rígida, e os elétrons nessa ligação estão localizados. Essa ligação é formada por dois orbitais atômicos, simétrico à rotação relativa ao eixo da ligação. E a ligação π é uma ligação fraca, em comparação com a anterior, nela os elétrons estão deslocalizados, descentralizados, o que promove a mobilidade eletrônica do material (RAYMO, 2005).

3.2 Grafeno

O grafeno é uma nanoestrutura, descoberta e isolada em 2004, gerada por ligação carbono-carbono em hibridização sp^2 , ou seja, ligações consideradas bidimensionais, planares se levarmos em conta que a menor estrutura de formação são os átomos e desprezarmos com isso sua espessura. Essa estrutura de formação concede ao grafeno meios para a evolução em diversas aplicações tecnológicas como transistores, processadores, materiais cerâmicos, plásticos, indústria automotiva e esportiva dentre outras (LADEIRA, 2006, GEIM; NOVOSELOV, 2007).

As nanoestruturas alotrópicas do carbono representadas na Figura 5 apresentam diferenciação apenas no arranjo de ligação tendo grandes semelhanças inclusive em suas propriedades. Se observarmos as estruturas podemos dizer que a estrutura planal, bidimensional de átomos de carbono que formam o grafeno é a estrutura primária das demais, pois podemos gerá-las a partir do grafeno essa formação pode ser observada na Figura 5 (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Figura 5 – Estruturas derivadas do grafeno.



Fonte: Novoselov (2007).

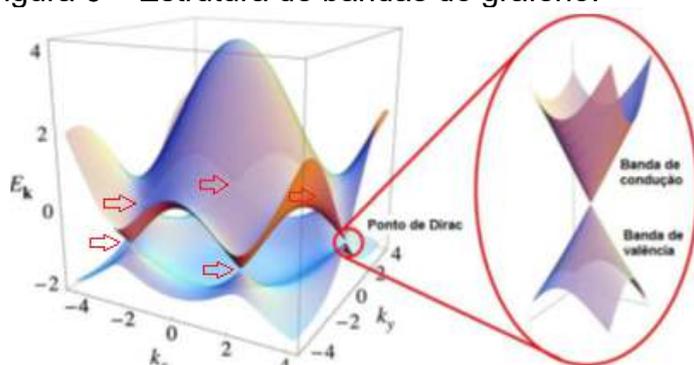
Principais propriedades do grafeno

As propriedades do grafeno advêm de seu arranjo hibridizado bidimensional, composto por carbono e organizados em células hexagonais resultando em um elétron livre por átomo de carbono no orbital. Essa estrutura única fornece ao grafeno várias propriedades como alta condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica, transparência e uma grande área superficial (SUN, 2011).

A estabilidade da folha de carbono é uma narrativa quebrada no advento do isolamento do grafeno e com isso precisou ser explicado já que antes dele acreditava-se ser impossível a existência de uma estrutura de ligação que gerasse materiais planares. A explicação para esse novo fato científico veio com estudos que revelaram que para cada átomo de carbono existe um orbital 2s e dois orbitais p no plano, que formam juntos o híbrido sp^2 (trigonal planar) e o orbital P restante se encontra perpendicular relativo ao plano molecular. Os orbitais p se sobrepõem para formar orbitais moleculares, resultando nas bandas de condução, que causam os fenômenos de condução planar (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010).

A estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno sobrepõe, em toda sua estrutura de ligação vários pontos cônicos na zona de *Brillouin*, como esquematizado na Figura 6, nesses pontos de encontro entre as bandas de condução e de valência os portadores de carga podem ser entendidos como elétrons “sem massa” ou férmions de Dirac devido a diferença infinitesimal entre as bandas o que facilita e acelera a mobilidade dos elétrons no grafeno.

Figura 6 – Estrutura de bandas do grafeno.



Fonte: Adaptada de Castro *et al.* (2009).

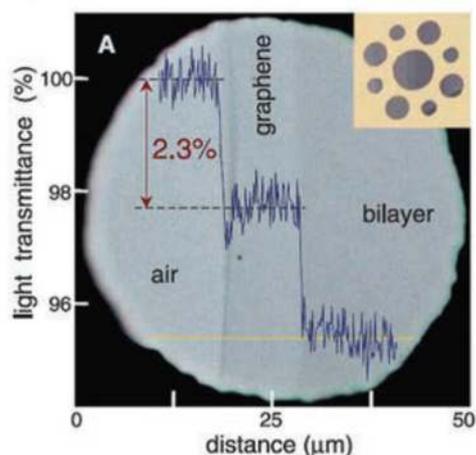
Os portadores de carga no grafeno agem de forma completamente diferente a todos os materiais conhecidos, na temperatura ambiente, isso é devido a sua estrutura de ligação π e seu arranjo de hibridização característico, trigonal planar, que promove uma mobilidade eletrônica jamais vista. Esses portadores de carga, no grafeno, atingem uma velocidade efetiva que equivale, a apenas, 300 vezes menor que a velocidade da luz que caminha a uma velocidade de 299 792 458 metros por segundo no vácuo. Essa mobilidade é expressiva a ponto de que os elétrons são considerados tendo uma massa de repouso nula (NASCIMENTO, 2013).

Segundo estudos de Novoselov, (2004) a mobilidade eletrônica do grafeno é considerada, a temperatura ambiente, ambipolar o que atribui uma característica de linearidade entre resistência e a tensão, ou seja, para cada tensão temos uma resistência característica mínima. De acordo com estudos de Balandin *et al.* (2008), uma única camada de grafeno na temperatura ambiente possui uma condutividade térmica de 5.KW/(m.K) com isso ele supera o maior condutor térmico, natural, conhecido, o diamante com 3KW/(mK) e ultrapassa em 100 vezes o condutor mais usado, o cobre.

Devido a essas propriedades eletrônicas o grafeno é um material com grande potencial na indústria eletrônica. Estudos em transistores, feitos pela Universidade da Califórnia, nos Estados Unidos, estimaram que os transistores bipolares de campo construídos a partir de estruturas com grafeno terão uma frequência de corte que chegará na casa dos terahertz. Essa estimativa foi feita após a construção do transistor mais rápido do mundo dotado de uma frequência de corte de 300 GHz, podendo ainda ser otimizado e miniaturizado, sendo superior aos de silício que atualmente chega a 40GHz de frequência de corte (LEI LIAO, 2010).

Estudos óticos realizados por Geim e Kim (2008), revelaram que o grafeno absorve uma fração de 2,3% da luz indicando que a olho nu seria improvável sua identificação. Na Figura 7 está representado o ensaio de transmitância do grafeno realizado por Nair (2008), e esta característica está ligada ao arranjo das ligações atômicas.

Figura 7 – Ensaio de transmitância do grafeno.

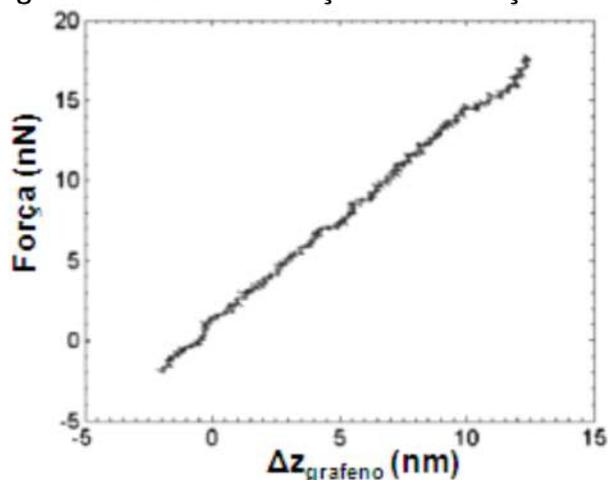


Fonte: Nair (2008).

As medições de Lee e colaboradores (2008) que retrataram as propriedades elásticas e a força de quebra intrínseca das membranas de grafeno monocamada de pé livre por nanoindentação em um microscópio de força atômica foi responsável pela atribuição, de material mais duro do mundo, para o grafeno. Constatou-se que a ruptura do grafeno é de 42 N m^{-1} e representa a força intrínseca de uma folha livre de defeitos, enquanto a do aço é $0,21 \text{ N m}^{-1}$. Esse valor está ligado ao módulo de Young de monolamina de grafeno é na ordem de $1,0 \pm 0,1 \text{ TPa}$, e a resistência à tração na ordem de $130 \pm 10 \text{ GPa}$, com deformação correspondente de 0,25, demonstrando o quão forte e resistente é esse material.

A curva característica, de uma monocamada de grafeno, da força versus deformação é apresentada na Figura 8.

Figura 8 – Curva da força x deformação de uma camada de grafeno.



Fonte: Frank *et al.* (2007).

As principais propriedades do grafeno estão demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais propriedades do grafeno.

Propriedades	Valores	Unidades
Módulo de Young	1	Tpa
Resistência à tração	130	GPa
Condutividade elétrica	106	S/cm
Mobilidade de elétrons	$2,5 \times 10^5$	$\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
Condutividade térmica	>3000	W/(m.K)
Absorção ótica	2,3	%

Fonte: Frank *et al.* (2007), Nair *et al.* (2008) e Castro *et al.* (2009)

Métodos de síntese do grafeno

Apesar das propriedades do grafeno serem de um nível intensamente almejado pela engenharia sua obtenção pode implicar em custos econômicos e ambientais. Existem dois grandes grupos que dividem os métodos de obtenção do grafeno o *top-*

down e *bottom-up* essa separação se dá de acordo com o tipo de ação do método empregado.

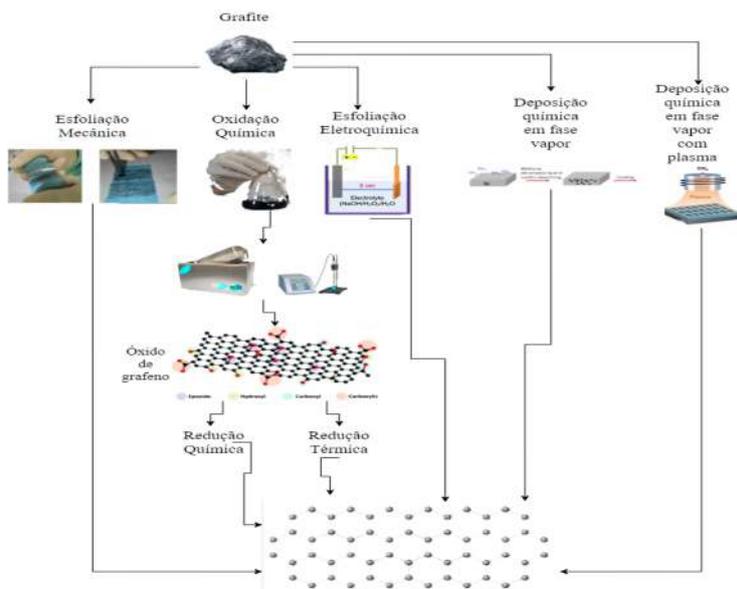
Figura 9 – Divisão dos métodos

Métodos de síntese	Top-down	
	Tem como base a quebra de ligações Vander waals interplanares do grafite	Esfoliação mecânica
		Esfoliação química
		Síntese química
	Bottom-up	
	Consiste no crescimento de grafeno através da união de unidades estruturais básicas	Pirolise
Crescimento epitaxial		
Deposição química em fase vapor		
Outros métodos		

Fonte: Adaptado de Geim; Novoselov (2007).

Na Figura 9 estão demonstrados os métodos mais usuais de produção da estrutura de grafeno e a definição da melhor técnica varia de acordo com a aplicação pois cada método tem suas peculiaridades e o tipo de grafeno produzido se altera em tempo e número de camadas, além de pureza e qualidade do arranjo de ligação. A Figura 10 apresenta as técnicas de produção de grafeno mais utilizadas.

Figura 10 – Principais rotas para síntese do grafeno



Fonte: Adaptada de Chua; Pumera, (2014); Kim, (2014); RAO *et al.*, (2014)

O baixo custo da execução do método é uma das suas grandes vantagens, além de produzir um material com boas características, versátil e simples e com a utilização de equipamentos de fácil obtenção. A esfoliação eletroquímica é utilizada em diversos processos de preparação de nanomateriais como o grafeno (YU *et al.*, 2015).

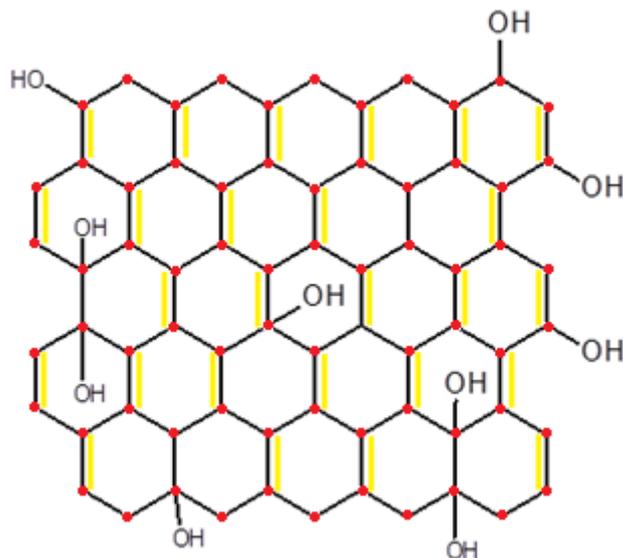
A esfoliação eletroquímica, aplicada juntamente com o grafite, iniciaram ainda na década de 70, quando o método era utilizado para preparo de compostos intercalados de grafite (BESENHARD, 1976). A esfoliação eletroquímica parte da utilização de uma solução, contendo compostos que, ao serem oxidados, liberam gases que se intercalam entre as camadas onde ocorre a expansão estrutural do grafite. As condições eletroquímicas também oxidam o grafeno, entretanto, não levando a diversidade de grupos funcionais ocorridas no método de esfoliação puramente química, tornando o método ainda mais vantajoso em termos de produções químicas (PARVEZ *et al.*, 2015).

Para que ocorra a esfoliação o grafite é emergido em solução eletrolítica contendo peróxido de hidrogênio (130 mmol/L) em solução alcalina (3,0 mol/L de NaOH), para promover a separação das camadas o bastão de grafite é disposto como anodo e um bastão de inox como cátodo, também imerso na solução fechando assim o circuito para a passagem da corrente (BESENHARD, 1976).

A esfoliação eletroquímica do grafite para obtenção do grafeno, é descrita em estudos que sugerem tensões baixas inicialmente ($< +2,5$ V), para intercalar espécies entre as camadas do grafite, e posteriormente uma tensão alternada (+10 V e -10 V) para melhor eficiência na esfoliação do grafite. Valores de potencial elevado contribuem para ativar e oxidar as folhas de grafeno ($> +10$ V), causando a dissociação do grafite em flocos pequenos (YU *et al.*, 2015).

A Figura 11 mostra a estrutura das nano folhas de grafeno obtidas pela esfoliação eletroquímica do grafite na qual os traços amarelos representam as ligações duplas de carbono.

Figura 11 – Estrutura das nano folhas de grafeno.



Fonte: Autor (2021)

3.3 Polipropileno

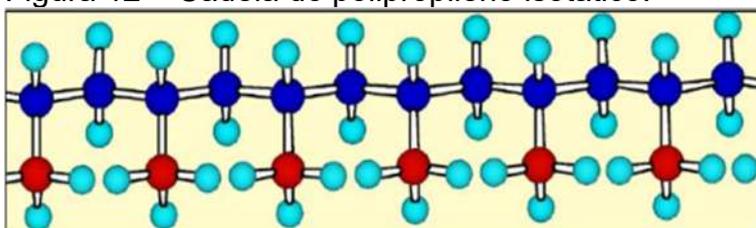
Os polímeros obtiveram seu auge, em desenvolvimento de métodos de caracterização, com um enorme acervo de tecnologia voltada para tal, no último século. Por se tratar de materiais que promoveriam produção em escala de diversos ativos os polímeros causaram uma corrida científica que teve início após a Segunda Guerra Mundial. Os polímeros são constituídos de moléculas grandes, com conjuntos de unidades estruturais e essas unidades são denominadas de monômeros. Os monômeros ao se ligarem, por ligações covalentes, dão origem aos polímeros que possuem características físico-químicas diferentes dos seus monômeros. Devido a essa estrutura molecular grande e consistem de uma quantidade de átomos que ultrapassam a casa das dezenas de milhares, os polímeros possuem um alto peso molecular. Seu processo de síntese é chamado de polimerização e nele podemos variar o tamanho de sua cadeia e o monômero utilizado dando origem a uma de suas classificações, no último caso, de copolímeros ou homopolímeros. O polipropileno é um dos polímeros caracterizados nesse período, trata-se de um termoplástico semicristalino, produzido através de um processo complexo, oriundo da polimerização do monômero propeno (SEBASTIÃO, 2004).

Assim como foi demonstrado na Figura 1, o mercado promove uma grande preferência pelas aplicações em polímeros, pois a maleabilidade do material facilita a produção de qualquer coisa que se queira em escala industrial. O polipropileno é um material amplamente utilizado na engenharia e no caso da engenharia de energia é utilizado em, por exemplo, coletores solares nos quais um aumento da eficiência poderia estender o uso do material para outros níveis e locais, onde atualmente é inviável sua utilização.

Características do polipropileno (PP) utilizado

O polipropileno utilizado nessa aplicação é o isotático (PP) e se trata de um polímero semicristalino que apresenta uma cadeia formada por monômeros de propeno, $(-CH_2-CHCH_3-)$ nesse plástico todos os substituintes de metilo (CH_3) se encontram do mesmo lado. A Figura 12 apresenta uma ilustração da cadeia do PP e a Tabela 2 apresenta suas propriedades.

Figura 12 – Cadeia do polipropileno isotático.



Fonte: Fogaça, *et al* (2019).

Tabela 2 – Propriedades do polipropileno.

Propriedades	Valores	Unidades
Densidade	900-909	Kg/m ³
Módulo de young	1,6-1,78	Gpa
Resistência a tração	36,2-49	Mpa
Condutividade elétrica	0,001689-0,015836	S/(cm)
Condutividade térmica	0,25	W/(mk)
Ponto de fusão	165	°c

Fonte: SEBASTIÃO, (2004)

3.4 Técnicas de obtenção de nanocompósitos

Existem diversas técnicas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, com muitas variações em seus métodos, porém destacam-se três técnicas como sendo as principais.

- **Polimerização *in situ*** consiste em que o monômero é polimerizado e as cadeias crescem entre os espaços das camadas da nanomaterial obtendo-se uma boa dispersão do reforço na matriz.
- **Forma de síntese** consiste na dissolução do polímero juntamente com o reforço num solvente, e através de ultrassons ou de agitação magnética é obtida a dispersão da nanofase. Em seguida o solvente é removido por evaporação. Esta alternativa apresenta a vantagem de permitir uma boa mobilidade das cadeias poliméricas que conduz a uma integração mais estável do reforço após a precipitação.
- **Extrusão** é o mais requerido porque é dos mais econômicos. A obtenção do compósito é conseguida através de uma extrusora ou misturadora, onde é aumentada a temperatura da mistura de nanopartículas com o polímero, até atingir a fusão, sendo assim possível uma dispersão homogênea do reforço na matriz (SOUSA-SILVA, 2017).

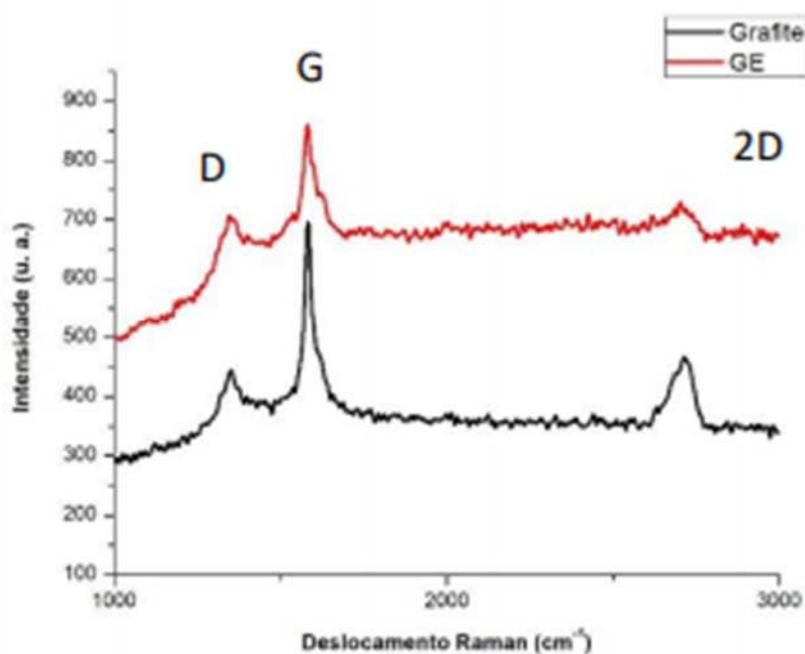
3.5 Caracterização por espectroscopia Raman

Basicamente a espectroscopia ou espalhamento Raman se trata da captação de características vibracionais da matéria. Se tivermos um conjunto de átomos vibrando e incidirmos sobre estes um feixe de luz, o feixe promoverá uma perturbação no sistema, e os átomos irão vibrar com uma frequência diferente da luz incidente e diferente de sua vibração inicial. Esta vibração "modulada" gera radiação com comprimento de onda diferente. A este fenômeno damos o nome de espalhamento Raman ou espectroscopia de Raman.

O Raman além de ser uma técnica de caracterização amplamente utilizada nos estudos sobre o grafeno é um método de rápida execução e fornece o máximo de informações em alta resolução. Materiais à base de carbono são caracterizados com mais eficácia na análise Raman, pois é possível identificar as várias formas de carbono presentes, bem como obter outras informações estruturais importantes.

Nesses casos, o Raman apresenta intensidades de bandas características entre os 100 cm^{-1} aos 3500 cm^{-1} juntamente com as variações de segunda ordem e com isso identificamos e classificamos estruturalmente todos os alótropos do carbono (FERRARI, 2007). A Figura 13, apresenta o espectro do grafite e do grafeno estudado por Fogaça (2019).

Figura 13 – Diferença entre o espectro Raman de grafite e grafeno.



Fonte: Fogaça, *et al* (2019)

Observando a espectroscopia de Raman notamos suas características principais para o grafite e o grafeno o pico G a 1580 cm^{-1} e o pico 2D acima de 2700 cm^{-1} , o pico característico do grafite. Quando existe mais de uma camada de grafeno, surgem duas contribuições na banda D, designadas por D1 e D2 (HOLZ, 2012).

Estudos realizados por Ferrari (2012) expõe uma proporção entre as bandas D e G, e suas intensidade podem ajudar na identificação das camadas existentes no material.

3.6 Espectroscopia de infravermelho FTIR

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com as estruturas da matéria, seus objetivos de destaque é o estudo dos níveis de energia que se apresentam nos átomos ou moléculas com a aplicação da técnica.

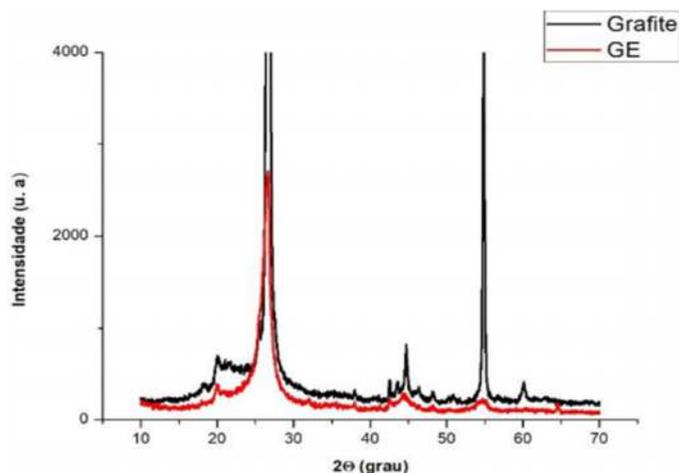
Por meio da análise de FTIR (**Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**) é possível determinar os grupos funcionais presentes na superfície das amostras, pois trata-se de uma técnica de observação da estrutura orgânica dos materiais (MARIN, 2013). Com isso o FTIR utilizado na caracterização do grafeno é uma boa prática para se ter uma ideia dos grupos funcionais atrelados a estrutura do grafeno para uma destinação segura de aplicações que permitam a existência de tais grupos.

3.7 Difração de raios-x

Difração de raios X (DRX) é uma técnica que destaca átomos de um cristal, esse efeito ocorre devido a uniformidade de espaçamentos entre os cristais, causando assim um padrão de feixe para cada tipo de estrutura. Esse padrão é fruto das interferências, provocadas pela estrutura cristalina, no feixe incidente. É possível determinar, a partir do DRX, a estrutura atômica e molecular de um cristal, pois o feixe de raios X incidentes difratam em muitas direções específicas e características de cada tipo de estrutura.

De acordo com Fogaça (2019) a intensidade do grafite e grafeno apresentam o pico mais intenso a aproximadamente $26,6^\circ$, esse fato está ligado à organização das camadas hexagonais de carbono e diferenciando-se de acordo com o número de camadas de grafeno monocamada de modo a diminuição de sua intensidade para os picos de folhas de grafeno em comparação ao pico do grafite, essa intensidade diverge de acordo com o número de folhas. A figura 14 apresenta a DRX de uma amostra de grafeno com intensidade de 4500 u.a e varredura de 10 a 70 graus.

Figura 14 – DRX de grafite e grafeno



Fonte: Autor (2021)

3.8 Método do fio quente e determinação do k

A condutividade térmica (κ) quantifica a habilidade dos materiais de transferir calor, energia térmica. Estruturas feitas com materiais com boa condutividade térmica conduzem energia térmica de forma mais rápida em contra partida se as estruturas forem constituídas de materiais de baixa condutividade térmica a transferência de calor é prejudicada, contudo, a mistura de ambos varia essa resposta na medida e na qualidade dos materiais envolvidos (SANTOS, 2002).

Para o uso de qualquer material em processos que haja um fluxo de calor significativo é necessário a determinação de sua condutividade térmica (k) para nortear suas aplicações.

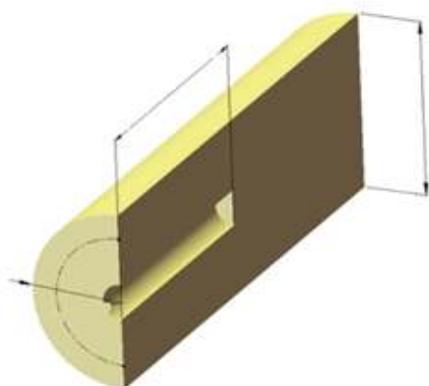
O método empregado para a determinação da condutividade térmica da amostra foi o método do Fio Quente. Este, trata-se de um método absoluto, direto e não estacionário, descrito primeiramente por Schieirmacher que demonstrou ser o mais adequado e executável. Sua primeira aplicação prática foi reportada por Van der Held e Van Drunen, na determinação da condutividade térmica de líquidos e no Brasil foi consolidado como sendo um método bastante assertivo (BLACKWELL, 1992).

A utilização de uma variação do método de Schieirmacher foi realizada por Blackwell onde obteve sucesso através de um modelo matemático, respeitando a geometria da amostra para a determinação de k de rochas cilíndricas. Esta variação do método do fio quente pôde ser realizada com a inserção de uma sonda

cilíndrica, no centro axial da amostra a ser medida. A sonda tem a função de dissipar calor por efeito Joule e medir a temperatura no interior da amostra. Assim, o k é determinada através do transiente de temperatura gerado pela fonte de calor no interior do material (BLACKWELL, 1992).

A figura 15 apresenta a forma geométrica e as dimensões a serem levadas em conta para o cálculo da condutividade térmica pelo método do fio quente.

Figura 15 – Detalhes da amostra utilizada no ensaio fio quente.



Fonte: Carollo (2012)

Para realização do método é necessária uma fonte linear, imersa em uma massa de tamanho considerado finito (isotrópico e homogêneo) e com temperatura inicial igual a T_0 . O modelamento da equação até a formatação desejada tem suas raízes em equações parciais e pode ser encontrado em Özisik (1993) onde é demonstrada tanto a dedução em coordenadas cilíndricas como também em coordenadas retangulares. A equação 1 caracteriza o início da dedução e é descrita da seguinte forma:

$$\frac{\delta T}{\delta r^2} + \frac{1}{r} * \frac{\delta T}{\delta r} = \frac{\delta T}{\delta r} \quad 0 < r < \frac{D}{2}, t > 0 \quad (1)$$

A partir da condição inicial apresentada na equação 2 e com as condições de contorno mostradas nas equações 3 e 4 chegamos na equação 6, equação característica do ensaio proposto.

$$T = \text{ambiente} \quad \text{para } r > 0, t = 0 \quad \text{para } r > 0, t = 0 \quad (2)$$

$$-2\pi r k \frac{\delta T}{\delta r} \text{ igual a } q \text{ constante} \quad (3)$$

$$\frac{\delta T}{\delta r} = 0 \quad \text{para } r = \frac{D}{2} \quad (4)$$

$$\Delta t \text{ Vs } \ln(t) \quad (5)$$

Onde:

k é a condutividade térmica do material, (mK);

q é a potência dissipada por unidade de comprimento da fonte linear.

Com a solução da equação 1, é possível concluir que em um gráfico de ΔT em função de $\ln(t)$, tem-se uma região linear cujo coeficiente angular é $b = \frac{q}{4\pi k}$, para tempos longos. A região usada para o cálculo da condutividade térmica é a linear logo será sempre a região intermediária do experimento e com isso a condutividade térmica da amostra pode ser expressa na forma:

$$k \text{ igual a } \frac{q}{4\pi b} \quad (6)$$

O furo no centro da amostra é para o acoplamento da sonda e desse modo deve possuir um diâmetro preciso pois a transferência de calor se dará pela convecção e desse modo o contato entre as partes essenciais (ÖZISIK, 1993).

O método do fio quente se trata da inserção de uma sonda no centro da amostra esta sonda é constituída por um enrolamento resistivo e um termopar. Com a passagem de corrente através do circuito resistivo ocorre a transformação da energia elétrica em energia térmica e sua intensidade é captada pelo termopar. A energia

térmica se propagará da sonda para a amostra, que é um meio finito, gerando um campo transiente de temperaturas que é captada por um termopar externo. Para diminuir perdas térmicas é aconselhado a utilização de pasta térmica, com isso ocorrerá o aumento de área de superfície entre a amostra e a sonda. É de extrema importância que a sonda tenha uma relação entre o comprimento e o diâmetro de aproximadamente 20 vezes no mínimo, garantindo que o fluxo de calor seja radial e unidirecional (BECK *et al.* 1992).

O método é baseado no posicionamento do termopar no centro da amostra, cilíndrica, a partir de um acesso ortogonal ao seu comprimento, figura 22, e uma resistência que será introduzida no raio do cilindro, até $\frac{1}{2}$ da amostra, a esse conjunto denomina-se, sonda. Ao passar uma corrente elétrica pelo fio da resistência, ocorrerá a transformação de energia elétrica em energia térmica, para aumentar a área de superfície entre a sonda e a amostra é recomendado a utilização de pasta térmica, que é um composto químico elaborado com elementos condutores de calor, para preencher os interstícios de ar.

3.9 Ensaio de tração

É o ensaio mais utilizado na caracterização mecânica dos polímeros. O ensaio consiste na aplicação de uma carga uniaxial crescente à amostra, ao mesmo tempo em que são medidas as variações na sua dimensão. As especificações quanto à forma e dimensões dos corpos de prova, velocidade de tração, condições de condicionamento são estabelecidas em diversas normas como ASTM D638-10, ISO 527. Para a melhor reprodução do experimento os corpos de prova foram produzidos em triplicata.

Os testes de tração utilizados em experimentos diversos tem por objetivo principal a observação dos pontos limite de esforços mecânicos e estes podem ser realizados sob condições controladas ou ambiente. Pesquisadores de materiais estão sempre explorando esse método em busca do aperfeiçoamento dos mesmos como é demonstrado na Tabela 3 que apresenta um estudo feito por Sousa-Silva, (2017) onde são apresentados resultados de diversos autores em testes mecânicos de compósitos de grafeno e polipropileno. Esses resultados apresentam as variações mecânicas do PP de acordo com a porcentagem de grafeno misturada e destaca o melhor teor para cada caso específico.

Tabela 3 – Dados experimentais de compósitos de polipropileno e Grafeno.

Tipo de reforço	Módulo de Young (MPa)	% (m/m) de reforço	Tensão de rotura (MPa)	% (m/m) de reforço	Alongamento (%)	% (m/m) de reforço
GNS	1280	0,0	22	0,0	2,9	0,0
	1920 (↑50%)*	17,4	27,0 (↑25%)*	4,8	0,90	17,4
	1400 (↑9%)*	0,9	23,0	0,9	2,50	0,9
	1350 (↑5%)*	0,5	(↑4%)* 22,5 (↑2%)*	0,5	2,52	0,5
G	1020	0,0	24	0,0	112	0,0
	1760 (↑74%)*	1,0	37 (↑54%)*	1,0	100	5,0
	1150 (↑47%)*	0,5	36 (↑50%)v	0,5	130 330	1,0 0,5
GNS			27,29	0,0		
			29,54 (↑8%)*	0,2		
GNS	1154	0,0	33,98	0,0	279,91	0,0
	2315 (↑100%)*	3,0	61,57 (↑81%)*	3,0	19,09	3,0
	1785 (↑55%)*	1,0	43,93	1,0	27,49	1,0
	1577 (↑37%)*	0,5	(↑29%)* 38,81 (↑14%)*	0,5	28,34	0,5
EG			20,2	0,0		
			29,0 (↑44%)*	10,0		
			16,3	1,0		
			(↓19%)* 15,7 (↓22%)*	0,5		
GNP	1250	0,0	26	0,0	26	0,0
	2500 (↑100%)*	0,5II	28	0,5II	13	0,5II
	2250 (↑80%)*	0,5III	(↑33%)*	0,5III	11	0,5III
	1800 (↑44%)*	0,5IV	26	0,5IV	11	0,5IV
GNP	1350	0	33,2	0	250,0	0
	2500	5V	27,9	5V	8,0	5V
	2250	5VI	28,1	5VI	7,1	5VI
	2000	5VII	28,5	5VII	5,7	5VII
	1800	1V	31,2	1V	13,2	1V
	1700	1VI	31,4	1VI	12,0	1VI
	1550	1VII	31,6	1VII	9,2	1VII

Fonte: SOUSA-SILVA.R.I. (2017)

O importante de se notar que a adição de GNS como agentes de nano reforço variou entre 0,2% e 3% (m/m), de acordo com o experimento a presença e o aumento do teor de GNS melhorou as propriedades mecânicas e térmicas do polímero.

Também aumentaram as temperaturas de transição vítrea e de fusão. No que diz respeito às propriedades mecânicas, a adição de grafeno no PP fez aumentar o módulo de Young e a resistência a tração. Contrariamente a estas propriedades o alongamento na *rotura* diminuiu com poucas quantidades GNS (SOUSA-SILVA, 2017).

3.10 Coletores solares

Os aquecedores solares estão inclusos na lista de Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL) do Protocolo de Quioto, logo, os recursos destinados a equipamentos que promovem o uso de fontes renováveis de energia abrangem os investidores desse produto, fornecendo recursos como contrapartida a reduções na emissão de gases do efeito estufa e impulsionando a proliferação dessa tecnologia.

Uma grande parte dos aquecedores solares fabricados na América do Sul tem como fluido térmico a água, e são compostos por dois itens básicos: o painel coletor solar e o reservatório térmico, também chamado de boiler. Adicionados a estes itens, principais, têm-se as tubulações e conexões, além de possíveis entradas para fontes auxiliares de apoio como gás e energia. A eficiência de todo sistema está vinculada a cada item podendo ser vista de maneira pontual ou global, de acordo com cada projeto (LIMA, 2003)

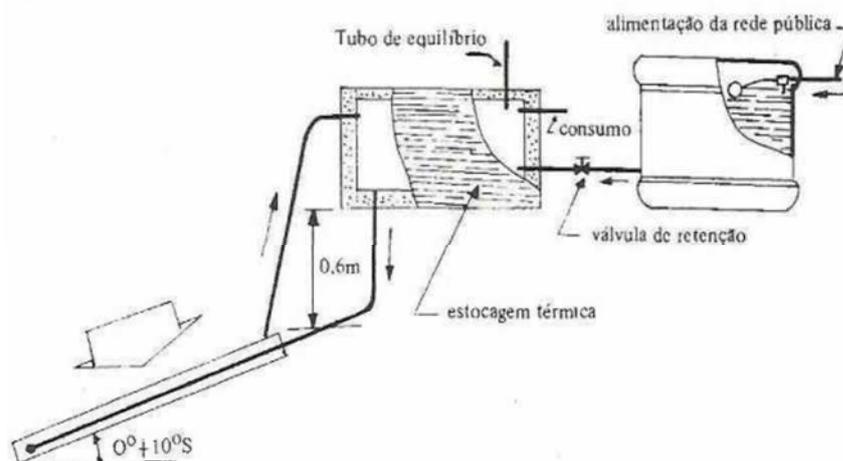
O fluxo ou percurso do fluido segue o seguinte caminho:

- A alimentação do sistema, água, entra no boiler;
- Segue para as placas coletoras, onde é aquecida;
- Retorna ao boiler, por diferença de densidade entre a água fria e a água quente ou por circulação forçada, onde fica armazenada até o seu consumo.

A Figura 16 apresenta um esquema de um sistema termo sifão de desnível e as condições para que ocorra a circulação por diferença de densidade. Como esse sistema é o mais utilizado a mistura de grafeno foi realizada para atender esse modelo de projeto, com coletores de polipropileno e onde o fluxo se dá pela diferença entre a densidade da água quente e a água fria. O fluxo gerado pela densidade da água é lento e a parede da tubulação não sofre forças expressivas já o reservatório não pode ficar sem o tubo de equilíbrio pois como o fluido, que nesse caso é a água, é

considerado incompressível a pressão dentro do reservatório aumenta a cada ciclo de passagem do coletor e com isso ocorre a formação de vacuo que o inutilizará em pouco tempo. As dimensões apresentadas não são fixas, mas sim as mais adequadas para o funcionamento pleno do sistema Lima (2003).

Figura – 16 Sistema termossifão de desnível.



Fonte: Bezerra (1998).

3.11 Condução térmica

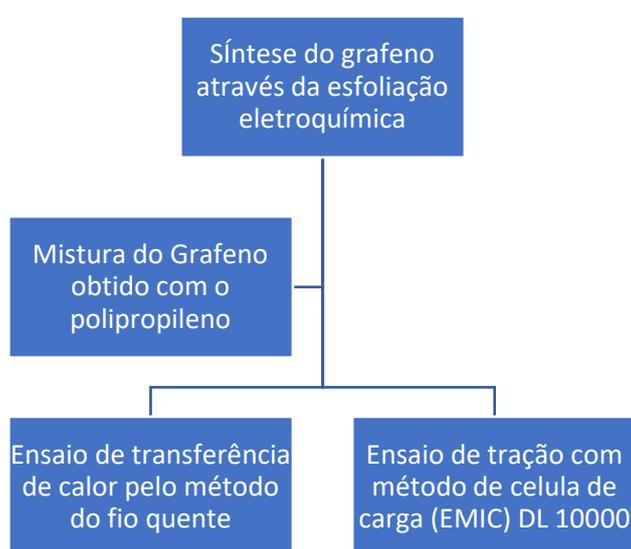
A condução térmica é o efeito físico protagonista do funcionamento do sistema de aquecimento, esse efeito ocorre nos coletores solares e sua ocorrência depende da existência de um meio sólido ou fluido (gás ou líquido), estável. Em fluidos as moléculas possuem um dado grau energético decorrente do movimento de translação aleatório e também dos movimentos internos de rotação e vibração. O grau vibratório será mais elevado a medida em que a temperatura for aumentando nas moléculas e, como consequência, as moléculas estarão, na mesma proporção, cada vez mais energeticamente carregadas e ao se chocarem com suas vizinhas, com menos movimentos, irão transferir parte desta energia. O mecanismo nos sólidos funciona de forma semelhante, só que os movimentos se propagam através do reticulado, uma espécie de rede que interconecta os átomos e com isso promovem nos sólidos, a transferência da temperatura por sua estrutura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são abordados as matérias-primas, os equipamentos e os métodos usados para a realização da síntese do grafeno e sua aplicação em polipropileno para avaliação do efeito sobre a condutividade térmica do material e o ensaio mecânico de tração bem como toda descrição intermediária de cada processo.

O fluxograma da figura 17 mostra a sequência de ações para a obtenção dos resultados.

Figura 17 – Fluxograma de etapas.



Fonte: Autor (2021)

4.1 Materiais

Para realização do presente trabalho foram utilizados os materiais e equipamentos descritos, sendo mostrado ao longo da metodologia a utilização de cada um e seu papel na produção e aplicação do grafeno:

- Bastão de grafite;
- Eletrodo de aço inox 316, altura de 14,0 cm e diâmetro de 1,1 cm;
- Eletrodo de platina;
- Balança analítica Marte, mod: UX420H;
- Estufa com circulação de ar forçada Nova Ética;

- Fonte de Alimentação Digital Simétrica 32V/6A + 32V/6A + 5V/3A, Highmed, mod: PS600;
- Sonificador Sonics Vibra-Cell, mod: VCX 130;
- Centrífuga Mecânica Nova Ética;
- Espectrômetro Raman com microscopia confocal, Voyage;
- Espectrofotômetro FTIR-ATR Spectrum Two PerkinElmer;
- Máquina universal de ensaios Emic mod: DL 10000
- Difratorômetro de raios-x Rigaku, modelo ULTIMA IV;
- Polipropileno em formato de pellet PP CP741;
- Analisador térmico, reactor controler mod: 4848;
- Sonda térmica.
- Solução H₂O₂ 30% de 130 mM;
- Solução NaOH 3mol/l.
- Software Origin Lab, versão 2021, plataforma de análise e tratamento a apresentação de dados.
- Vidrarias e materiais de laboratório: Beckers de 250 mL, Espátulas, Vidros de relógio, Termômetro, Bastões de vidro, Manta térmica de fibra de amianto; Pasta térmica, entre outros

4.2 Métodos

Neste item são descritas as técnicas e os parâmetros utilizados no processo experimental e os equipamentos pertinentes à realização das etapas:

- Síntese do grafeno e sua análise;
- Produção das amostras de polipropileno, com e sem grafeno;
- Ensaio de condutividade térmica;
- Ensaio de tração.

Esfoliação eletroquímica do grafite

A síntese do grafeno foi realizada através do método detalhado no trabalho de Rao *et al.* (2014) em que se utiliza da esfoliação eletroquímica para a obtenção de

grafeno, a Figura 18 apresenta o esquema da esfoliação e a disposição dos eletrodos no arranjo.

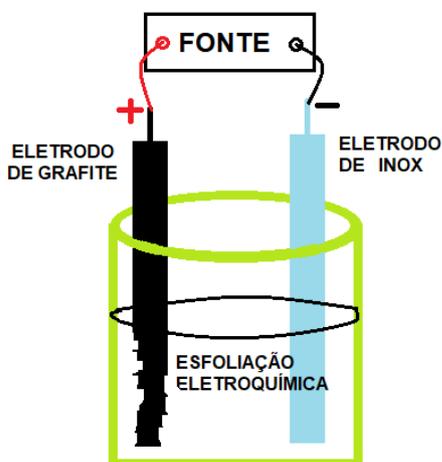
A Tabela 4 apresenta os dados de resistência ôhmica e dimensões dos eletrodos utilizados na esfoliação. Nos estudos de Rao *et al.* (2014) o bastão utilizado como cátodo era de platina, porém, por ser um metal nobre e não disponível na Universidade foi substituído por um bastão de inox 360, pois este apresenta a mesma inércia na presença dos reagentes da solução.

Tabela 4 – Características dos eletrodos utilizados.

Eletrodo	Peso (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Resistência (ω)
Aço inox 316	-	14,00	1,10	0,2
Grafite	3,39	6,64	0,53	1,6

Fonte: Autor (2021)

Figura 18 – Processo de esfoliação eletroquímica.

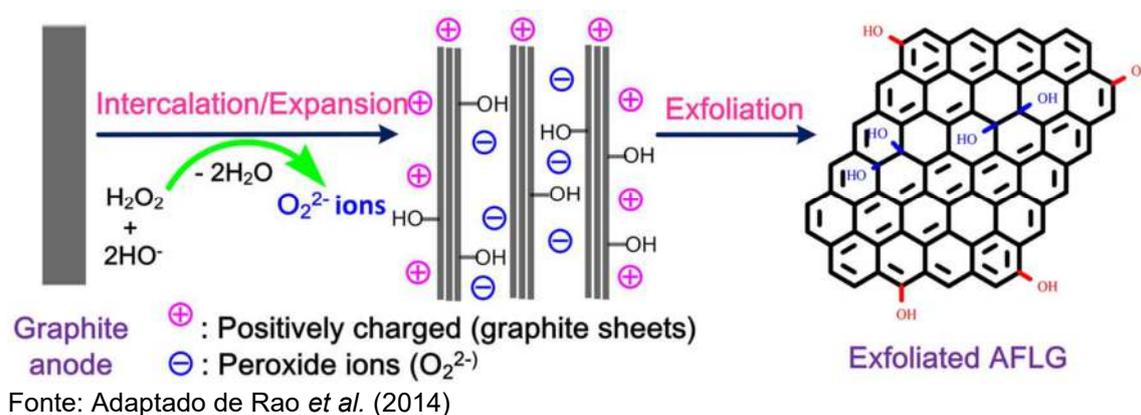


Fonte: Autor (2021)

O ânodo, como podemos ver na figura 18, é o grafite e este será consumido na esfoliação, enquanto que o cátodo é o inox 316, um material que não reage na presença da solução. Os dois eletrodos foram adicionados em um recipiente, contendo uma solução eletrolítica aquosa de NaOH e H₂O₂ e separados a uma distância de aproximadamente 5 cm entre si, para que não houvesse o contato físico

entre eles e a diferença de potencial entre os eletrodos foi promovida pela fonte de Alimentação (Digital Simétrica 32V/6A + 32V/6A + 5V/3A, Highmed PS600). O potencial utilizado para a esfoliação foi de 5 volts com um fluxo de elétrons de, aproximadamente, 1 ampere. O grafeno esfoliado, seguindo os estudos de Rao et al. (2014), método de esfoliação eletroquímica, estaria no sobrenadante a solução e a forma com que a estrutura se formaria está demonstrada na Figura 19. Além disso, Rao et al. (2014) revela que para o processo de esfoliação do grafite, a solução eletrolítica aquosa de NaOH 3,0 M, H₂O₂ 130 mM, foi a mais eficiente na eletrólise do grafite e desse modo foi a escolhida para o estudo proposto.

Figura 19 – Estrutura do grafeno no processo de esfoliação.

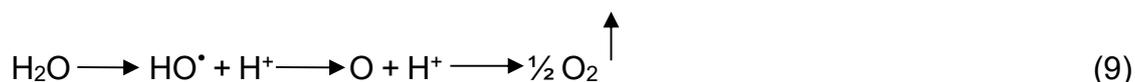


Na Figura 19 tem-se a representação esquemática do mecanismo de esfoliação eletroquímica. A solução aquosa de NaOH, contendo OH⁻ reage com H₂O₂ formando íons de O₂²⁻, altamente nucleofílicos, conforme as reações 7 e 8 (CAMPOS, 2006). Os íons O₂²⁻ se intercalam nas folhas de grafite para a formação das camadas de grafeno.



O potencial eletroquímico auxilia no processo de esfoliação, para promover as reações anódicas. Dessa forma alterando-se o potencial, pode-se controlar as propriedades do grafeno esfoliado e a quantidade de camadas que serão obtidas na solução (RAO *et al.*, 2014).

O pesquisador Lu (2009) relata em seus estudos que na oxidação anódica da água podem ser gerados radicais hidroxila (OH) e oxigênio (O₂), conforme a reação 9. Isso se dá por causa dos radicais serem muito reativos, aumenta a intercalação dos íons OH⁻ e O₂²⁻, promovendo a despolarização e posteriormente a expansão do eletrodo de grafite utilizado como ânodo (SEEL; DAHN 2000; KATINAONKUL; LERNER, 2007).



A Figura 20 apresenta o arranjo que é composto por fonte de alimentação digital (Fonte de Alimentação Digital Simétrica 32V/6A + 32V/6A + 5V/3A, Highmed PS600). Os estudos realizados por Rao *et al.*, (2014) demonstra que o potencial que produz o grafeno de melhor qualidade é na faixa de 1,0 a 3,0 volts; assim, utilizamos tensões de 1 V a 3 V e célula eletrolítica com dois eletrodos, o ânodo de grafite e o cátodo de aço inox 316.

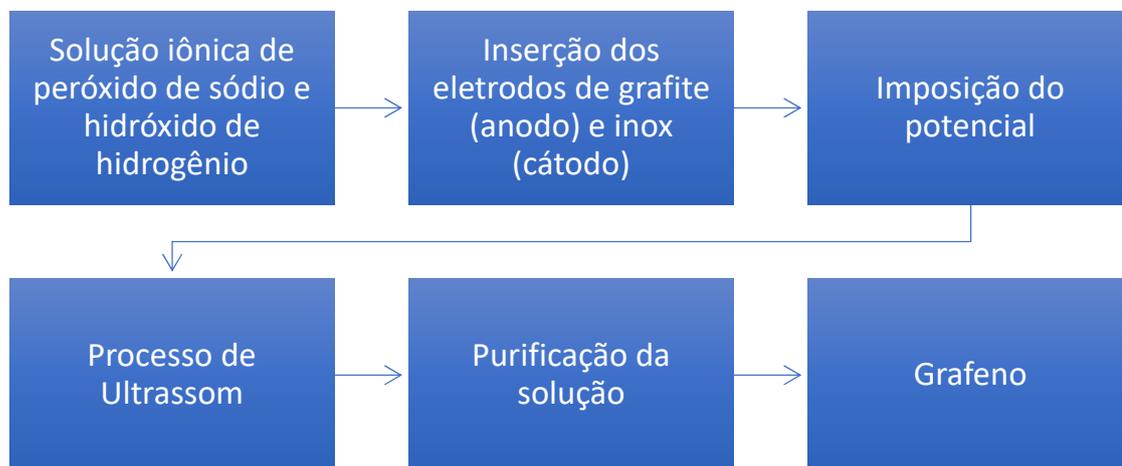
Figura 20 – Módulo experimental no início do processo de esfoliação.



Fonte: Autor (2021)

A sequência de execução do experimento, para a obtenção do grafeno, ocorreu na seguinte ordem:

Figura 21 – Fluxograma de obtenção do grafeno



Fonte: Autor (2021)

Preparação da solução

A solução iônica foi preparada com 3,0 M NaOH (hidróxido de sódio) e 130mM H₂O₂ (peróxido de hidrogênio).

Potencial utilizado

Para esse método, foi utilizado nesse trabalho esse potencial com uma variação temporal de 1,0 Volts por 10 minutos, 2,0 Volts por 10 minutos e 3,0 Volts por 24 horas.

Ultrassom

A esfoliação eletroquímica produz um precipitado e um sobrenadante e ambos são submetidos ao processo de ultrassom, sonda sônica, (Sonificador Sonics Vibra-Cell VCX 130) por 30 minutos, para suspensão das folhas de grafeno esfoliadas e produção de nova esfoliação no grafite não suspenso da solução.

Purificação

Após a solução ser submetida ao ultrassom é realizado a purificação da amostra, apenas no sobrenadante. Na purificação é realizada a neutralização do pH da solução através da lavagem em sobre um filtro de 220 nm, para retenção das folhas de grafeno. O filtro foi removido e submetido à secagem para posterior caracterização.

Análises das amostras

Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em espectrômetro Raman (confocal com laser de $\lambda = 532$ nm e diâmetro de feixe de 1 μ m. A espectroscopia foi realizada na UNIPAMPA, Campus Bagé. A escolha do comprimento de onda e diâmetro do feixe foi baseada nos estudos de Rao *et al.* (2014) e Faria *et al.* (2017). O espectrômetro utilizado é apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Equipamento de espectroscopia de Raman.



Fonte: Autor (2021)

Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR Spectrum Two Perkin Elmer) foi realizada nas amostras para a observação dos grupos funcionais existentes. Esta caracterização foi realizada na UNIPAMPA, Campus Bagé, utilizando um total de 16 varreduras na região espectral de 4000-500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR). O espectrômetro está apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Equipamento de FTIR.



Fonte: Autor (2021)

Preparação da amostra de polipropileno

A amostra de polipropileno virgem (Tabela 3 destacado em vermelho) foi separada em duas partes uma foi adicionada em um Becker com o grafeno obtido, em solução aquosa, e misturado. A segunda parte foi levada ao forno em um molde de metal para tomar a forma cilíndrica desejada e servir de base comparativa padrão, esse processo é conhecido na indústria de termo moldagem.

A Tabela 5 apresenta as especificações fornecidas pela Braskem de acordo com seu catálogo de produtos o pp produzido e utilizado para processos de termoformagem. O código de identificação do desse polipropileno é cp741 e foi fornecido pela indústria, SOLARIUN, termoplástica produtora de termossifão no setor de indústrias de aparecida de Goiânia-GO e tem como fornecedor a empresa Braskem.

Tabela 5 – Dados do polipropileno utilizado.

Termoformagem

Propriedades Típicas		Índice de Fluidez (2,30 °C / 2,16 kg)	Densidade *	Módulo de Flexão Secante a 1% *	Resistência à Tração no Escoramento *	Alongamento no Escoramento *	Dureza Rockwell *	Resistência ao Impacto Izod a 23 °C *	Resistência ao Impacto Izod a -20 °C *	Temperatura de Diferença Térmica (0,455 MPa) *	Opacidade *
Método ASTM		D 1238	D 792A	D 790A	D 638	D 638	D 785	D 256A	D 256A	D 648	D 1003
Unidades		g/10 min	g/cm ³	MPa	MPa	%	Escala R	J/m	J/m	°C	%
HOMO	H 501HC	3,5	0,905	1800	37	8	107	30	-	105	-
		Peças termoformadas de elevada rigidez.									
	H 502HC	3,3	0,905	1950	38	7	108	25	-	130	-
		Termoformagem de peças com elevada rigidez e envase à quente. Copos e pratos descartáveis.									
	H 605	2,1	0,905	1500	34	9	103	50	-	112	36
		Termoformagem de peças transparentes em geral.									
HOMO	H 606	2,1	0,905	1400	34	11	99	40	-	100	-
		Termoformagem de peças em geral.									
	H 604	1,5	0,905	1350	36	12	101	50	-	101	27
	Termoformagem de peças transparentes em geral.										
RACO	PRB 0131	1,3	0,902	800	25	13	75	400	-	80	24
		Termoformagem de peças de alta transparência.									
LECO	CP 741	0,80	0,895	850	24	13	59	> 400	50	90	-
		Termoformagem de peças com elevada resistência a impacto.									

Fonte: Braskem (2021)

A amostra com grafeno foi aquecida a 105 °C até a evaporação do fluido e ao se concretizar uniformizou a dispersão do grafeno sob a superfície dos pellets de PP CP741, em seguida o mesmo processo de termo moldagem executado para a produção da amostra branca foi realizado e obtivemos a amostra de polipropileno misturada a grafeno e moldado em formato cilíndrico.

As amostras, com e sem grafeno, possuem 10cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro. A Figura 24 mostra as amostras produzidas para o teste de condutividade térmica, as amostras foram produzidas em triplicata e a Figura 25 está mostrando as dimensões de confecção das amostras juntamente. A amostra pura é a sem grafeno e a amostra com grafeno é a que recebeu a adição de grafeno em sua manufatura. Já a Figura 29 apresenta a manufatura das chapas de PP com grafeno e o PP sem grafeno e se tratou de um processo igualmente utilizado na produção das amostras cilíndricas; porém, essas amostras foram para a execução do teste de tração.

Figura 24 – Amostras fabricadas.



Fonte: Autor (2021)

O processo de termoformagem, foi realizado em uma mufla do laboratório de engenharia química e a temperatura utilizada para a produção das chapas foi o de 220 °C por um período de aproximadamente 3 horas conforme Figura 25.

Figura 25 – Preparação das amostras de PP com e sem grafeno.



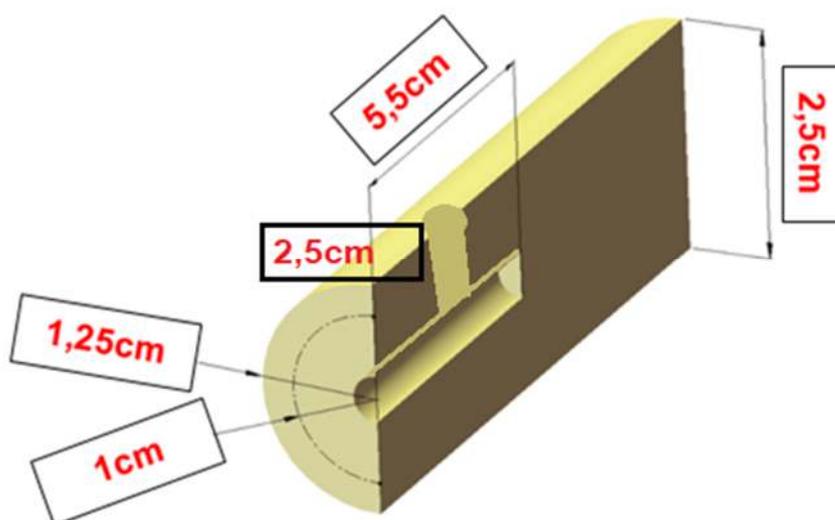
Fonte: Autor (2021)

Condutividade térmica

O teste de condutividade térmica teve sua viabilidade assegurada a partir da construção, por termo foragem, da amostra e sua adequação, furos e dimensões, além da manufatura de uma resistência térmica com o intuito de tornar o método efetivo e assertivo com a reprodução mais aproximada do método modelado em Özisik (1993), onde estão especificadas as condições estruturais da sonda e da amostra para a validação dos resultados do método.

A partir das dimensões, pensadas e projetadas, para atender as particularidades do teste escolhido para a determinação da variação da condutividade térmica do polipropileno foi construída a amostra em laboratório com e sem a adição de grafeno. Essa construção foi facilitada por se tratar de um termoplástico e a mistura ser na macroestrutura do material. A Figura 26 mostra as dimensões dos cilindros confeccionado para o experimento.

Figura 26 –Dimensões da amostra produzida



Fonte: Adaptado de Carollo (2012)

O furo para a inserção da resistência foi feito com o auxílio de uma furadeira de bancada e o teste para a determinação da condutividade térmica (k) foi realizado com um analisador térmico (Rector Controler mod: 4848) e a sonda térmica apresentada na Figura 27 foi construída especificamente para experimentos térmicos e possui dois

termopares que detectam temperaturas independentes tornando a coleta de dados mais confiável.

A sonda utilizada é uma sonda linear, comumente utilizada na determinação da condutividade térmica de materiais isolantes como mantas de vidro, polímeros e borracha. Trata-se de um instrumento simples e consiste em um tubo fino de metal que possui em seu interior uma resistência para dissipação da energia na forma de calor e um termopar par mensurar a temperatura produzida em função do tempo. O procedimento padrão de determinação das propriedades termofísicas é referenciado pela norma ASTM D5334-08, possuindo como base matemática o Método Clássico da Sonda Linear, apresentado por Blackwell, (1992). A Figura 27 apresenta a sonda produzida e calculada para entregar 100 °C em 10 minutos.

Figura 27 – Sonda térmica.



Fonte: Autor (2021)

A amostra foi submetida ao teste de transferência de calor pelo método de fio- quente o arranjo montado foi o da Figura 28 onde o “A” se trata do analisador de temperaturas (Analisador térmico, Reactor Controler mod: 4848), o “B” representa a fonte que fornecerá uma corrente de 0,6 amperes e 10,4 volts para a resistência de 17,5 Ω representada pela letra “C”. A coleta de dados se deu até os 100 °C, de 5 em 5 segundos por 10 minutos.

Coleta de dados

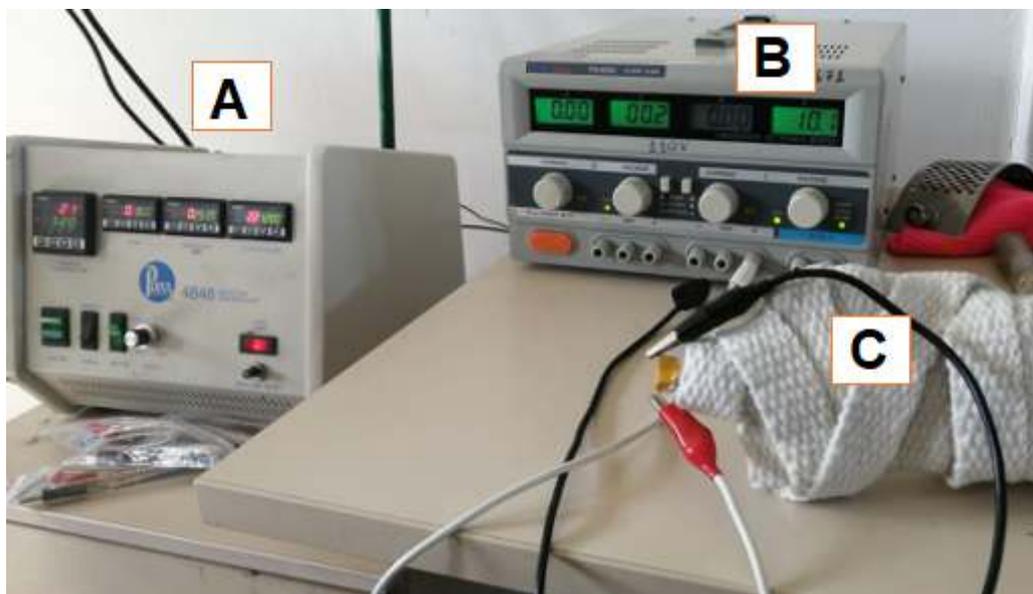
A coleta de dados foi feita no período de, aproximadamente 10 minutos, de 5 em 5 segundos, obtendo assim o gradiente de temperatura pontual até a temperatura de 100 °C em cada amostra, a Figura 28 está mostrando o aparato montado que serviu a essa finalidade de medição onde:

A – Representa o analisador térmico composto por dois termopares e foi responsável pela coleta da variação de temperatura entre o emissor de calor e a superfície da amostra.

B – Fonte de tensão e corrente variável, responsável por entregar a potência necessária para que a temperatura alcançasse o valor calculado.

C – Conjunto de manta térmica, sonda, amostra e termopares dispostos de forma a favorecerem a obtenção fidedigna dos valores diferenciais de temperatura.

Figura 28 – Sistema de análise montado.



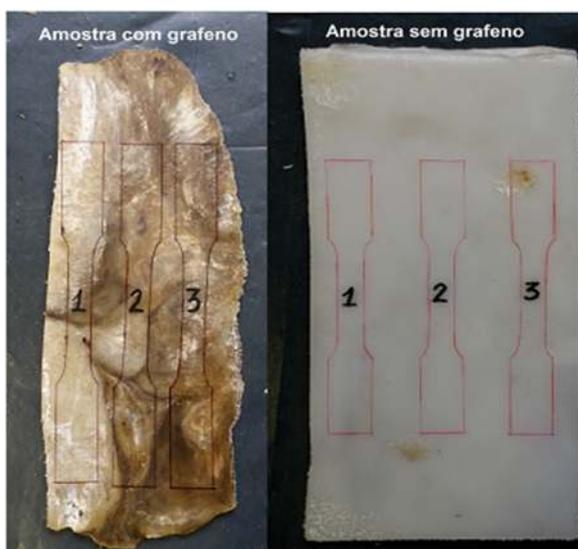
Fonte: Autor (2021)

Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado em corpos de prova tipo gravata segundo a norma ASTM D638 tipo 1. Sua manufatura partiu, em um primeiro momento, de termo

moldagem e em um segundo momento um processo de corte para que as amostras tomassem a forma desejada. A Figura 25, 29, 30 e 31 mostram a sequência de produção dos corpos de prova, até sua forma final, para o experimento de tração, a partir das chapas de PP-CP741, produzidas no processo de termo moldagem, com e sem grafeno.

Figura 29 – Chapas de PP com e sem grafeno.



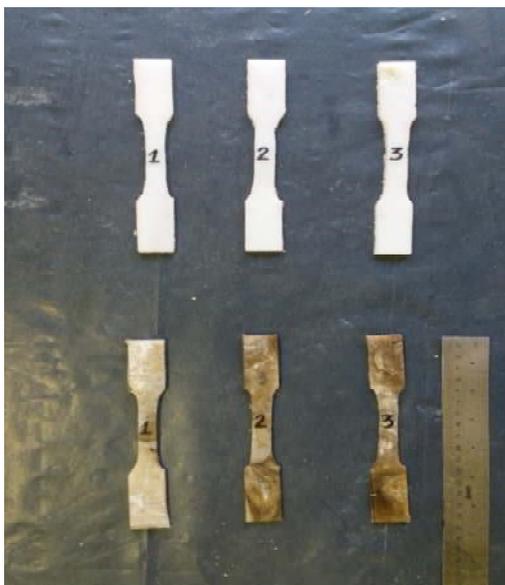
Fonte: Autor (2021)

Figura 30 – Amostras submetidas ao processo de corte.



Fonte: Autor (2021)

Figura 31 – Estágio final dos moldes borboleta ou gravata.



Fonte: Autor (2021)

O equipamento usado para o teste foi o EMIC DL 10000 e está representado na Figura 32 e o ensaio de tração foi realizado com a Máquina universal de ensaios Emic mod: DL 10000 com velocidade de 50ml/min.

Figura 32 – Máquina universal de ensaios Emic mod: DL 10000



Fonte: Autor (2021)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Esfoliação eletroquímica

As figuras 20 e 33 apresentam a montagem o modulo experimental para a esfoliação do grafeno. É possível observar as duas fases da solução e visualizar a esfoliação em tempo real de modo que, de acordo com a literatura, Besenhard, (1976); Rao *et al.*, (2014); YU *et al.*, (2015), vemos a escamação do grafite e a mudança de coloração da solução, característica da ocorrência de oxidação. Esse processo ocorre devido a intercalação de moléculas geradas na solução durante a eletrólise e estas moléculas se intercalam entre as camadas do grafite onde se expandem promovendo a quebra das forças de Van der Waals que fixam as camadas do grafite e com isso ocorre a dispersão de grafeno na solução.

Figura 33 – Processo de esfoliação eletroquímica em estágio avançado.



Fonte: Autor (2021)

5.2 Esfoliação sônica

Após a esfoliação e a solução ser submetida a sonda de ultrassom, para dispersão das folhas de grafeno já esfoliadas, foi observado que ocorreu aumento na quantidade dispersa indicando um aumento em quantidade de folhas de grafeno na solução, grafite esfoliado. Como o grafeno absorve apenas 2,3% da luz, (NAIR *et al.*, 2008), ele é invisível a olho nu, mesmo em grandes quantidades e para colhe-lo foi utilizado a técnica de filtração a vácuo, já que necessitaria de uma neutralização do pH da solução. A lavagem (purificação) com água destilada juntamente com a filtração a vácuo com filtros de 220 nm mostrou que as dimensões do grafeno eram ainda menores; pois, bastava um simples toque no funil de Buchner, que era possível

observar a passagem de precipitados e com isso ficou visível a importância do uso de filtros de pelo menos 100nm para garantir uma maior coleta de folhas de grafeno, em suspensão. Na Figura 34 e 35 estão apresentados o processo de ultrassom e lavagem para posterior caracterização e aplicação.

Figura 34 – Ultrassom para dispersão das folhas de grafeno



Fonte: Autor (2021)

5.3 Purificação da amostra

A amostra obtida foi submetida ao processo purificação, demonstrado na Figura 35, e esse processo promoveu a neutralização do pH da solução que estava excessivamente básica, devido ao hidróxido de sódio, tendo em vista que o peróxido de hidrogênio desaparece da solução durante o processo de esfoliação. Só então a amostra estaria apta para as análises sem a interferência do sódio.

Figura 35 – Lavagem das folhas de grafeno.



Fonte: Autor (2021)

5.4 Caracterização da matéria prima e amostras.

Nessa seção serão apresentados os resultados das análises realizadas e com isso a caracterização do material obtido com a síntese e de sua aplicação no polipropileno, além da comparação dos resultados obtidos com a literatura analisada, quando possível.

Espectroscopia Raman

Segundo estudos realizados por Childres *et al*, (2010) os materiais formados por cadeias de carbono são muito bem caracterizados pela espectroscopia Raman e é uma caracterização estrutural e eletrônica amplamente utilizada onde fica evidenciado tanto o caráter qualitativo quanto quantitativa. A profundidade dessa técnica para estruturas de carbono é tão importante que, por exemplo, através das bandas geradas apresentam, inclusive, os defeitos na estrutura do material colocando essa técnica como sendo a mais completa no que se refere a caracterização do grafeno.

A Figura 36 apresenta os espectros Raman da amostra retirada dos filtros após a purificação das folhas de grafeno.

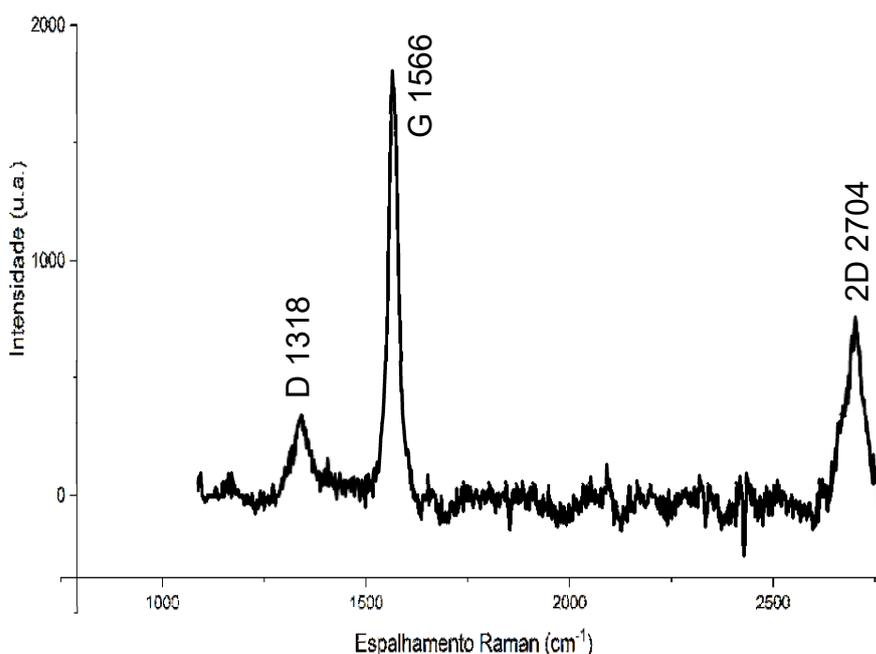
Conforme relatado por Tu *et al* (2014) o grafeno monocamada possui $I_{2D}/I_G > 2$, em quanto o de dupla camada possui I_{2D}/I_G entre 1 e 2. A relação obtida pelo espectro de Raman analisado conforme Figura 36 foi de $I_{2D}/I_G = 1,726$, sendo então considerado folhas de grafeno de bicamada.

Estudos de Ferrari (2012) aponta que quanto maior a relação entre as bandas D e G, disposta como I_D/I_G , maior é a desordem estrutural da folha de grafeno, quanto mais próximo de zero mais cristalino é o material, sendo no caso do grafite com I_D/I_G de aproximadamente 0,015.

O espectro obtido apresenta os valores das bandas D e G do grafite esfoliado no experimento e a razão I_D/I_G do material obtido foi de 0,8416. Como obtivemos um valor que, apesar de ser próximo de zero, se afastou bastante da relação do grafite demonstrando que o processo de esfoliação inseriu defeitos nas folhas do grafeno. Esse fato já era esperado pois o processo de esfoliação introduz defeitos em sua

estrutura cristalina em razão do intercalamento das folhas do grafite por grupos funcionais (grupos oxigenados compostos na solução eletrolítica) que se expandem para quebra das forças de Vander Waals e promovem a dispersão das folhas de grafite (grafeno) na solução. A figura 37 apresenta o espalhamento Raman no PP com e sem grafeno.

Figura 36 – Espectroscopia de Raman da amostra.

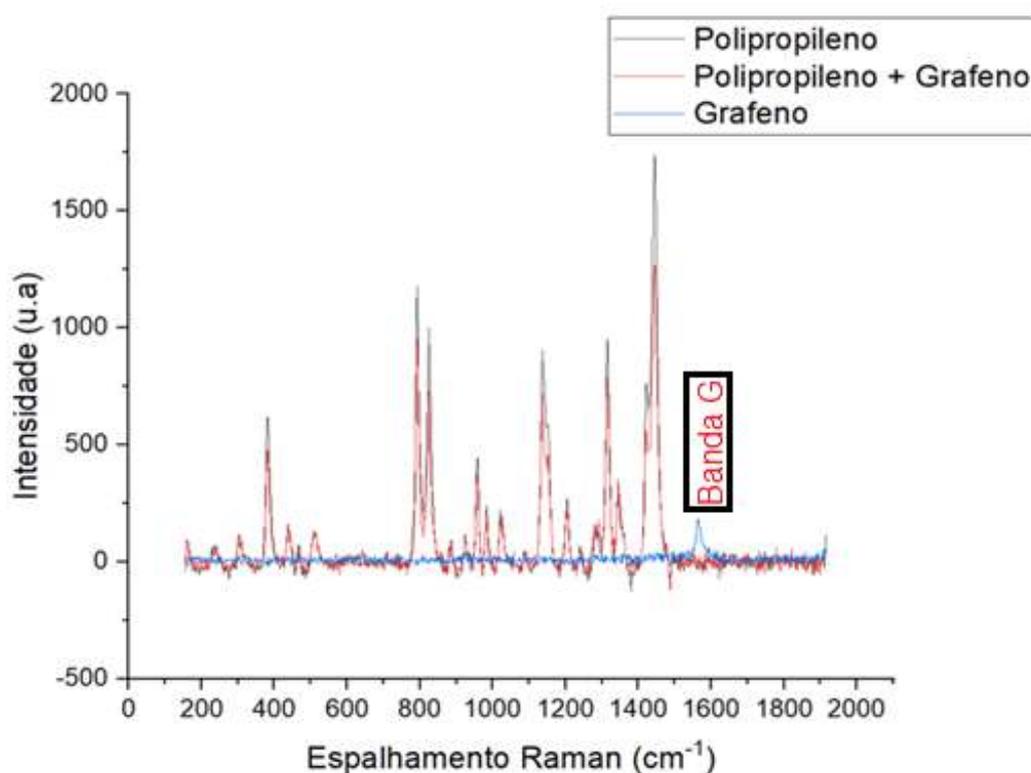


Fonte: Autor (2021)

A espectroscopia de Raman da amostra de polipropileno com e sem grafeno além da amostra de grafeno puro está representada na Figura 37 e apresenta uma diminuição da intensidade nos picos de polipropileno + grafeno em relação ao polipropileno puro. Na banda G não houve modificação aparente e a banda 2D não foi incluída na faixa do espalhamento Raman para essa amostra. A intenção desse teste

era a identificação dos traços de grafeno dispersos na amostra tendo em vista que o Raman é o teste mais completo para alótropos do carbono como vimos anteriormente. Dessa forma nota-se que não foi evidenciado uma grande mudança na estrutura do PP tendo em vista a pouca variação do seu espectro.

Figura 37 – Espalhamento de Raman do grafeno e das amostras com e sem grafeno



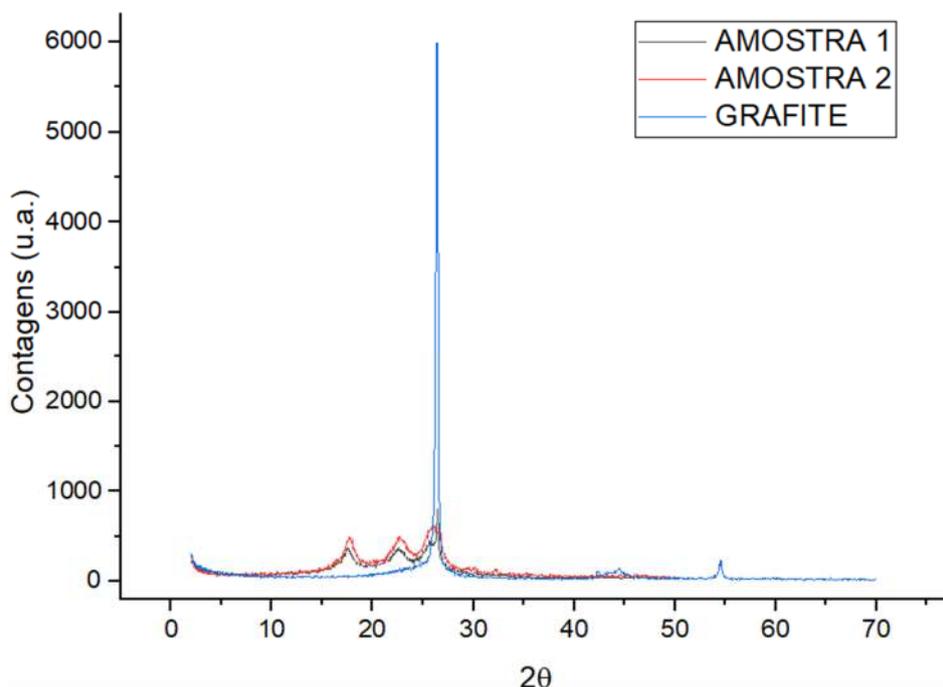
Fonte: Autor (2021)

Análise difração de raios-x

Na amostra de grafeno e grafite

A Figura 38 traz a comparação entre a difração de raios-x do grafeno e do grafite.

Figura 38 – DRX de grafite e grafeno

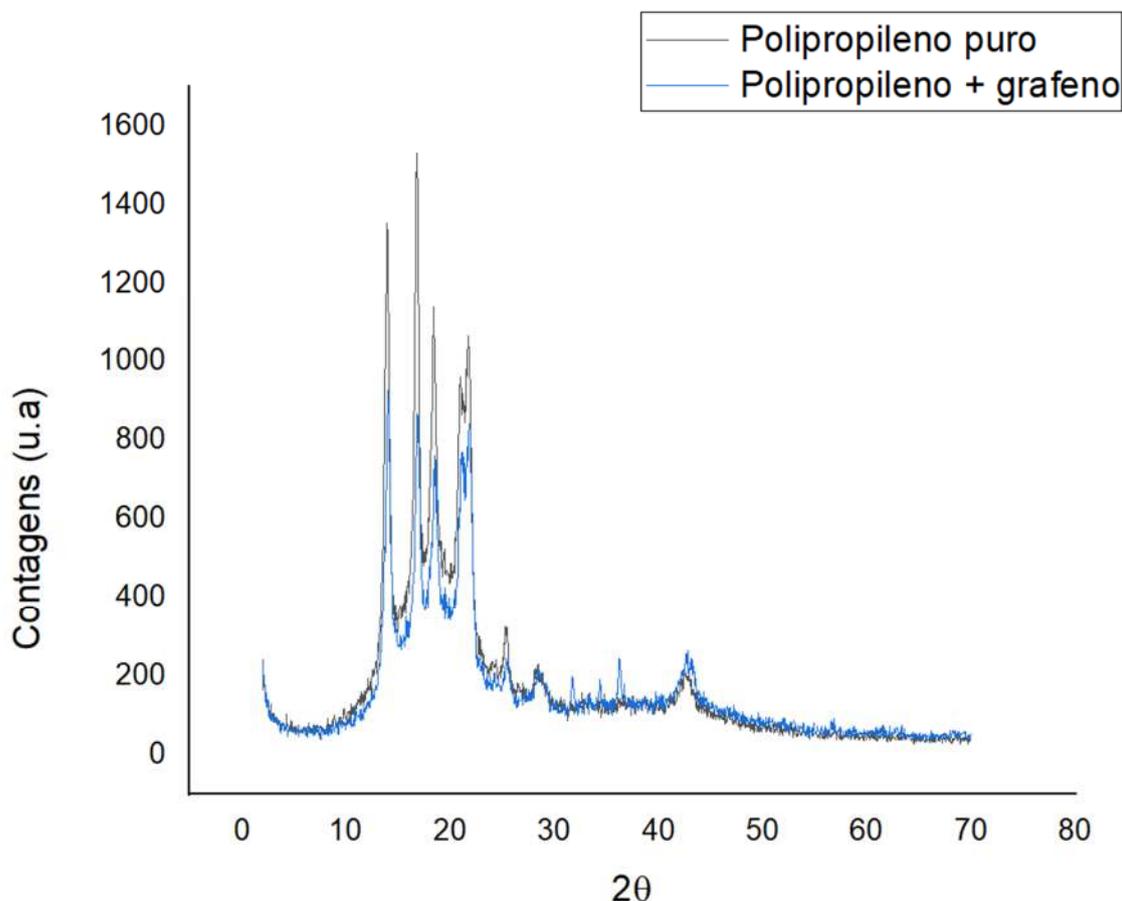


Fonte: Autor (2021)

Nesse teste a difração de raios-x apresentou uma abrupta diminuição em sua intensidade, mas permaneceu com um pico mais intenso em aproximadamente 26,6° como demonstrou Fogaça (2019) em seus estudos. A análise do motivo dessa diminuição brusca de intensidade deve ser pautada de acordo com o método de análise feita pelo DRX que avalia a forma cristalina da estrutura de acordo com a variação do ângulo de incidência do feixe de raios-x e com isso apresenta as zonas de ruídos característicos dos materiais. Desse modo, é possível observar que o ruído característico do grafeno apresentado nos estudos de Fogaça (2019) sem picos desconhecidos em ângulos menores que 25°, o que não invalida o teste, mas enfraquece as afirmações tendo em vista a matriz observada para tal.

No DRX da Figura 39 é apresentado uma diminuição da intensidade da amostra com grafeno e não poderia ser diferente tendo em vista o tipo de análise feita pelo DRX já que com a mistura os ângulos que definem o ruído característico do PP foi modificado pela presença do grafeno e desse modo esse dado comprova a mistura (FOGAÇA, 2019).

figura 39– Difração de raios-x das amostras de pp com e sem grafeno



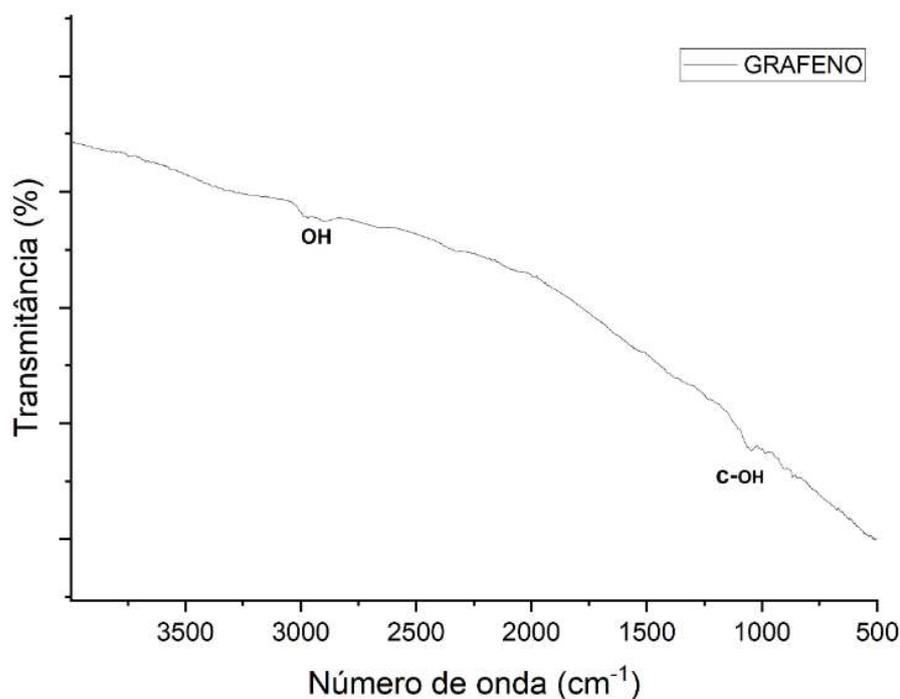
Fonte: Autor (2021)

Espectroscopia no infravermelho FTIR

A solução eletrolítica utilizada, para promover uma eletrólise bem sucedida, gera efeitos na estrutura de ligação carbono - carbono que variam de acordo com sua composição. Como a solução utilizada foi de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, favoreceu a formação de hidroxilas que se ligaram a estrutura das folhas de grafeno. Essas ligações de OH são tratadas como falhas da estrutura do grafeno o que ficou evidenciado no Raman, porém a comprovação do tipo de molécula veio a partir da análise do FTIR que representa as curvas características de moléculas orgânicas ligadas as folhas de grafeno. Esse estudo foi importante para que fosse possível avaliar o tipo do grupo funcional e se haveria perdas acentuadas devido a sua aparição na estrutura, isso do ponto de vista da aplicação em polipropileno.

Conforme pode ser visto no espectro de infravermelho das folhas de grafeno, demonstrado na Figura 40, é possível verificar uma leve oxidação e estiramento O-H em 2882 cm^{-1} e estiramento C-OH em 1001 cm^{-1} , o que a princípio não acarreta grandes perdas na aplicação se em poucos pontos da folha de grafeno. Essas falhas detectadas foram mensuradas na própria aplicação pois para uma visualização das folhas seria necessária uma microscopia eletrônica de varredura que não dispomos no momento (MARIN, 2013).

Figura 40– FTIR das folhas de grafeno obtida.



Fonte: Autor (2021)

Condutividade térmica

Dados coletados

Os dados coletados, de temperatura, da amostra que recebeu grafeno em sua composição e a amostra sem grafeno, bem como o tempo em que foram colhidas as respectivas temperaturas estão dispostos na Tabela 6 na forma amostral e em anexo se encontra a tabela completa de dados colhidos, além cálculo do logaritmo neperiano do tempo, neste caso em segundos, para a montagem do gráfico feita no software Origin que nos revelou o coeficiente angular (b), através da linearização da curva gerada entre a diferença de temperatura, entre a sonda e o termopar de superfície, e o Ln do tempo, para a utilização da equação 6 e assim a determinação do coeficiente de transferência de calor (k).

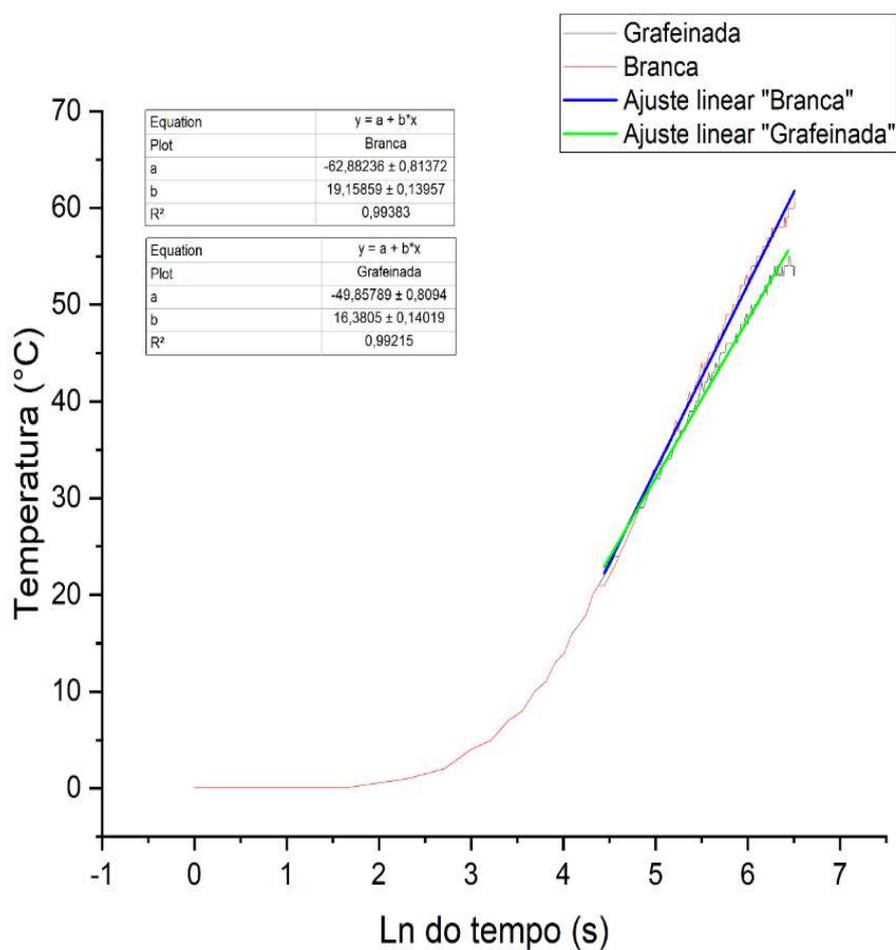
Tabela 6– Amostra de dados térmicos obtidos na aplicação.

$T_{\text{sonda}} (^{\circ}\text{C})$	Com Grafeno	Sem Grafeno	Com Grafeno	Sem Grafeno	Tempo (s)	Ln do tempo
	T ($^{\circ}\text{C}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta t_{\text{amostra}}$	$\Delta t_{\text{amostra}}$		
20	20	20	0	0	0	ND
20	20	20	0	0	5	1,60944
21	20	20	1	1	10	2,30259
22	20	20	2	2	15	2,70805
24	20	20	4	4	20	2,99573
25	20	20	5	5	25	3,21888
27	20	20	7	7	30	3,4012

Fonte: Autor (2021)

O gráfico apresentado na Figura 40 demonstra um leve acentuamento da curva da amostra que recebeu grafeno em sua composição, pois é possível notar através do coeficiente angular gerado entre as retas linearizadas a partir de suas respectivas curvas. Esse acentuamento garante uma aceleração da transferência de calor e denota um resultado positivo para essa mistura e se quantificará na utilização da equação 6, que está deduzida na integral no livro de Özisik (1993).

Figura 41– Gráfico obtido através dos dados coletados.



Fonte: Autor (2021)

O gráfico da figura 41 apresenta o coeficiente angular “b” das amostras, com grafeno e sem grafeno de modo que obtivemos o “b” sendo 16,3805 e 19,15859 respectivamente e com isso substituindo os valores na equação 6 ficamos com:

$$k = \frac{q}{4 * \pi * b}$$

$$\text{Para a amostra Branca o } k = \frac{6,2}{4 * \pi * 19,15859} \therefore k = 0,025 \frac{W}{m * K}$$

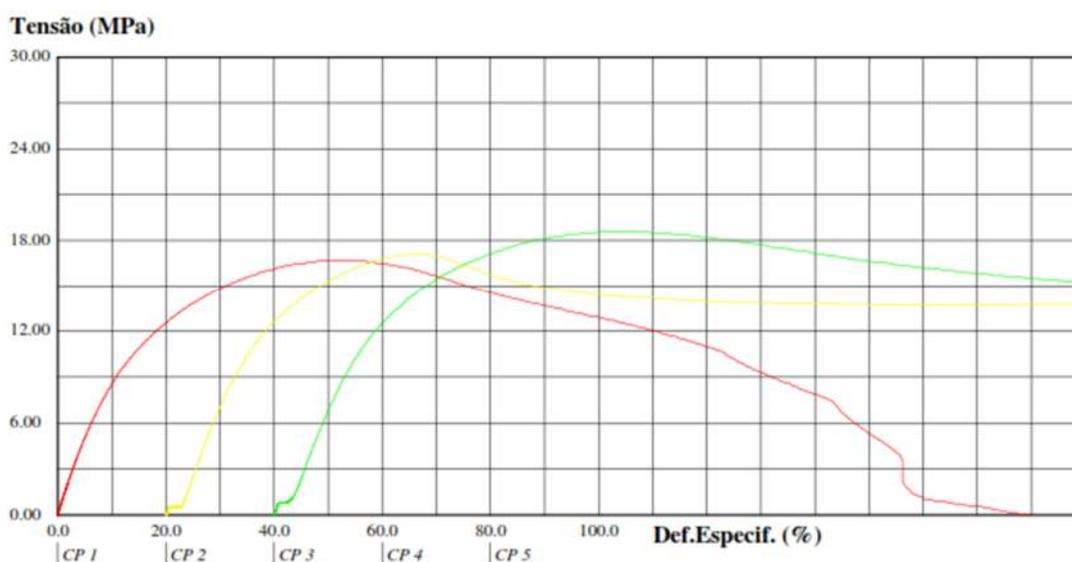
$$\text{Para a amostra + grafeno o } k = \frac{6,2}{4 * \pi * 16,3805} \therefore k = 0,030 \frac{W}{m * K}$$

Com esses resultados obtivemos um aumento da condutividade térmica de 20% entre a amostra com grafeno em relação a amostra sem grafeno.

Ensaio de tração

O teste de tração foi realizado no laboratório da Universidade Federal do Pampa com o EMIC DL 10000 e apresentou os gráficos da Figura 42 e 43 das amostras de PP puro e PP com grafeno juntamente com as Tabelas respectivas de cada experimento.

Figura 42– Ensaio de tração PP puro



Fonte: Autor (2021)

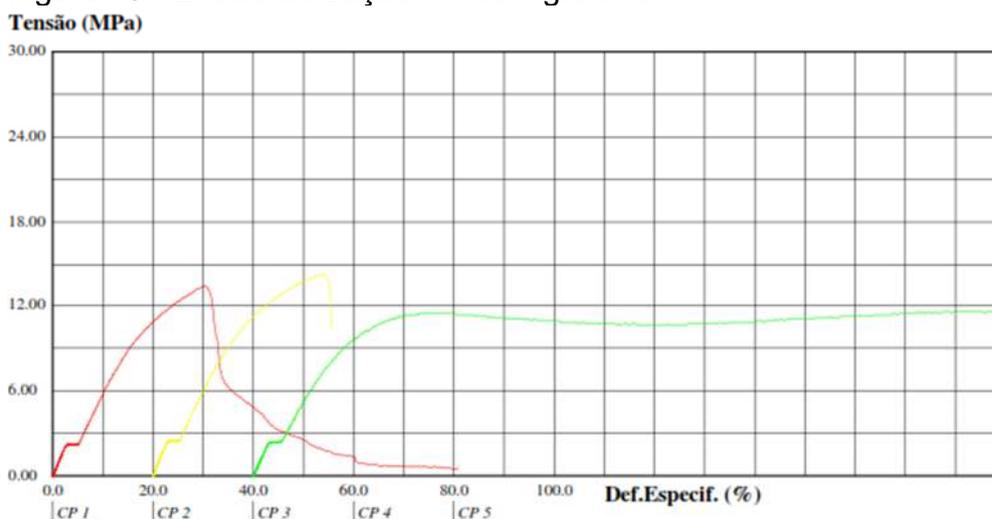
Tabela 7– Resultado do ensaio de tração do PP puro.

Corpo de Prova	Área	Força @Força Max.	Tensão @Força Max.	Tensão @Escoam. ES1
	(mm ²)	(N)	(MPa)	(MPa)
CP 1	51	856,94	16,7	4,2
CP 2	54	921,86	17,1	6,2
CP 3	64	1188,03	18,6	6,6
Número CPs	3	3	3	3
Média	56,33	988,9	17,48	5,659
Mediana	53,89	921,9	17,11	6,204

Desv.Padrão	6,614	175,4	1,006	1,299
Coef.Var.(%)	11,74	17,74	5,755	22,94
Mínimo	51,29	856,9	16,71	4,177
Máximo	63,82	1188	18,62	6,597
0	20	40	60	80
			100	

Fonte: Autor (2021)

Figura 43– Ensaio de tração PP com grafeno



Fonte: Autor (2021)

Tabela 8– Resultado do teste de tração do PP com grafeno

Corpo de Prova	Área	Força @Força Max.	Tensão @Força Max.	Tensão @Escoam. ES1
	(mm ²)	(N)	(MPa)	(MPa)
CP 1	45	603,75	13,4	2,2
CP 2	38	545,33	14,3	2,4
CP 3	31	363,55	11,7	2,3
Número CPs	3	3	3	3
Média	38,17	504,2	13,1	2,292
Mediana	38,26	545,3	13,39	2,302
Desv.Padrão	6,972	125,3	1,314	0,1277
Coef.Var.(%)	18,27	24,84	10,03	5,57
Mínimo	31,15	363,6	11,67	2,16
Máximo	45,09	603,8	14,25	2,414
0	20	40	60	80
			100	

Fonte: Autor (2021)

O que é possível avaliar nesse ensaio é a tensão vs. força tendo em vista que a tensão de escoamento não foi medida adequadamente por se tratar de um polímero

que possui um alto escoamento e o extensômetro do laboratório só comportava materiais de mais baixo escoamento, como é o caso dos metais.

As Tabelas 7 e 8 destacam o principal teste realizado (em vermelho) que indica uma diminuição na resistência da amostra com grafeno. Apesar dos estudos de, Sousa- Silva (2017), mostrarem um aumento na resistência a tração e logo, neste caso, em conflito com o resultado obtido para esse teste, o que se pode inferir disso é que a dispersão do grafeno nas amostras testadas não foi bem sucedida e, desse modo, levando a divergência de resultados, assim como os resultados de Sousa-silva, 2017. Entretanto, como a aplicação almejada, do PP + grafeno, é para coletores solares e esses trabalham em um regime de pressão geradas a partir do diferencial de densidade entre a água fria e água quente que circula pela tubulação, logo vemos que essa perda de esforço mecânico pode ser considerada como desprezível já que a pressão necessária é apenas para a circulação de água e desse modo será baixíssima (SOUZA-SILVA, 2017).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos dados obtidos empiricamente é possível ressaltar que a obtenção do grafeno ainda é precária do ponto de vista industrial, com ênfase em aplicações que demandam de uma quantidade elevada de grafeno. Porém, em processos em que a eficiência do material produzido reduza drasticamente, as despesas de produção ou aumente consideravelmente, o nível do material elevando-o a novos patamares, nestes casos é perfeitamente favorável a produção pelo método de esfoliação eletroquímica.

O teste feito com a mistura de grafeno em polipropileno obteve sucesso e trouxe um ganho térmico de 20% em relação a amostra sem grafeno. E, ao observar a possibilidade desta aplicação em coletores solares para aquecimento de piscinas e banho, partindo da ideia de que o processo de produção destes é através da extrusão e moldagem injeção que possui grande semelhança ao método utilizado para produzir a amostra testada, fica perfeitamente favorável a ideia de aplicação do método realizado neste trabalho.

Observando também o ensaio de tração foi evidenciado que a má dispersão do material promoveu perdas mecânicas e que estas não comprometeram a amostra tendo em vista a mesma aplicação em coletores solares.

Desse modo o grafeno está se consolidando cada vez mais como sendo um aperfeiçoador de materiais tendo suas limitações baseadas na criatividade do pesquisador. Finalmente uma sugestão para futuras pesquisas seria a aplicação em tintas condutoras de corrente, para confecção de circuitos em superfícies diversas. Ou a síntese através de métodos que aumentem a eficiência da produção e a qualidade do grafeno produzido.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALANDIN, A. A. *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, v.8, n. 3, p. 902-907, 2008. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl0731872>>. Acesso em: 20 out. 2019.

BECK, J. V.; Cole, K. D.; Haji-Sheikh, A.; Litkouhi, B. Heat Conduction Using Green's Functions, **Hemisphere** Publishing Corporation, Washington, 1992.

BEZERRA, A. M. Aplicações Térmicas da Energia Solar. Editora Universitária. 3ª. Edição, 1998, João Pessoa.

BLACKWELL, J. H. - J. A Transient-Flow Method for Determination of Thermal Constants of Insulating Materials in Bulk Part I—Theory. **Applied Phys.**, 25, p.137, 1954. Disponível em:<<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1721592>>. Acesso em: 23 out. 2019.

CAROLLO L. F. dos S.; Gravena D. A.; Silva S. M. M de L. Sonda Metálica Reduzida Para Caracterização Térmica De Polímeros. Laboratório De Transferência De Calor, UNIFEI. Itajubá-MG, 2012. Disponível <<https://doi.org/10.1590/S0104-1428201200500035>>. Acesso em: 11 jul. 2021.

CASTRO, M. O. Síntese de grafeno pelo método CVD. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós-graduação em Física, Fortaleza, 2011. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/9775/1/2011_dis_mocastro.pdf>. Acesso em: 23 out. 2019.

CHILDRES, I. *et al.* Raman spectroscopy of graphene and related materials. Nova York: **Nova Science** Publishers, 2010.

DAVIN MALASARN. UCLA researchers develop new technique to scale up production of graphene micro-supercapacitors. 2013. **Newsroom**. Disponível em: <http://newsroom.ucla.edu/>. Acesso em: 11 jul. 2021.

Distribuição do carbono em orbitais. 2014. Blogs post. Disponível em: <<https://ubiratanpasim.blogspot.com/2014/09/distribuicao-do-carbono-em-orbitais.html>>. Acesso em: 11 jul. 2021.

EVANSTON, ILI. Better batteries. Northwestern University. Research. Available in: Better Batteries: **Northwestern University News**. 2011. Disponível em: <<https://www.northwestern.edu/newscenter/stories/2011/11/batteries-energy-kung.html>>. Acesso em: 14 mar. 2021.

FARIA, G. S. *et al.* Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, n. e-11918, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762017000500412&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 04 nov. 2019.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**,

Amsterdam, v. 143, n. 1-2, p. 47-57, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038109807002967>>. Acesso em: 10 out. 2019.

FOGAÇA, J. R. V. Por que o grafite conduz a corrente elétrica e o diamante não. Modificado de mundo educação. Resumo. Disponível em: <<https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/por-que-grafite-conduz-corrente-eletrica-diamante-nao.htm>>. Acesso em: 11 jul. 2021.

FRANK, I. W. *et al.* Mechanical properties of suspended graphene sheets. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, New York, v. 25, n. 6, 2007. Disponível em: <<https://avs.scitation.org/doi/full/10.1116/1.2789446>>. Acesso em: 15 out. 2019.

GEIM, A. K.; KIM, P. Carbon wonderland. **Scientific American**, New York, v. 298, n. 4, p. 90-97, 2008. Disponível em: <<https://www.scientificamerican.com/article/carbon-wonderland/>>. Acesso em: 15 out. 2019.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, London, v. 6, p. 183-191, 2007. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nmat1849>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

HOLZ, T. H. V. **Síntese de grafenos por HFCVD**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro. Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, Aveiro, 2012. Disponível em: <https://1library.co/document/y4e08gvq-sintese-de-grafenos-por-hfcvd.html>. Acesso em: 30 out. 2019.

KATINONKUL, W.; LERNER, M. M. Graphite intercalation compounds with large fluoroanions. **Journal of Fluorine Chemistry**, Amsterdam, v. 128, n. 4, p. 332-335, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022113906003484>>. Acesso em: 25 out. 2019.

LEE, C. *et al.* measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, Washington, DC, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/321/5887/385>>. Acesso em: 17 out. 2019.

LEI LIAO, Yung-Chen Lin, Mingqiang Bao, Rui Cheng, Jingwei Bai, Yuan Liu, Yongquan Qu, Kang L. Wang, Yu Huang & Xiangfeng Duan. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. 2010. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20811365/>>. Acesso em: 20 out. 2019.

LIMA, J.B.A. **Otimização de sistema de aquecimento solar de água em edificações**. Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

LUO, B. *et al.* **Chemical approaches towards graphene-based nanomaterials and their applications in energy-related areas**. *Small*, [S.l.], v. 8, n. 5, p. 630-646, 2012. Disponível em: > <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22121112/>>. Acesso em: 20 out. 2019.

MARIN, E. P. **Espectroscopia de Infravermelho e Suas Aplicações**. TCC (curso de Graduação em Física). Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2013.

Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/119826/marin_ep_tcc_rcla.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 11 out. 2019.

WILLIAMS, Mike. **Outro pequeno milagre: o óxido de grafeno absorve o lixo radioativo.** (*traduzido do inglês*). Disponível em: <<https://news.rice.edu/2013/01/08/another-tiny-miracle-graphene-oxide-soaks-up-radioactive-waste2/>> Acesso em 05 Abril 2021.

MONETTA, T. **Graphene/Epoxy coating as multifunctional material for aircraft structures.** *Aerospace*, [S.l.], v. 2, p. 423-434, 2015. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2226-4310/2/3/423>>. Acesso em: 16 fev. 2021.

NAIR, R. R. *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of grapheme. **Science**, Washington, DC, v. 320, n. 5881, p. 1308, 2008. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/320/5881/1308>>. Acesso em: 09 nov. 2019.

NASCIMENTO. J. P. - **Esfoliação do Grafite Natural em N-metilpirrolidona e Clorofórmio para Obtenção de Grafenos**, 2013. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/35ra/resumos/T2119-1.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2019.

NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: graphene: materials in Flatland. **Reviews of Modern Physics**, New York, v. 83, n. 3, p. 837-849, 2011. Disponível em: <<https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.83.837>>. Acesso em: 12 out. 2019.

NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: graphene: materials in Flatland. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 83, n. 3, p. 837-849, 2011. Disponível em: <<https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.83.837>>. Acesso em: 12 out. 2019.

OTHMAN, N. H. *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coating for corrosion protection. *Progress in Organic Coating*, [S.l.], v. 135, p. 82-99, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944018307094?via%3Dihub>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

ÖZISIK, M. N. - **“Heat Conduction”**, John Wiley & Sons, New York, 1993. Disponível em: <<http://sharif.ir/~moosavi/Ozisik%20Heat%20Conduction%20%28ISBN%200471532568%29.pdf>>. Acesso em: 22 mai. 2021.

PARVEZ, K. *et al.* **Exfoliation of graphene via wet chemical routes.** *Synthetic Metals*, Amsterdam, v. 210, n. Part A, p. 123-132, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677915300229#:~:text=Graphene%20can%20be%20produced%20using,abundant%20sources%20such%20as%20graphite>>. Acesso em: 22 out. 2019.

RAO *et al.*, K. S. *et al.* Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite. **Scientific Reports**, London, v. 4, n. 4237, p. 1-6, 2014. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep04237.pdf>. Acesso em: 10 set. 2019.

RAYMO, C. W. C. **Enlace químico II: geometría molecular.** México, DF: MCGRAW-HILL, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ifs.edu.br/biblioteca/bitstream/1234567>>

89/1065/1/Uma%20breve%20hist%C3%B3ria%20da%20Geometria%20Molecular%20sob%20a%20perspectiva%20did%C3%A1tica-epistemol%C3%B3gica%20de%20Guy%20Brousseau.pdf>. Acesso em: 07 fev. 2019.

Schieimacher, A. L. - Wiedemann Ann. Phys., 34, p.38 (1888). Van Der Held, E. F. M. & Van Drunen, F. G. - **Physics**, 15, p.865 (1949)

SEBASTIÃO VICENTE CANEVAROLO JR, **Técnicas De Caracterização de Polímeros**, 1º Edição, Sp, Artliber Editora Ltda, Ano 2004.

SEEL, J. A.; DAHN, J. R. Electrochemical intercalation of PF6 into graphite. **Journal of the Electrochemical Society**, New Jersey, v. 147, n. 3, p. 892-898, 2000. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1393288/pdf>>. Acesso em: 25 set. 2019.

SINGH, V. *et al.* Graphene based materials: past, present and future. **Progress in Materials Science**, [S.l.], v. 56, p. 1.178-1.271, 2011. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/Graphene-based-materials%3A-Past%2C-present-and-future-Singh-Joung/35660d2f9275f6696188dc74bc46ae57a3c1118e>>. Acesso em: 13 out. 2019.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, Amsterdam, v. 48, n. 8, p. 2127- 2150, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622310000928>>. Acesso em: 15 out. 2019.

SOUSA-SILVA, R. **Influence of graphene content on the properties of isotactic polypropylene**. 2017. Orientador: Maria Teresa Freire Vieira. 2017. 60 f. Tese de Dissertação (apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Ambiente) – Coimbra, Portugal, 2017.

SUJEN-RAN, ALBERTO VALDES GARCIA, SATOSHI OIDA, KEITH A. JENKIS E WILFRIED HAENSCH. **Graphene radio frequency receiver integrated circuit**. 2014. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24477203/>>. Acesso em: 11 jul. 2021.

Sun, Y., Wu, Q., Shi, G. Graphene based new energy materials. **Energy & Environmental Science**, 4, 1113- 1132, 2011. Disponível em: <<https://ubiratanpasim.blogspot.com/2014/09/distribuicao-do-carbono-em-orbitais.html>>. Acesso em: 11 jul. 2021.

WHITENER JÚNIOR, K. E.; SHEEHAN, P. E. **Graphene synthesis. Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 46, p. 25-34, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925963514000983>>. Acesso em: 10 out. 2019.