

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ANA FLÁVIA TAVARES SOARES PEREIRA

**ESCALONAMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE UHMWPE CONTENDO rGO:
contribuição ao mapeamento e otimização de etapas experimentais**

**BELO HORIZONTE
2023**

ANA FLÁVIA TAVARES SOARES PEREIRA

**ESCALONAMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE UHMWPE CONTENDO rGO:
contribuição ao mapeamento e otimização de etapas experimentais**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Glaura Goulart Silva.

Coorientadora: Dr.^a Leice Gonçalves Amurin.

BELO HORIZONTE
2023

P436e

Pereira, Ana Flávia Tavares Soares.

Escalonamento de nanocompósito de UHMWPE contendo rGO [recurso eletrônico] : contribuição ao mapeamento e otimização de etapas experimentais / Ana Flávia Tavares Soares Pereira. - 2023.

1 recurso online (125 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Coorientadora: Leice Gonçalves Amurin.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 118-125.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Polietileno - Teses. 3. Grafeno - Teses. 4. Nanocompósitos (Materiais) - Teses. 5. Escalonamento de processos - Teses. I. Silva, Glaura Goulart. II. Amurin, Leice Gonçalves. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"ESCALONAMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE UHMWPE CONTENDO RGO: CONTRIBUIÇÃO AO MAPEAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE ETAPAS EXPERIMENTAIS"

Ana Flávia Tavares Soares Pereira

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

304ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 12 DE MAIO DE 2023 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Glaura Goulart Silva, Professora do Magistério Superior**, em 12/05/2023, às 13:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lambert Orefice, Presidente de comitê**, em 12/05/2023, às 14:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gláucio Carley Pereira, Usuário Externo**, em 12/05/2023, às 14:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leice Gonçalves Amurin, Usuário Externo**, em 15/05/2023, às 07:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2273795 e o código CRC 9BA104C4.

AGRADECIMENTOS

A Deus, sobre todas as coisas.

Aos meus pais, Vanda e Álvaro, sem os quais nada seria possível. Por serem lugar de esteio e conforto, por todo amor e pela vida. A minha avó Dorinha por ser exemplo de força, pelo aconchego e pelas orações diárias. Ainda, a minha madrinha Vicentina por ser abrigo físico, emocional e espiritual.

A professora Glaura Goulart por me orientar e compartilhar seu conhecimento e experiência, com seriedade, tolerância e encorajamento.

A Dra. Leice Amurin pela oportunidade de trabalhar neste projeto, por direcionar e conduzir a construção deste trabalho.

A toda equipe envolvida no projeto Vale Fase II sem a qual este trabalho não existiria. Em especial, a Poliane e Nirvana pela parceria pessoal, técnica e científica que construímos ao longo desse tempo. Agradeço por toda compreensão e amparo, que não me faltou mesmo nos momentos de maior dificuldade.

Ao CTNano/UFMG por permitir que eu pudesse viver a pesquisa em sua melhor forma, em diferentes oportunidades, ao longo de quase cinco anos de muito aprendizado, dos quais também resultam essa dissertação. Aos seus pesquisadores e demais colaboradores pela cooperação multidisciplinar.

A Vale SA pelo apoio financeiro e por acreditar que a inovação tecnológica industrial só é possível através do investimento em ciência.

Ao Sérgio Spagnolo e Klaus Gargitter que junto a Baron, acreditaram fielmente neste projeto e prontamente abraçaram a proposta. Pela receptividade e confiança e que possibilitou uma troca enriquecedora.

Ao professor Witor Wolf pela colaboração e prestatividade de disponibilizar o laboratório Nanotec-Tribologia do DEMET/UFMG. A equipe do Instituto Tecnológico da Vale (ITV) e ao Centro de Microscopia da UFMG.

Por fim, agradeço imensamente aos meus familiares e amigos que de alguma forma estiveram comigo nesse período, formando uma rede de apoio fundamental para a conclusão desta etapa. Sobretudo, a Raquel e Ana Cristina por toda sororidade, empatia, afinidade e compreensão imensuráveis. Pelo incentivo incansável, acolhimento incondicional e infinita generosidade.

Para Vanda, Álvaro e Dorinha.

“A maior ambição do inovador é que sua
inovação se torne tradicional.”

Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

Este trabalho apresenta o mapeamento e a execução experimental do processo de escalonamento da produção de um concentrado (*masterbatch*) para a obtenção de nanocompósito de polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE), contendo óxido de grafeno reduzido (rGO), visando a produção em escala piloto. O trabalho de mestrado investiga a evolução da produção em escala aumentada da carga de partida, os parâmetros de esfoliação da carga, a concentração mais adequada do *masterbatch* (MB) e a avaliação das propriedades do nanocompósito de UHMWPE/rGO nas concentrações de 0,10% e 0,25% m/m de rGO em laboratório, e posteriormente, a produção de 120 kg de nanocompósitos na escala piloto em ambiente industrial. Para todas as etapas, foram realizadas validações através de técnicas de caracterização pertinentes e análises das propriedades estruturais e fundamentais, garantindo a qualidade e desempenho do nanocompósito e comparando com os resultados obtidos em laboratório. Foram produzidos 10 kg de *masterbatch* contendo 3% m/m de nanocarga (MB3%) na infraestrutura do CTNano, o qual resultou em 30 kg de nanocompósito UHMWPE/rGO contendo 0,1% m/m e 90 kg de nanocompósito com 0,25% m/m de rGO. A conformação dos materiais foi realizada em ambiente industrial em escala piloto. A caracterização dos nanocompósitos foi realizada para diferentes regiões da placa, a fim de verificar as possíveis influências do processamento sobre o produto. Observou-se que a nanocarga influenciou positivamente no processamento do material em extrusora de pistão (RAM), colaborando para uma homogeneização do tratamento térmico na matriz, o que ocasionou uma conformação mais adequada, com ganhos em propriedades. Os melhores resultados foram observados para o nanocompósito contendo 0,25% m/m de rGO. Em relação ao polímero puro, o UHMWPE/rGO (0,25%) apresentou resultados superiores em 16% na cristalinidade, 48% no módulo de elasticidade, 26% na resistência ao impacto, 48% na dureza, 9% e 24% na resistência abrasiva a dois e três corpos, respectivamente, e 10% de aumento do ângulo de contato.

Palavras-chave: UHMWPE. Grafeno. Processamento. Nanocompósito. Escalonamento.

ABSTRACT

This work presents the mapping and experimental execution of the masterbatch production scaling process to obtain an ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) nanocomposite containing reduced graphene oxide (rGO), aiming pilot-scale production. The master's work investigates the evolution of the production in an increased scale of the starting load, the exfoliation parameters of the load, the most adequate concentration of the masterbatch (MB) and evaluation of the properties of the nanocomposite of UHMWPE/rGO in the concentrations of 0.10 and 0.25 wt.% of rGO in the laboratory, and subsequently, production of 120 kg of nanocomposites on a pilot scale in an industrial environment. For all stages, validations were carried out through relevant characterization techniques and analysis of structural and fundamental properties, guaranteeing the quality and performance of the nanocomposite comparing with the results obtained in the laboratory. 10 kg of masterbatch containing 3 wt.% of nanofiller (MB3%) were produced in the CTNano infrastructure, which resulted in 30 kg of UHMWPE/rGO nanocomposite containing 0.1 wt.% and 90 kg of nanocomposite with 0.25 wt.% of rGO. The conformation of the materials was carried out in an industrial environment on a pilot scale. The characterization of the nanocomposites on a pilot scale was carried out for different regions of the plate, in order to verify the possible influences of the processing on the product. It was observed that the nanofiller positively influenced the processing of the material in a piston extruder (RAM), contributing to homogenization of the heat treatment in the matrix, which led to a more adequate conformation, with gains in properties. The best results were observed for the nanocomposite containing 0.25 wt.% of rGO. In relation to the pure polymer, UHMWPE/rGO (0.25%) showed superior results in 16% in crystallinity, 48% in elastic modulus, 26% in impact resistance, 48% in hardness, 9% and 24% in abrasive resistance to two- and three-body, respectively, and 10% increase in contact angle.

Keywords: UHMWPE. Graphene. Processing. Nanocomposite. Scaling-up.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas gráficas formadas pelo grafeno (2D) em diferentes planos ...	26
Figura 2 - Mecanismos envolvidos nos processos de esfoliação mecânica do grafite	30
Figura 3 - Representação esquemática da oxidação do grafite para GrO através do método de <i>Hummers</i>	31
Figura 4 - Processos envolvidos na obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir do grafite.	32
Figura 5 - Cenários verificados durante a fabricação de nanocompósitos poliméricos com materiais de reforço lamelares.	36
Figura 6 - Morfologias do UHMWPE.	37
Figura 7 - Representação de uma extrusora RAM.	39
Figura 8 - Etapas de produção e validação do óxido de grafite reduzido em forno rotativo.	44
Figura 9 - Esquema simplificado das etapas executadas na Produção 1.	46
Figura 10 - Esquema simplificado das etapas executadas na Produção 2.	50
Figura 11 - Conformação dos nanocompósitos em extrusora RAM	52
Figura 12 - Placas obtidas no teste de processabilidade do Nano 0,1% rGO sem o uso dos lubrificantes.	53
Figura 13 - Análises termogravimétricas do (a) lubrificante 1 e (b) lubrificante 2.	54
Figura 14 - (a) Esquema do mapeamento para o controle de qualidade das placas produzidas e (b) corpos de prova.....	55
Figura 15 - (a) Características de uma curva TG e (b) curvas TG (linha tracejada) e DTG (linha sólida).	56
Figura 16 - Curvas de DSC de fusão e cristalização com indicação das temperaturas extrapoladas de início (T_{onset}) e final (T_{endset}) do pico.	61
Figura 17 - Abrasímetro pino sobre tambor.....	63
Figura 18 - Esquema do arranjo do dispositivo de roda de borracha.	64
Figura 19 - (a) Forno rotativo utilizado para redução e expansão do óxido de grafite e (b) forno rotativo em operação para produção da carga.	69
Figura 20 - Análises termogravimétricas do (a) óxido de grafite e (b) óxido de grafite reduzido.....	70
Figura 21 - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	

das cargas óxido de grafite (GrO) e óxido de grafite reduzido (rGrO).....	71
Figura 22 - Espectros Raman para o óxido de grafite (GrO) e o óxido de grafite reduzido (rGrO).	72
Figura 23 - Imagens de MEV do óxido de grafite reduzido em forno rotativo.....	73
Figura 24 - Imagens de MET do óxido de grafeno reduzido após processo de esfoliação em etanol.	74
Figura 25 - Imagens de MO dos nanocompósitos com 0,25% m/m de rGO: em pó (a) Patente e (b) Forno Rotativo; conformado (c) Patente e (d) Forno Rotativo.....	75
Figura 26 - Imagens de MEV para os nanocompósitos com 0,25% m/m de rGO: (a)(b) Patente; (c)(d) Forno Rotativo.	76
Figura 27 - Curvas de DSC para o UHMWPE puro e nanocompósitos 0,25% m/m de rGO Patente e Forno Rotativo.....	77
Figura 28 - (a) Dureza Shore D e (b) perda de volume relativo em ensaio de desgaste abrasivo em dois corpos do UHMWPE puro e dos nanocompósitos com 0,25% m/m rGO Patente e Forno Rotativo.....	78
Figura 29 - Imagens de microscopia óptica das superfícies desgastadas do nanocompósito com 0,25% m/m rGO (a)(b) Patente e (c)(d) Forno Rotativo.....	79
Figura 30 - Ângulo de contato médio das superfícies do UHMWPE puro e dos nanocompósitos Patente e Forno Rotativo com 0,25% m/m rGO (a) antes e (b) após o desgaste abrasivo.	80
Figura 31 - Imagens de microscopia óptica das suspensões rGO-etanol.	82
Figura 32 - Histograma de distribuição da área média das partículas nas suspensões para as diferentes rotas de esfoliação investigadas.....	83
Figura 33 - Espectro Raman para as nanocargas esfoliadas através das diferentes rotas de esfoliação investigadas para (a) 5 g.L ⁻¹ e (b) 7,5 g.L ⁻¹	84
Figura 34 - Imagens de AFM e análise da topografia do rGO para (a)(b) 5 g.L ⁻¹ e (c)(d) 7,5 g.L ⁻¹ ; histogramas de distribuição da área média das partículas nas suspensões de (e) 5 g.L ⁻¹ e (f) 7,5 g.L ⁻¹ , a partir das imagens de AFM.....	85
Figura 35 - Análise do tamanho da nanocarga submetida à pré-esfoliação em alto cisalhamento por 30 minutos: (a) imagem de MO para as amostras obtidas em volume de 1200 mL; (b) imagem de MO para as amostras obtidas em volume de 2400 mL; (c) histograma de distribuição de área média para nanocarga esfoliada em suspensão 5 g.L ⁻¹ para volumes de 1200 mL e 2400 mL.	86
Figura 36 - Espectro Raman para as nanocargas esfoliadas através da rota de	

esfoliação definida das suspensões com concentração de 5 g.L ⁻¹ com volume de (a) 1200 mL e (b) 2400 mL.....	87
Figura 37 - Imagens de microscopia óptica do <i>masterbatch</i> em pó (a)(b) MB3% e (c)(d) MB6%.....	88
Figura 38 - Imagens de Microscopia Óptica dos nanocompósitos 0,25% m/m rGO oriundos da diluição dos <i>masterbatches</i> MB3% e MB6%.	89
Figura 39 - Imagens de MEV dos nanocompósitos 0,25% m/m de rGO oriundos da diluição do <i>masterbatches</i> MB3% e MB6%.....	91
Figura 40 - Valores médios de (a) Dureza Shore D e (b) perda de volume relativo em ensaio de desgaste abrasivo em dois corpos dos nanocompósitos 0,25% m/m de rGO oriundos da diluição dos <i>masterbatches</i> MB3% e MB6%.	92
Figura 41 - Ângulo de contato médio das superfícies dos nanocompósitos 0,25% m/m de rGO oriundos da diluição dos <i>masterbatches</i> MB3% e MB6% (a) antes e (b) após o desgaste abrasivo.	93
Figura 42 - Distribuição granulométrica do rGrO obtidos nas produções de 50 g e 500 g de carga.	94
Figura 43 - Rendimento do rGrO com granulometria inferior a 600 µm, obtido nas produções de 50 g e 500 g de carga.....	95
Figura 44 - Curvas de perda de massa em função da temperatura das produções de 50 g e 500 g de rGrO.	95
Figura 45 - Espectros de FTIR do óxido grafite reduzido obtido nas produções de (a) 50 g e (b) 500 g de carga.	96
Figura 46 - Imagens de microscopia óptica das suspensões rGO-etanol 5 g.L ⁻¹ das produções de (a) 50 g e (b) 500 g; (c) histograma de distribuição da área média das partículas das respectivas suspensões.....	97
Figura 47 - Histogramas de distribuição de área média das partículas e imagens de microscopia óptica para as suspensões do (a)(b) Ultrassom 1; (c)(d) Ultrassom 2; (e)(f) Ultrassom 3.....	99
Figura 48 - Espectros Raman para as nanocargas esfoliadas através da rota de esfoliação das suspensões com concentração de 5 g.L ⁻¹ : (a) US1; (b) US2; (c) US3.	100
Figura 49 - Curvas de perda de massa em função da temperatura para placas de UHMWPE puro, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).....	102
Figura 50 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as placas de	

UHMWPE puro, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).....	104
Figura 51 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do Nano 0,25% – RE – (M).....	105
Figura 52 - Curvas de tensão em função da deformação para o UHMWPE virgem nas regiões (a) lado esquerdo e (b) meio da placa.	105
Figura 53 - Curvas de tensão em função da deformação para o Nano 0,25% (RE) nas regiões (a) lado esquerdo e (b) meio da placa.	106
Figura 54 - Curvas de tensão em função da deformação para o UHMWPE virgem (M), e os nanocompósitos Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).....	106
Figura 55 - Resistência ao impacto <i>Charpy</i> para as placas de UHMWPE, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).....	108
Figura 56 - Dureza Shore D para as placas de UHMWPE, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).....	108
Figura 57 - Resistência ao desgaste abrasivo a (a) dois (pino sobre tambor) e (b) três corpos (roda de borracha) para as placas de UHMWPE puro, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).....	109
Figura 58 - Imagens 2D da topografia das superfícies desgastadas.....	110
Figura 59 - Ângulo de contato para superfícies das placas de UHMWPE puro, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).....	111
Figura 60 - Ângulo de contato após ensaio de desgaste abrasivo a (a) dois e (b) três corpos para as superfícies das placas de UHMWPE puro, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).....	111
Figura 61 - Fluxograma de todas as etapas e os principais resultados obtidos no trabalho de escalonamento.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais características do grafeno obtido a partir dos processos <i>bottom-up</i>	28
Tabela 2 - As principais características do grafeno produzido através da metodologia <i>top-down</i>	29
Tabela 3 - Propriedades dos UHMWPE indicadas no boletim técnico da Celenese. 43	
Tabela 4 - Nomenclatura das rotas de esfoliação investigadas.	47
Tabela 5 - Quantidades de material utilizados para o preparo de 200 g de MB3% e MB6%.....	48
Tabela 6 - Nomenclatura das amostras após diluição.....	48
Tabela 7 - Resumo da produção de 10 kg do MB3%.....	51
Tabela 8 - Parâmetros de processamento das placas na extrusora RAM.	52
Tabela 9 - Perda de massa em diferentes faixas de temperaturas dos lubrificantes.54	
Tabela 10 - Parâmetros utilizados no ensaio de resistência ao desgaste abrasivo a três corpos.....	65
Tabela 11 - Perda de massa em diferentes faixas de temperatura para as cargas GrO e rGrO.	70
Tabela 12 - Valores de cristalinidade dos nanocompósitos com 0,25% m/m de rGO.	77
Tabela 13 - Frequência relativa para diferentes tamanhos de área de partículas das diferentes rotas de esfoliação analisadas.	83
Tabela 14 - Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão dos nanocompósitos com 0,25% m/m de rGO, oriundos da diluição dos <i>masterbatches</i> MB3% e MB6%.	90
Tabela 15 - Perda de massa em diferentes faixas de temperatura para as cargas obtidas nas produções de 50 e 500 g de rGrO.....	96
Tabela 16 - Valores de grau de cristalinidade do nanocompósito com 0,25% m/m de rGO.	97
Tabela 17 - Resumo dos resultados das propriedades de interesse verificadas na reprodutividade dos parâmetros de produção.	98
Tabela 18 - Grau de cristalinidade obtido através de curvas de DSC para os materiais processados.	103
Tabela 19 - Valores médios de módulo de elasticidade, tensão de ruptura e	

deformação de ruptura dos materiais produzidos	107
Tabela 20 - Análise comparativa das propriedades principais da referência UHMWPE não aditivado, nanocompósito produzido em laboratório (Produção 1 – D-MB3%-0,25%/30), nanocompósito produzido em escala piloto no ambiente industrial (Produção 2 – Nano-0,25% (RE)).	112

LISTA DE SIGLAS

0D - Zero-dimensional

1D - Unidimensional

2D - Bidimensional

3D - Tridimensional

AFM - *Atomic force microscopy* (Microscopia de força atômica) ANB - Areia normal brasileira

ASTM - *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Testes e Materiais)

ATR - *Attenuated Total Reflection* (Reflexão Total Atenuada)

CNTs - *Carbon nanotubes* (Nanotubos de carbono)

CTNano/UFMG - Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da UFMG

CVD - *Chemical Vapor Deposition* (Deposição química de vapor)

DSC - *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria exploratória diferencial)

DTG - *Derivative thermogravimetry* (Termogravimetria Derivada)

Endo - Endotérmico

Exo - Exotérmico

FTIR - *Fourier-transform infrared spectroscopy* (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

GnPs - *Graphene Nanoplatelets* (Nanoplaquetas de grafeno)

GO - *Graphene oxide* (Óxido de grafeno)

GrO - *Graphite oxide* (Óxido de grafite)

HRTEM - *High-resolution transmission electron microscopy* (Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução)

HS - *High shear mixer* (Misturador de alto cisalhamento)

ISO - *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Padronização)

ITV - Instituto Tecnológico da Vale

IR - *Infrared radiation* (Radiação infravermelho)

LD - Lado direito da placa

LE - Lado esquerdo da placa

M - Meio da placa

MB - *Masterbatch*

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MO - Microscopia Óptica

MWCNT - *Multi-walled carbon nanotube* (Nanotubo de carbono de paredes múltiplas)

PEAD - Polietileno de alta densidade

rGO - *Reduced graphene oxide* (Óxido de grafeno reduzido)

rGrO - *Reduced graphite oxide* (Óxido de grafite reduzido)

RE - Região estável da placa

T1 - Região de Transição 1 da placa

T2 - Região de Transição 2 da placa

TGA - *Thermogravimetric analysis* (Análise termogravimétrica)

UHMWPE - *Ultra-high molecular weight polyethylene* (Polietileno de ultra alta massa molar)

US - *Ultrasonic bath* (Banho ultrassônico)

UV - *Ultraviolet radiation* (Radiação ultravioleta)

LISTA DE SIMBOLOS

Å	Angström
~	Aproximadamente
>	Maior
<	Menor
%	Percentual
“	Polegada
°C	Grau Celsius
°C.min ⁻¹	Grau Celsius por minuto
µL	Microlitro
µm	Micrometro
µm ²	Micrometro quadrado
cm	Centímetro
cm ⁻¹	Centímetro recíproco
cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹	Centímetro quadrado por volt segundo
dL.g ⁻¹	decilitro por grama
g	Gramma
g.cm ⁻³	Gramma por centímetro cúbico
g.L ⁻¹	Gramma por litro
g.mol ⁻¹	Gramma por mol
GPa	Gigapascal
J.g ⁻¹	Joule por grama
kg	Quilograma
kgf	Quilograma-força
kJ.m ⁻²	Quilojoule por metro quadrado
kV	Quilovolt
L	Litro
m	Metro
m/m	Em massa
m ² .g ⁻¹	Metro quadrado por grama
mg	Miligramma
mL	Mililitro
mL.min ⁻¹	Mililitro por minuto
mm	Milímetro

mm.min ⁻¹	Milímetro por minuto
mm ³	Metro cúbico
mm ³ .mN ⁻¹	Metro cúbico por milinewton
MPa	Megapascal
mV	Milivolt
N	Newton
nm	Nanômetro
S.m ⁻¹	Simens por metro
TPa	Terapascal
W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Watt por metro kelvin
-(C ₂ H ₄)-	Monômero de estireno
C=C	Carbono dupla carbono
C=O	Carbonila
C ₂ H ₈ N ₂	Dimetilhidrazina
C ₆ H ₆ O ₂	Hidroquinona
CO	Monóxido de carbono
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
He ₂	Gás hélio
HNO ₃	Ácido nítrico
KClO ₃	Clorato de potássio
KMnO ₄	Permanganato de potássio
LiAlH ₄	hidreto de alumínio e lítio
N ₂ H ₄	Hidrazina
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
NaNO ₃	Nitrato de sódio
OH	Hidroxila
SiC	Carbeto de silício
SiO ₂	Dióxido de silício (sílica)
TiO ₂	Dióxido de titânio
I _D	Intensidade da banda D obtida na espectroscopia Raman
I _G	Intensidade da banda G obtida na espectroscopia Raman
I _D /I _G	Razão das intensidades das bandas D e G obtidas na espectroscopia Raman

T_{onset}	Temperatura de início do evento térmico	°C
T_{endset}	Temperatura final do evento térmico	°C
T_c	Temperatura de cristalização	°C
T_f	Temperatura de fusão	°C
ΔH_f	Entalpia de fusão	J. g ⁻¹
ΔH_f°	Entalpia de fusão teórica para o polietileno com 100% de cristalinidade	J. g ⁻¹
φ	Fração mássica de nanocarga	g
X_c	Grau de cristalinidade	%
ΔV_{rel}	Perda de volume relativo do desgaste a dois corpos	mm ³
Δm_t	Perda média de massa do material ensaiado no desgaste a dois corpos	g
ρ_t	Densidade do material ensaiado no desgaste a dois corpos	g.cm ⁻³
Δm_{const}	Perda de massa do material de referência no desgaste a dois corpos	g
Δm_r	Perda de massa constante do material de referência no desgaste a dois corpos	g
V_p	Volume perdido no desgaste a três corpos	mm ³
Δm	Perda de massa no desgaste a três corpos	g
d	Densidade do material ensaiado no desgaste a três corpos	g.cm ⁻³
K_a	Taxa de desgaste no desgaste a três corpos	mm ³ .mN ⁻¹
D	Distância de deslizamento no desgaste a três corpos	m
F	Força normal aplicada no desgaste a três corpos	N
θ	Ângulo de contato	°

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
2. OBJETIVOS.....	25
2.1.OBJETIVO GERAL	25
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1.FUNDAMENTOS SOBRE O NANOMATERIAL DE CARBONO BIDIMENSIONAL	26
3.1.1. Processo de produção de grafeno.....	27
3.2.NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	33
3.2.1. Nanocompósito de polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE)	36
3.2.2. Métodos para obtenção de nanocompósitos poliméricos e concentrados	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1.MATERIAIS.....	43
4.2.SÍNTESE E VALIDAÇÃO DA CARGA – ÓXIDO DE GRAFITE REDUZIDO E EXPANDIDO (rGrO)	43
4.3.PROCESSAMENTO DO NANOCOMPÓSITO EM ESCALA PRÉ-PILOTO (PRODUÇÃO 1).....	45
4.3.1. Ajuste do processo de esfoliação do óxido de grafite reduzido (rGrO) para a produção da nanocarga (rGO).....	46
4.3.2. Definição da concentração e diluição do <i>masterbatch</i>.....	47
4.3.3. Avaliação da qualidade e reprodutibilidade da nanocarga e parâmetros de processo.....	49
4.4.PROCESSAMENTO DO NANOCOMPÓSITO EM ESCALA PILOTO (PRODUÇÃO 2).....	50
4.4.1. Produção do <i>masterbatch</i>.....	50
4.4.2. Conformação das placas em ambiente industrial na escala piloto.....	51

4.4.3. Mapeamento para o controle de qualidade das placas produzidas na escala piloto.....	54
4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	56
4.5.1. Caracterização da nanocarga.....	56
4.5.2. Caracterização dos nanocompósitos.....	60
5. RESULTADOS.....	69
5.1. DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO EM ESCALA AUMENTADA DA PRODUÇÃO EM LABORATÓRIO.....	69
5.1.1. Avaliação do processo de escalonamento para a produção da nanocarga e validação da nanocarga.....	69
5.1.2. Mapeamento do processo de escalonamento da esfoliação e qualidade da nanocarga.....	80
5.1.3. Definição da concentração do <i>masterbatch</i>	87
5.1.4. Avaliação da reprodutibilidade da nanocarga e parâmetros de processo.....	93
5.2. PRODUÇÃO DO NANOCOMPÓSITO EM ESCALA PILOTO (PRODUÇÃO 2).....	98
5.2.1. Controle de qualidade do processo de esfoliação do rGO.....	98
5.2.2. Produção do nanocompósito em ambiente industrial na escala piloto.....	100
6. CONCLUSÕES.....	113
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
8. REFERÊNCIAS.....	118

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por minério de ferro, por ser a principal fonte de ferro metálico (SOUZA PINTO *et al.*, 2021), impõe à indústria de mineração condições operacionais cada vez mais aperfeiçoadas (CHEN, W. *et al.*, 2017). Por essa razão, é constante a busca de tecnologias que possam auxiliar em aspectos específicos, tais como, o aumento da vida útil dos equipamentos e a redução dos custos associados (CHEN, G. *et al.*, 2017; WICHE *et al.*, 2005). Dos parâmetros que podem afetar a durabilidade dos maquinários destaca-se a elevada ocorrência de entupimento nos pontos de transferência na linha de beneficiamento, principalmente em períodos de chuva. Os entupimentos podem causar a suspensão total ou parcial das atividades interferindo significativamente os aspectos econômicos, além dos elevados riscos ocupacionais durante a manutenção. Sendo assim, inovações que possam minimizar esses impactos, colaboram na redução de custos, minimizam o risco para os funcionários e evitam a perda de material (SWINDERMAN *et al.*, 2009).

Nanocompósito polimérico pode ser definido como um material sólido multifásico, que possui um polímero como fase contínua e uma fase descontínua com ao menos uma de suas dimensões menores que 100 nm (SUN *et al.*, 2021). Na última década, as matrizes poliméricas reforçadas com nanoaditivos têm demonstrado o seu potencial como classe de material para condições operacionais severas (GOVINDARAJ *et al.*, 2019). Esse crescente interesse científico e industrial, está especialmente relacionado ao ganho significativo das propriedades de interesse com a utilização de baixíssimas concentrações de cargas em nanoescala (MITTAL, 2014). A grande vantagem, em relação aos compósitos convencionais, está associada a maior área de superfície da nanocarga, que proporciona maiores interações com as moléculas da matriz reforçada, gerando também melhores resultados de antiaderência e resistência ao desgaste, por exemplo (GOVINDARAJ *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2021).

O polietileno de ultra alta massa molar (*Ultra-High Molecular Weight Polyethylene* – UHMWPE) é um polímero que apresenta boa durabilidade e desempenho diferenciado em campos diversos de aplicações devido a excelentes propriedades, tais como, resistência ao impacto, resistência à abrasão, inércia química, absorção de ruídos e biocompatibilidade (KURTZ, 2015; LIU *et al.*, 2021). Este material, apresenta elevada massa molar se comparado às outras poliolefinas

(> 10^6 g.mol⁻¹) (BUCKNALL *et al.*, 2020), proporcionando propriedades de superfície e tribológicas adequadas para condições de aplicação industriais que requerem fluxo produtivo intenso, como observados nas linhas de beneficiamento de minério de ferro (JAFARI *et al.*, 2021). Contudo, um dos maiores desafios associados ao UHMWPE está relacionado a sua difícil processabilidade. O baixo índice de fluidez impossibilita a fluidez da massa fundida através de processos convencionais, como injeção e extrusão dupla rosca (LIU *et al.*, 2021). O UHMWPE é geralmente processado via extrusão por pistão (RAM) ou moldado por compressão sob pressão elevada por longos períodos a fim de se obter estruturas adequadas para sua utilização (AGUIAR *et al.*, 2021; BUCKNALL *et al.*, 2020).

Entre as nanoestruturas à base de carbono mais utilizadas em nanocompósitos, o grafeno vem se destacando devido a suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas (SUN *et al.*, 2021). O grafeno é definido por uma estrutura bidimensional de camada única, com átomos de carbono conectados por ligações covalentes e organizados em uma rede hexagonal (GEIM; NOVOSELOV, 2007). A convenção atual de nomenclatura permite o uso do termo “grafeno” para nanomateriais lamelares com até 10 camadas de grafeno (WICK *et al.*, 2014). Dentre as metodologias para obtenção do grafeno podem ser citados os métodos químicos, os quais trazem uma abordagem muito eficiente para a produção em larga escala com reprodutibilidade e qualidade (MBAYACHI *et al.*, 2021). Grandes quantidades de grafeno são produzidas através da oxidação química do grafite, resultando no óxido de grafite (GrO) (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Os grupos oxigenados presentes no GrO facilitam sua esfoliação em água (LI, D. *et al.*, 2008) ou solventes orgânicos (LIANG *et al.*, 2009), e após a agitação ou sonicação é possível obter dispersões de nanomateriais com poucas camadas de óxido de grafeno (GO). Em alguns casos, é necessário promover a redução do óxido de grafeno para restaurar algumas características desejadas das folhas de grafeno, obtendo o óxido de grafeno reduzido (rGO) (LIANG *et al.*, 2009; STANKOVICH *et al.*, 2007).

No intuito de desenvolver um processo escalável de inserção de nanomaterial de carbono bidimensional na matriz de UHMWPE, o presente trabalho de mestrado mapeou a evolução das etapas de produção de um nanocompósito polimérico para o uso em placas de revestimento de chutes e silos de mineração no Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da UFMG (CTNano/UFMG) (AMURIN *et al.*, 2021). A pesquisa do nanocompósito, que precede a este trabalho e visa facilitar o

fluxo do minério de ferro mantendo a resistência ao desgaste abrasivo próxima as placas de UHMWPE comerciais, ocorreu de forma consistente e gerou resultados promissores em escala laboratorial (AMURIN *et al.*, 2022; SOARES *et al.*, 2022). Entretanto, se fez necessário o detalhamento do processo ampliado e otimizado para utilização em uma escala aumentada.

Considerando a relevância da aplicação de nanomaterial de grafeno em polímeros, este trabalho propõe o mapeamento e a execução do processo de aumento de escala, para a produção de um concentrado (*masterbatch*) de UHMWPE contendo rGO, para a produção industrial piloto de placas de nanocompósitos. Caracterizações pertinentes em etapas estratégicas foram utilizadas para garantir a mesma qualidade e integridade do produto. Sendo assim, o projeto abrange inicialmente o desenvolvimento de processo e definição de parâmetros para produção em escala aumentada de nanocompósito através da diluição de um *masterbatch* (MB), ainda em laboratório (Produção 1), servindo como prova de conceito para uma produção piloto (Produção 2).

Diante da escassez de informações na literatura sobre *masterbatches* de nanomateriais de carbono na matriz de UHMWPE, os principais desafios encontrados consistem na investigação, na execução e otimização do processo de aumento de escala da produção do nanocompósito UHMWPE-rGO a partir da diluição de MB. Além disso, pode se considerar a maior demanda de insumos, a tendência de aglomeração da nanocarga, a implementação de etapas adicionais, infraestrutura adequada e o dimensionamento de equipamentos que permitam produção em maiores bateladas. Assim, através de planejamento detalhado das rotas de esfoliação, das faixas de concentrações de *masterbatch*, e de testes de diluição para obtenção de nanocompósitos, foram sugeridas soluções para a otimização do processo que possibilitasse a produção em maior escala.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Mapear e executar as etapas do processo de escalonamento da produção do UHMWPE / rGO para escala piloto em ambiente industrial.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimização do processo de esfoliação para a obtenção da nanocarga a partir da avaliação de diferentes rotas, controlando os parâmetros e definindo a concentração da suspensão de rGO;
- Validação da nanocarga através da produção de nanocompósito contendo 0,25% m/m de rGO, comparando suas propriedades e desempenho em relação ao nanocompósito produzido com a carga produzida em escala laboratorial;
- Otimização da produção do nanocompósito a partir de um concentrado (*masterbatch*);
- Avaliação do nanocompósito na concentração final produzido em laboratório a partir da diluição do *masterbatch* (Produção 1);
- Produção de placas em escala piloto em empresa especializada como prova de conceito (Produção 2);
- Caracterização das placas produzidas em escala piloto;
- Avaliação geral do aumento de escala realizado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por finalidade apresentar uma revisão bibliográfica para a contextualização dos principais itens que fundamentam este trabalho. Inicialmente, será abordada uma introdução sobre o grafeno e suas propriedades, assim como os principais métodos para obtenção dos nanomateriais de carbono 2D. Foram também descritas as características da matriz de polietileno de ultra alta massa molar e os processos de obtenção dos nanocompósitos. Por fim, são apresentados os avanços e as limitações que envolvem o aumento de escala da produção de nanocompósitos, focando na produção de grafeno em larga escala, estratégia para produção de nanocompósito a partir da diluição de *masterbatches*.

3.1. FUNDAMENTOS SOBRE O NANOMATERIAL DE CARBONO BIDIMENSIONAL

O grafeno pode ser definido como a distribuição hexagonal de átomos de carbono em um plano bidimensional com hibridização sp^2 . Este alótropo de carbono é a estrutura fundamental de todas as formas gráficas, podendo se organizar em diferentes planos, como esquematizado na Figura 1: (a) empilhados formando o grafite (3D), (b) enrolado formando nanotubos de carbonos (1D) e (c) embrulhado formando os fulerenos (0D) (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

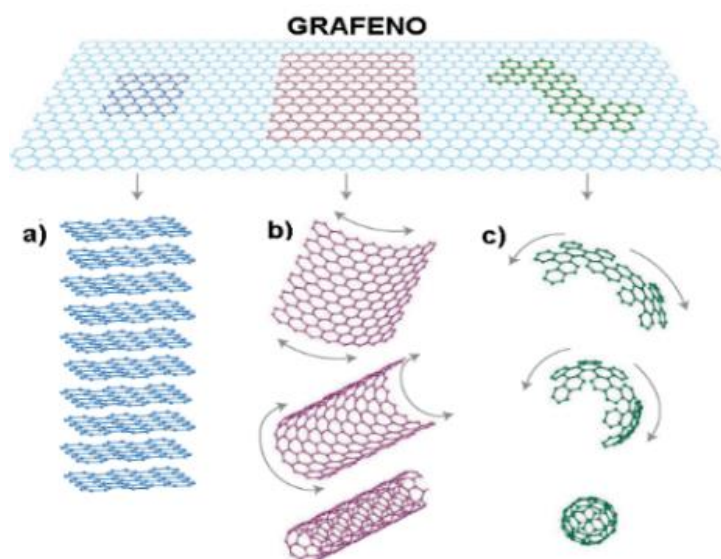


Figura 1 - Estruturas gráficas formadas pelo grafeno (2D) em diferentes planos: (a) grafite, (b) nanotubo de carbono e (c) fulereno.

Fonte: Adaptado de Geim e Novoselov (2007).

As nanofolhas de carbono foram registradas no final da década de 70 (EIZENBERG; BLAKELY, 1979), porém o isolamento do grafeno ocorreu pela primeira vez em 2004 por Geim e Novoselov, em que foi utilizada a técnica de microesfoliação do grafite pelo método da fita adesiva (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Esse nanomaterial de carbono apresenta propriedades excepcionais, tais como, elevada área superficial ($2360 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$); elevada resistência à tração ($\sim 130 \text{ GPa}$), módulo de elasticidade ($\sim 1,0 \text{ TPa}$); alta condutividade elétrica, em que a mobilidade do elétron à temperatura ambiente pode atingir valores de limite teórico em torno de $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, densidade de corrente elétrica máxima na ordem de milhões de vezes maior quando comparado ao cobre, elevada condutividade térmica ($\sim 3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), transmitância óptica em torno de 98%, impermeabilidade gasosa (NOVOSELOV *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2021). Essas características indicam seu grande potencial de aplicação para diversos setores relacionados às áreas de eletrônica (SZKOPEK; MARTEL, 2021), energia (HAN; LI; YANG, 2021), sensores (HU *et al.*, 2021) e medicina (SRIVASTAVA *et al.*, 2020). Devido ao interesse crescente pelo grafeno e o conseqüente o aumento da sua demanda, diversos métodos de produção desse material foram desenvolvidos e são amplamente abordados na literatura.

3.1.1. Processo de produção de grafeno

A produção do grafeno pode ocorrer através de diferentes metodologias, podendo ser subdivididas em dois grupos: (i) processos *bottom-up* (ii) processos *top-down*.

Nos processos de produção *bottom-up*, o grafeno é sintetizado através de métodos com elevada pureza, sendo necessário a utilização de equipamentos sofisticados e apresenta altos custos, como exemplo, deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD), descarga de arco, crescimento epitaxial em carbeto de silício (SiC), descompactação de nanotubos de carbono (CNTs) e redução de monóxido de carbono (CO) (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010). A Tabela 1 apresenta as características específicas do grafeno obtido através dos processos *bottom-up*. A principal vantagem associada aos processos *bottom-up* pode ser relacionada ao tamanho e a qualidade das folhas de grafeno. Contudo, há limitação na produção em alta escala, sendo utilizados em aplicações que requerem pequenas

quantidades de material e alto desempenho (YI; SHEN, 2015).

Tabela 1 - Principais características do grafeno obtido a partir dos processos *bottom-up*.

Método	Dimensão Característica		Vantagem	Desvantagem
	Espessura*	Lateral		
Deposição Química de Vapor (CVD) (BAE <i>et al.</i> , 2010)	Uma, duas ou poucas camadas (< 10)	> 70cm	Alta qualidade	Pequena escala de produção e baixo rendimento
Descarga de arco (BORAND; AKÇAMLI; UZUNSOY, 2021)	Uma, duas ou poucas camadas (< 10)	Alguns 100 nm a poucos μm	Pode produzir 10 g/h de grafeno	Impurezas carbonosas
Automontagem de surfactantes (ZHANG <i>et al.</i> , 2009)	Uma, duas ou poucas camadas (< 10)	100's nm	Controle de espessura	Existência de defeitos
Crescimento epitaxial em SiC (TETLOW <i>et al.</i> , 2014)	Uma, duas ou poucas camadas (< 10)	Até o tamanho de cm	Área muito grande de grafeno puro	Pequena escala de produção
Redução de CO (KIM, C.-D.; MIN; JUNG, 2009)	Múltiplas Camadas	Menores que μm	Folhas não oxidadas	Contaminação com R-Al ₂ O ₃ e R-Al ₂ S
Descompactação de nanotubos de carbono (SILVA <i>et al.</i> , 2018)	Múltiplas Camadas	Poucos μm Nanofitas longas	Tamanho controlado pela seleção do nanotubo inicial	Material de partida caro Grafeno oxidado

* espessura média da folha de grafeno: 0,34 nm

Fonte: Adaptado de Kim, Abdala e Macosko (2010).

Nos processos *top-down* o grafeno é obtido através da esfoliação do grafite. Esses métodos dispõem de rotas que permitem a produção em larga escala (PATON *et al.*, 2014), sendo interessantes para aplicações que requerem maiores quantidades de carga. Os processos que utilizam o grafite como material de partida para obtenção do grafeno oferecem vantagens econômicas muito significativas. Os métodos e as suas principais características são mostrados na

Tabela 2.

Tabela 2 - As principais características do grafeno produzido através da metodologia *top-down*.

Método	Dimensão Característica		Vantagem	Desvantagem
	Espessura	Lateral		
Microesfoliação mecânica (NOVOSELOV <i>et al.</i> , 2004)	Única camada	µm até cm	Folhas grandes e de alta qualidade	Quantidades muito limitadas
Esfoliação eletroquímica ou funcionalização (LIU <i>et al.</i> , 2008)	Uma, duas ou poucas camadas (<10)	500-700 nm	Funcionalizadas com grupos imidazólicos que podem auxiliar na dispersão em solventes apróticos	Custo dos reagentes iônicos
Dissolução superácida (BEHABTU <i>et al.</i> , 2010)	Uma, duas ou poucas camadas (<10)	300-900 nm	Produção em alta escala	Reagentes perigosos e alto custo para remoção destes.
Esfoliação mecânica (YI; SHEN, 2015)	Uma, duas, poucas ou múltiplas camadas	µm ou menor	Pode ser ampliado para produção de grandes quantidades e para produção de grafeno funcionalizado	Separação do grafite esfoliado das folhas de grafeno
Esfoliação química (PARK; RUOFF, 2009)	Uma, duas, poucas ou múltiplas camadas	µm ou menor	Pode ser ampliado para produção de grandes quantidades e para produção de grafeno funcionalizado	Baixo rendimento Reagentes perigosos e alto custo para remoção destes

Fonte: Adaptado de Kim, Abdala e Macosko (2010).

A qualidade e as características do grafeno produzido através dos métodos *top-down*, são controladas pelas técnicas e mecanismos envolvidos na esfoliação do grafite. Para que o grafeno seja obtido a partir da estrutura empilhada grafítica é necessário que ocorra o rompimento das forças de *Van der Waals* existentes entre as camadas. A esfoliação mecânica em fase líquida é um dos métodos mais comuns utilizados para produção de grafeno em grandes quantidades (CHONG *et al.*, 2018). De forma geral, na esfoliação mecânica a separação das camadas pode ocorrer

através de ações como, força normal (Figura 2a) e de cisalhamento (Figura 2b). Porém, dependendo dos parâmetros de esfoliação pode ocorrer a danificação e fragmentação estrutural da carga, como esquematizado na Figura 2c (YI; SHEN, 2015). Esse último efeito deve ser evitado por promover a quebra da estrutura grafítica, assim reduzindo o tamanho lateral das folhas de grafeno. Muitas são as técnicas de esfoliação mecânica disponíveis, podendo-se citar a esfoliação por sonicação (LI, Z. *et al.*, 2020), método da fita adesiva (JAYASENA; SUBBIAH, 2011), mistura em moinho de bolas (BORAH *et al.*, 2014) e mistura em alto cisalhamento (PATON *et al.*, 2014).

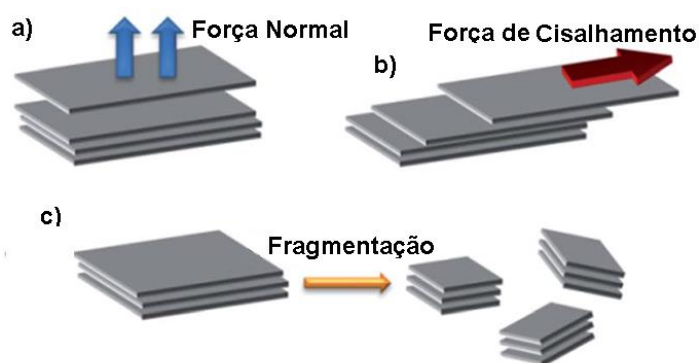


Figura 2 - Mecanismos envolvidos nos processos de esfoliação mecânica do grafite: (a) força normal, (b) força de cisalhamento e (c) fragmentação.
Fonte: Adaptado de Yi e Shen (2015).

No caso do método por esfoliação química, a separação das camadas de grafeno é alcançada através da inserção de grupos oxidantes, seguido de dispersão coloidal estável. Os grupos funcionais oxigenados são adicionados na superfície das camadas de grafeno empilhadas, promovendo afastamento das camadas de carbono com a obtenção do óxido de grafite (STANKOVICH *et al.*, 2007). Assim como o grafite é composto por folhas de grafeno empilhadas, GrO é composto por folhas de grafeno oxidadas espaçadas entre si entre 6 e 10 Å (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010; TRIPATHI *et al.*, 2017). O GrO apresenta uma coloração marrom, devido à perda de conjugação eletrônica, causada pela oxidação (STANKOVICH *et al.*, 2007).

A síntese do óxido de grafite foi reportada pela primeira vez por Brodie em 1859 (BRODIE, 1859), através de repetidos tratamentos do grafite em uma mistura de clorato de potássio (KClO₃) e ácido nítrico (HNO₃) fumegante. Posteriormente, um novo método para oxidação do grafite foi apresentado por Staudenmaier (STAUDENMAIER, 1898), em que foi utilizado o KClO₃, HNO₃ e ácido sulfúrico

(H_2SO_4) e concentrados. Entretanto, mesmo com adaptações de outros pesquisadores, ainda eram considerados processos perigosos e demorados devido aos riscos associados as reações dos reagentes envolvidos (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Um processo mais rápido e seguro foi proposto em 1958 por *Hummers* e *Offeman*, no qual foi utilizado o permanganato de potássio (KMnO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3) na presença de H_2SO_4 concentrado (Figura 3) (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Atualmente, o método de *Hummers* modificado segue como o mais utilizado para a produção do óxido de grafite (TRIPATHI *et al.*, 2017). A metodologia versátil e adaptável desses processos permite as mais diversas combinações e, por isso, modificações são possíveis de acordo com o grau de funcionalização oxigenada desejada (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010).

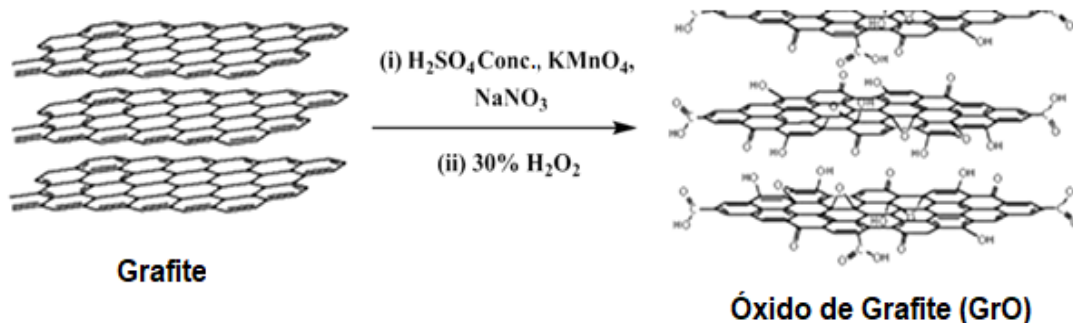


Figura 3 - Representação esquemática da oxidação do grafite para GrO através do método de *Hummers*.

Fonte: Adaptado de Kim, Abdala e Macosko (2010).

O modelo proposto por Lerf-Klinowski (HE *et al.*, 1998) descreve o óxido de grafite como “ilhas” aromáticas de tamanho variável de material não oxidado, separadas umas das outras por regiões alifáticas que contêm funcionalidades de oxigênio, como hidroxilas, epóxidos, carboxilas, carbonilas e duplas ligações. Essas funcionalidades de oxigênio tornam as camadas de GrO hidrofílicas e as moléculas de água podem assim intercalar-se entre elas (STANKOVICH *et al.*, 2007). O óxido de grafite é facilmente disperso em meios polares, assim obtendo-se folhas de grafeno funcionalizado, denominadas óxido de grafeno (PARK; RUOFF, 2009; PATON *et al.*, 2014). Esse nanomaterial de carbono apresenta suas propriedades alteradas em relação ao grafeno, por exemplo, é isolante elétrico e térmico (AHMAD *et al.*, 2018; SENGUPTA *et al.*, 2018).

Contudo, pode ocorrer que para aplicações específicas exista a necessidade

do reestabelecimento das características do grafeno, fazendo-se necessária a redução do GO, quando os grupos oxigenados são retirados e a estrutura do material pode ser restaurada, obtendo-se ao final do processo o óxido de grafeno reduzido. Neste caso a terminologia “óxido de grafeno reduzido” deve ser utilizada visto que não é possível a remoção dos grupos oxigenados da superfície do GO de forma completa (TRIPATHI *et al.*, 2017). A Figura 4 indica um esquema simplificado dos processos envolvidos para obtenção do rGO a partir do grafite.

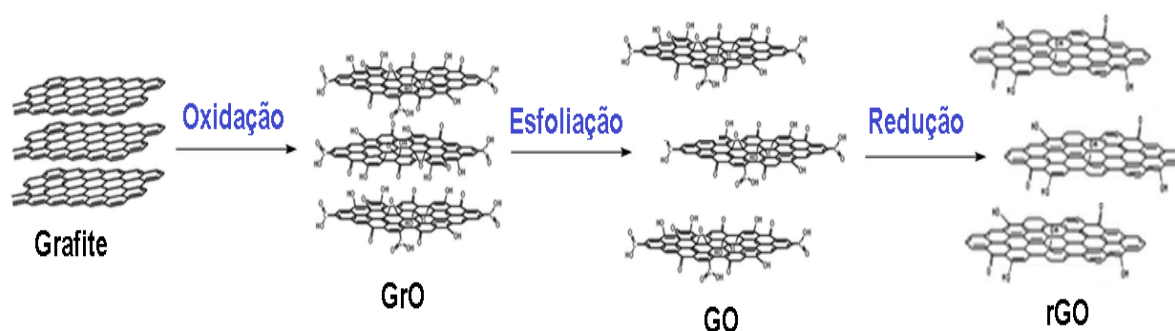


Figura 4 - Processos envolvidos na obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir do grafite. Fonte: Adaptado de Kim, Abdala e Macosko (2010).

A redução química do óxido de grafeno pode ocorrer a partir do uso de agentes redutores em dispersões coloidais estáveis. Essas dispersões de GO podem ser preparadas em solventes água ou etanol, seguido de uma agitação mecânica em diferentes níveis de concentração e tempos de processo (STANKOVICH *et al.*, 2007). Entre os agentes redutores mais populares nesta rota, pode-se destacar dimetilhidrazina ($C_2H_8N_2$), borohidreto de sódio ($NaBH_4$) seguido por hidrazina (N_2H_4), hidroquinona ($C_6H_6O_2$) e hidreto de alumínio e lítio ($LiAlH_4$), hidroquinona e dióxido de titânio (TiO_2) com radiação ultravioleta (UV), entre outros (PARK; RUOFF, 2009).

Stankovich e seus colaboradores (STANKOVICH *et al.*, 2007) verificaram a restauração do caráter de hibridização sp^2 após o processo de redução do GO com hidrazina, resultando em um aumento da condutividade elétrica de $0,0206 S.m^{-1}$ para $2420 S.m^{-1}$ do rGO, mesmo com uma significativa quantidade de grupos oxigenados que permaneceu na superfície das nanofolhas. Entretanto, mesmo que a redução química do óxido de grafeno forneça uma rota eficiente para a produção de rGO, a natureza perigosa e o custo dos reagentes usados na redução podem limitar sua aplicação (TRIPATHI *et al.*, 2017).

O método de redução térmica fornece uma alternativa mais simples, segura e

econômica se comparado às outras técnicas para a obtenção de rGO (SENGUPTA *et al.*, 2018). O rGO é produzido através do aquecimento do GO por curtos períodos de exposição em altas temperaturas sob atmosfera controlada, para se obter materiais com elevada qualidade é necessário que o nível de umidade seja controlado. Essa redução do GO pode causar perda significativa de massa em torno de 30% e expansão de volume do material (100 a 300 vezes) (TRIPATHI *et al.*, 2017). Kim, Abdala e Macosko (KIM *et al.*, 2010) indicam que a relação C/O do rGO termicamente reduzido é de aproximadamente 10/1, enquanto em um GO típico, uma razão de 2 carbonos a cada 1 oxigênio é observada. Os pesquisadores também asseguram que essa relação pode ser aumentada em até 660/1, através de temperaturas mais altas ou períodos mais longos (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010). Em consequência da redução, o rGO restaura propriedades do grafeno, tais como, o caráter hidrofóbico e condutividade térmica e elétrica. Além da qualidade e características excepcionais verificadas no óxido de grafeno reduzido, é possível a sua produção em larga escala. O escalonamento é um dos grandes desafios em relação a produção e aplicação do grafeno (PATON *et al.*, 2014). Desta forma, o rGO apresenta-se como uma alternativa eficaz de um material com características semelhantes ao grafeno, com maior viabilidade industrial.

Entre as aplicações potenciais que requerem uma grande quantidade do nanomaterial 2D, estão os nanocompósitos de matriz polimérica (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010). Assim, o rGO pode ser considerado uma das nanocargas mais promissoras para melhorar as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e de barreira a gás de polímeros.

3.2. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Ao longo dos anos, o uso de polímeros em diversas aplicações industriais tem aumentado devido as suas propriedades, tais como, leveza e resistência química, que oferecem vantagens sobre os metais. A sua versatilidade permitiu que os polímeros fossem usados em condições adversas como em componentes aeroespaciais, marítimos e máquinas pesadas, em situações de submissão a níveis extremos de pressão, temperatura e radiação (GOVINDARAJ *et al.*, 2019). Ao reforçar os materiais poliméricos, suas propriedades são aprimoradas e os compósitos resultantes exibem

melhor desempenho em uma ampla gama de condições. Através da seleção adequada de materiais e técnicas de processamento, esses compósitos poliméricos podem ter suas propriedades adaptadas para condições específicas (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010).

Materiais inovadores com multifuncionalidade são essenciais para o avanço tecnológico. Na última década, compósitos poliméricos reforçados com nanoaditivos se mostraram como uma classe de materiais de grande interesse para resolução de problemas, elevando o nível de desempenho e oferecendo amplas perspectivas de inovação (GOVINDARAJ *et al.*, 2021). Os nanocompósitos poliméricos podem ser definidos como materiais sólidos de duas ou mais fases, que consistem na fase contínua (matriz polimérica) e a fase descontínua denominada nanocarga (com dimensão < 100 nm). O interesse no uso de nanocompósitos visa obter materiais com elevadíssimo desempenho a partir do sinergismo de ambas as fases (MITTAL, 2014), ou seja, espera-se ultrapassar os limites da formulação de compósitos convencionais com o auxílio da nanotecnologia. Entre as vantagens associadas a aditivação com nanomateriais, é possível citar a melhoria de propriedades estruturais e funcionais com a adição de pequenas frações de nanocarga. Essa característica, está relacionada ao aumento da área superficial da fase dispersa em razão da sua dimensão nanométrica, que permite uma elevada interação interfacial com a matriz a baixas concentrações (JORDAN *et al.*, 2005).

As excelentes propriedades do grafeno fizeram com que este nanomaterial de carbono 2D emergisse como um dos reforços mais promissores para os nanocompósitos poliméricos (TRIPATHI *et al.*, 2017). Os materiais de grafeno e seus derivados (óxido de grafeno, nanoplaquetas de grafeno, entre outros) têm demonstrado grande potencial no aprimoramento de propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas de materiais poliméricos para uma ampla gama de aplicações exigentes. O desempenho dos nanocompósitos poliméricos baseados em grafeno dependem do nível de dispersão, homogeneidade e das interações interfaciais entre a superfície do grafeno e a cadeia polimérica (GOVINDARAJ *et al.*, 2019). Quando distribuído adequadamente na matriz polimérica, o grafeno pode alterar significativamente o comportamento de transferência de carga e elétrons nos nanocompósitos. Essas propriedades únicas estão relacionadas as fortes ligações covalentes no plano do grafeno. Já as forças de *van der Waals* existentes entre as

nanofolhas podem ser responsáveis por uma tendência de aglomeração das camadas de grafeno (GOVINDARAJ *et al.*, 2021). Por esta razão, mitigar a aglomeração da nanocarga e garantir uma dispersão adequada é o desafio mais crítico para obtenção de nanocompósitos de grafeno de alto desempenho (SUN *et al.*, 2021).

As interações interfaciais entre as cadeias poliméricas e as folhas de grafeno desempenham um papel fundamental na integridade mecânica do nanocompósito e, portanto, no seu desempenho (SUN *et al.*, 2021; TRIPATHI *et al.*, 2017). As matrizes poliméricas podem apresentar interações tanto físicas como químicas com o grafeno.

Devido à composição homogênea de carbono do grafeno, as interações intermoleculares com polímeros são limitadas e estão relacionadas as forças *van der Waals*, ao empilhamento π - π e as interações hidrofóbicas (HU *et al.*, 2014). Em geral, a interação intrínseca entre o grafeno e grande parte dos polímeros é a força de *van der Waals*, que desempenha um papel importante e contribui com a maior parte da resistência interfacial entre carga e matriz (HU *et al.*, 2014; JIANG *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2021). Por outro lado, por se tratar de uma interação fraca, pode permitir a separação das interfaces, ocasionando falhas. Uma alternativa, é a funcionalização do grafeno para originar interações interfaciais mais fortes, fazendo com que a compatibilidade entre grafeno e a matriz polimérica seja melhorada (SUN *et al.*, 2021).

Uma ampla gama de escolhas é descrita na literatura para a funcionalização do grafeno e, conseqüentemente, a otimização da interação interfacial entre as fases. O óxido de grafeno possui funcionalidades polares devido a presença dos grupos oxigenados, o que torna sua interação com diversos polímeros mais versátil, além do potencial de realizar ligações covalentes nas interfaces.

As interações físicas podem ser relacionadas à disposição do grafeno em meio a matriz polimérica. O grau de dispersão do nanomaterial na matriz determina a área interfacial específica. Desta forma, a baixa dispersão e agregação excessiva dos nanomateriais de carbono na matriz polimérica podem resultar em uma menor área interfacial, conduzindo a propriedades limitadas (SUN *et al.*, 2021). A Figura 5 ilustra os diferentes cenários verificados durante a fabricação de nanocompósitos poliméricos com materiais de reforço lamelares. Nessa figura é possível observar a diferença da interação entre as fases levando a nanocargas: aglomeradas (Figura 5a), intercaladas (Figura 5b) e esfoliadas (Figura 5c) (HU *et al.*, 2014). Sendo assim, a esfoliação e a dispersão das camadas gráficas dentro da matriz polimérica são

fundamentais para qualidade e quantidade das interações químicas e físicas entre as fases, sendo ambas determinantes para o desempenho do nanocompósito.

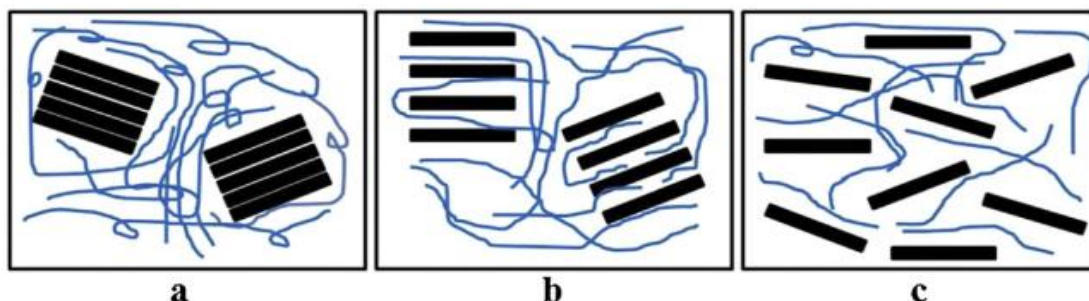


Figura 5 - Cenários verificados durante a fabricação de nanocompósitos poliméricos com materiais de reforço lamelares. É possível observar a diferença da interação entre as fases levando a: (a) cargas aglomeradas, (b) intercaladas e (c) esfoliadas.

Fonte: Adaptado de Hu *et al.* (2014).

3.2.1. Nanocompósito de polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE)

O UHMWPE é um polímero termoplástico, semicristalino, com cadeias lineares, que apresenta elevada massa molar ($> 3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) (PATEL *et al.*, 2020). A altíssima massa molar confere ao UHMWPE excelentes propriedades físicas e químicas, classificando-o como um polímero de alto desempenho. Dentre as propriedades pode se citar sua inércia química, absorção de ruídos, resistência ao impacto e resistência à abrasão (KURTZ, 2015). Esse polímero pode ser aplicado em diversas áreas industriais, como mineração, por exemplo, na qual o material é utilizado como revestimento em caçambas de caminhões, estrutura de transportadores, alimentadores, silos ou chutes (CHEN, W. *et al.*, 2017). Na indústria química o UHMWPE pode ser utilizado na fabricação de tubos, bombas, válvulas, filtros, misturadores e revestimentos de tanques metálicos (COUTINHO *et al.*, 2003). Além disso, devido a sua biocompatibilidade, esse polímero também pode ser utilizado para a fabricação de próteses de articulações (KURTZ, 2015).

O UHMWPE pertence a uma família de polímeros de composição química simples, consistindo apenas em carbono e hidrogênio, sendo denominado como poliolefinas. No entanto, a produção desse polímero através da inserção repetitiva de etileno é bastante desafiadora e certamente não é trivial. As cadeias do UHMWPE são várias ordens de grandeza mais longas que dos outros polietilenos convencionais, com aproximadamente 100.000 a 200.000 repetições do monômero estireno $-(\text{C}_2\text{H}_4)-$

, enquanto as cadeias do polietileno de alta densidade (PEAD), por exemplo, possuem cerca de 700 a 1800 repetições (PATEL et al., 2020).

O UHMWPE é polimerizado em processos de lama ou fase gasosa, utilizando principalmente catalisadores heterogêneos do tipo *Ziegler-Natta*¹ (CHIKKALI, 2017). Também podem ser utilizados como catalisadores complexos de metalloceno homogêneos ou suportados e outros pós-metalloceno² (VELTHOEN et al., 2018). Ao fim da polimerização, o UHMWPE consiste em um pó, com tamanho granulométrico específico que depende diretamente da massa molar. As cadeias de carbono do UHMWPE apresentam mobilidade suficiente para torcer, girar e dobrar em regiões cristalinas (lamelas) ordenadas, rodeadas por regiões amorfas (nódulos), além disso, podem ser formadas estruturas de ligação, podendo ser denominadas como “fibrilas”. Essa estrutura fibrilar pode atuar como pontes de ligação entre as fases e mesmo entre as lamelas ou nódulos, conforme esquematizado na Figura 6 (KURTZ, 2015; PATEL et al., 2020).

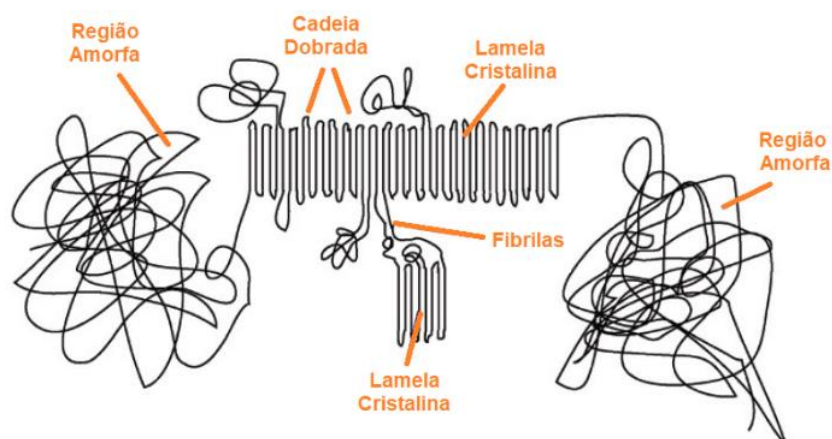


Figura 6 - Morfologias do UHMWPE.

Fonte: Adaptado de Kurtz (2015).

Outra importante característica do UHMWPE é a sua elevadíssima viscosidade no estado fundido, fazendo com que seu índice de fluidez se aproxime de zero. Por esta razão, o material não pode ser processado por meios convencionais para os

¹ O termo Ziegler-Natta é usado para descrever sistemas catalíticos heterogêneos baseados em metais de transição de duas diferentes classes: a primeira formada comumente por titânio, zircônio ou vanádio e a segunda por compostos organometálicos, normalmente contendo alumínio. As duas classes em contato formam compostos chamados de centro ativos, extremamente eficientes na polimerização de olefinas e dienos (CHIKKALI, 2017).

² Os sistemas homogêneos de metalloceno utilizam metilaluminoxano (MAO), enquanto o pós-metalloceno envolve o uso de catalisadores contendo ligantes além dos metallocenos tradicionais, como fosfinas, aminas, carbenos, entre outros. São utilizados na polimerização de olefinas, especialmente para a produção de polímeros de alto desempenho (PATEL et al., 2020; VELTHOEN et al., 2018).

termoplásticos, como extrusão, injeção, moldagem por sopro ou misturador interno (PATEL *et al.*, 2020). Sendo assim, para o processamento do UHMWPE são utilizadas técnicas que envolvem equipamentos com estruturas mais complexas e robustas, nas quais pode se fazer necessário o uso de desmoldantes e lubrificantes (BUCKNALL *et al.*, 2020). Os métodos mais utilizados para processar o UHMWPE são a moldagem por compressão à quente e a extrusão por pistão (RAM) (ZHANG, H.; LIANG, 2018). Por ambos os métodos são obtidos produtos semiacabados em forma de chapas ou tarugos para acabamento posterior via usinagem (COUTINHO *et al.*, 2003).

A moldagem por compressão à quente é um processo de conformação descontínuo baseado na sinterização, sem limitação de massa molar e viscosidade do fundido (ZHANG, H.; LIANG, 2018), originada na década de 1950 na Alemanha (WAHYUDI *et al.*, 2018). Na moldagem por compressão do UHMWPE, o pó é acomodado entre duas metades de um molde, e reunidos sob pressão para obtenção do produto final (PATEL *et al.*, 2020). Devido à condutividade térmica relativamente baixa do UHMWPE, a duração do ciclo de moldagem depende de fatores como a geometria da prensa e do tamanho da peça a ser produzida (KURTZ, 2015). Contudo, é necessário que o processo ocorra com taxas de aquecimento e resfriamento lentas e uniformes, sendo assim, o tempo de processamento pode durar até 24 horas (WAHYUDI *et al.*, 2018)

A extrusão por pistão (RAM) é um processo de conformação semicontínuo, de alimentação e compactação intermitentes, seguidas por compressão e sinterização, desenvolvida nos Estados Unidos na década de 1970 (ZHANG, H.; LIANG, 2018). A extrusora RAM é montada a partir de duas placas de aço paralelas firmemente conectadas uma à outra por meio de espaçadores robustos para resistir às grandes forças envolvidas no processo (BRASKEM, 2006). A representação de uma extrusora RAM é mostrada na Figura 7. O equipamento consiste em uma tremonha, uma câmara de alimentação com dispositivo de aquecimento, um pistão horizontal, uma matriz de conformação aquecida e um sistema de resfriamento. Desta forma, os processos envolvidos na extrusão RAM são relacionados a alimentação, compactação, fusão e plastificação, extrusão, resfriamento e moldagem. Durante o processo de extrusão RAM, as partículas poliméricas de UHMWPE alimentam a câmara aquecida mantida em temperatura próxima ao ponto de fusão do polímero. Dentro da extrusora, os particulados poliméricos são consolidados e mantidos sob pressão pelo pistão, bem

como pela contrapressão do UHMWPE fundido, que é causada por forças de atrito da resina fundida contra a superfície da parede da extrusora. O material fundido é então extrudado pelo pistão, com velocidade e pressão suficientes para atingir a força de empuxo necessária para superar a resistência do polímero fundido, empurrando-o em direção a matriz aquecida com formato especificado (ZHANG, H.; LIANG, 2018).

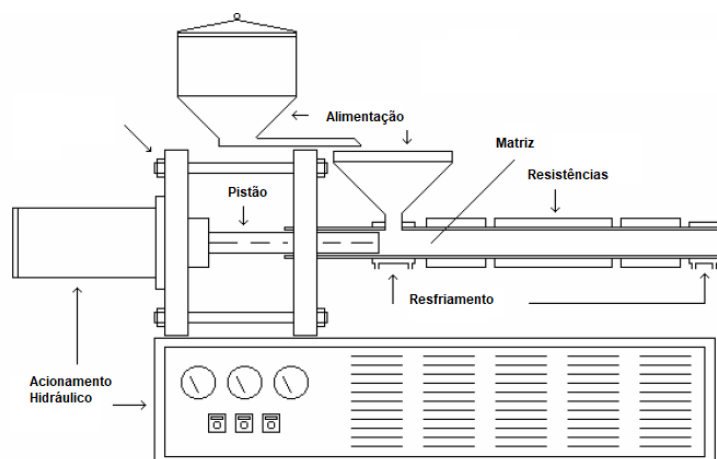


Figura 7 - Representação de uma extrusora RAM.

Fonte: Adaptado de Braskem (2006).

Alguns exemplos de nanocompósitos contendo grafeno, utilizando o UHMWPE como matriz são encontrados na literatura. Suñer e colaboradores (SUÑER *et al.*, 2015) investigaram o efeito da adição de nanopartículas de óxido de grafeno ao UHMWPE. Foram produzidos nanocompósitos de UHMWPE contendo 0,1% m/m, 0,3% m/m, 0,5% m/m, 0,7% m/m, 1% m/m e 2% m/m de GO. Para os nanocompósitos contendo 0,3% m/m de GO, foi observado um aumento em torno de 25% na resistência à tração e 15% no módulo de elasticidade e tensão de escoamento quando comparado ao UHMWPE puro. Além disso, os pesquisadores notaram uma pequena diminuição na deformação de ruptura com a adição de GO, sendo essa diminuição significativa para concentração de 2% m/m. De forma geral, os autores verificaram a melhora das propriedades mecânicas dos nanocompósitos para amostras com até 0,5% m/m de GO, sendo que para frações maiores ocorre a diminuição destes valores, possivelmente devido a aglomeração da nanocarga.

Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2021) estudaram a incorporação de grafeno ao UHMWPE para melhorar a resistência ao desgaste de próteses de articulações. Os pesquisadores prepararam nanocompósitos de UHMWPE contendo duas variantes de grafeno (ou nanografite) de diferentes espessuras (8 e 60 nm), nas frações mássicas

de 0,1% m/m, 0,5% m/m, 1% m/m e 1,5% m/m. Foi verificado que para o nanocompósito contendo 0,5% m/m e 1% m/m de “grafeno” 60 nm, o alongamento na ruptura aumenta cerca de 20%, sendo que para 1,5% m/m uma queda significativa na propriedade foi observada. Os pesquisadores também verificaram aumentos na dureza e na tensão de escoamento com a adição de grafeno. Para os nanocompósitos contendo 0,5% m/m e 1,0% m/m de grafeno de 8 nm, observou-se maior resistência ao desgaste em comparação com UHMWPE puro. No entanto, à medida que o teor de grafeno aumenta para 1,5%, a resistência ao desgaste diminui significativamente, o que segundo os autores, pode estar associado a aglomeração da nanocarga. Para os nanocompósitos contendo “grafeno” 60 nm, por outro lado, observou-se uma resistência ao desgaste inferior ao polímero puro, resultado que pode estar relacionado com o aumento do tamanho das cargas.

Na pesquisa fundamental e motivadora deste trabalho de mestrado, Amurin e colaboradores (AMURIN *et al.*, 2022) utilizaram um processo novo e otimizado para a dispersão de óxido de grafeno reduzido em matriz de UHMWPE para produção de nanocompósitos de alto desempenho. Os pesquisadores estudaram a morfologia e as respostas em relação à dureza, impacto e propriedades tribológicas de nanocompósitos produzidos com 0,1% m/m, 0,25% m/m e 0,50% m/m de rGO, em comparação ao polímero puro. Os nanocompósitos com menor teor de nanocarga apresentaram um aumento no grau de cristalinidade de 10% e 14%, respectivamente. Estruturas características do UHMWPE foram identificadas e devido à alta dispersão e distribuição adequada da nanocarga em meio a matriz, foram observados ganhos em propriedades, como o aumento de 27% em dureza e 22% em microdureza para o nanocompósito contendo 0,50% de rGO. A transição entre fratura frágil e dúctil, dependendo da velocidade de impacto, foi verificada para o nanocompósito com 0,25% de carga nanométrica. Além disto, a incorporação do óxido de grafeno reduzido ao polímero ocasionou a melhora de até 40% na resistência ao desgaste abrasivo e de até 20% na resistência ao desgaste por deslizamento.

De forma complementar a pesquisa descrita acima (AMURIN *et al.*, 2022), uma investigação mais minuciosa acerca do comportamento tribológico do UHMWPE com os mesmos teores de rGO foi conduzida por Soares e colaboradores (SOARES *et al.*, 2022). O aumento no grau de cristalinidade para os nanocompósitos com 0,1% e 0,25% em massa de rGO levou a ganhos no comportamento mecânico e tribológico,

com aumentos de até 40% no módulo de elasticidade e redução significativa de até 48% no coeficiente de atrito. Ademais, a presença da nanocarga gerou a diminuição no trabalho de adesão entre nanocompósitos e contraface, resultando na mudança de mecanismos de atrito e desgaste em comparação ao UHMWPE não aditivado.

3.2.2. Métodos para obtenção de nanocompósitos poliméricos e concentrados

A metodologia adotada para a produção do nanocompósito polimérico deve ser determinada considerando vários fatores, tais como, nível de processabilidade da matriz polimérica, interação polímero-nanomaterial, características da superfície do nanomaterial e a capacidade de dispersão da nanocarga. Assim, para alcançar alto grau de dispersão da carga na matriz durante o processamento, sem afetar as propriedades, três metodologias diferentes podem ser usadas para obtenção de nanocompósitos poliméricos: polimerização *in situ* (KHERADMAND *et al.*, 2015; STÜRZEL *et al.*, 2012), mistura em solução (SHEHZAD *et al.*, 2014, 2016) e mistura no estado fundido.

Os métodos de preparação polimerização *in situ* e mistura em solução para integrar o grafeno em termoplásticos, especialmente em poliolefinas, apresentam baixo rendimento e altos custos de produção, devido à grande quantidade de solventes e/ou energia necessárias para a dispersão das nanocargas. A mistura no estado fundido é, portanto, a principal escolha para as aplicações industriais, devido ao seu baixo custo e simplicidade, o que facilita a produção em larga escala. O processamento por fusão envolve basicamente a fusão do polímero e o uso de alta força de cisalhamento para dispersar as nanocargas. Quase todas as poliolefinas são processadas pela técnica de mistura por fusão, exceto o UHMWPE devido a sua alta massa molar e alta viscosidade (DUNLOP, 2020; TRIPATHI *et al.*, 2017).

Nas indústrias transformadoras de plástico o uso de *masterbatches* é altamente desejado, uma vez que evita etapas extras de processamento e o manuseio direto de materiais perigosos, reduzindo assim custos e os possíveis impactos negativos associados, tais como, à segurança ocupacional, ao meio ambiente, maior consumo energético e a perda de material (HERRERA-RAMÍREZ *et al.*, 2017). *Masterbatches* (MB) podem ser definidos como compostos plásticos contendo altas concentrações de um ou mais aditivos, que são capazes de alterar as características dos polímeros.

Para nanoaditivos, essa concentração é limitada devido à forte tendência de aglomeração dos nanomateriais em meio a matriz quando utilizadas altas concentrações (MITTAL; CHAUDHRY, 2016).

No caso de produção de *masterbatches* contendo nanomateriais existe o desafio relacionado ao aumento da concentração da nanocarga e suas tendências de aglomeração. Além disso, o processo de diluição do concentrado deve garantir a dispersão e homogeneização do nanomaterial de reforço, resultando no aprimoramento estrutural e das propriedades. Poucos autores (AL-MAQDASI *et al.*, 2021) (WEGRZYN *et al.*, 2015) reportaram desempenhos adequados de nanocompósitos obtidos a partir da diluição de *masterbatch* comerciais.

Al-Maqdasi e colaboradores (AL-MAQDASI *et al.*, 2021) investigaram as propriedades de nanocompósitos de PEAD produzidos a partir da diluição de *masterbatch* comercial produzido pela *NanoXplore*. O *masterbatch* contém 35% de nanoplaquetas de grafeno (GnPs), em que o GnP apresenta 40 camadas, espessura de 20 nm, tamanho lateral de 50 μm e área de superfície média 30 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. A denominação mais adequada para um nanomaterial com 40 camadas gráficas seria nanoplaquetas de grafite (WICK *et al.*, 2014), porém optou-se por utilizar neste texto a nomenclatura dada pelo fabricante. O nanocompósito polimérico foi produzido por processos industriais relevantes, resultando nas concentrações finais de 2% m/m; 6% m/m e 15% m/m. Os autores relataram que foram atingidos elevados níveis de dispersão da nanocarga e melhorias significativas na resistência à fluência.

Wegrzyn e colaboradores (WEGRZYN *et al.*, 2015) estudaram nanocompósitos de polipropileno híbridos (nanotubos de carbono de paredes múltiplas – MWCNTs e GnPs) a partir da diluição de *masterbatches* com concentração de 15% m/m de nanocarga. Foram preparadas quatro composições do compósito: 0,5% MWCNT/0,5% GnP; 0,5% MWCNT/1% GnP; 1% MWCNT/0,5% GnP e 1% MWCNT/1% GnP. A composição com maior concentração de nanotubos de carbono (1% MWCNT/0,5% GnP) apresentou melhor desempenho mecânico, devido a formação de rede contínua e interconectada entre ambas as nanocargas e a matriz polimérica.

Com relação ao UHMMPE há escassez de informações com relação a produção de *masterbatch* aditivado com nanomaterial de carbono, pois a elevada massa molar do UHMWPE torna difícil alcançar uma dispersão homogênea para a produção do nanocompósito.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

A matriz polimérica utilizada foi o polietileno de ultra alta massa molar UHMWPE – GUR 4152, fornecido pela *Celanese*, cujas características específicas estão indicadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades dos UHMWPE indicadas no boletim técnico da Celanese.

Propriedades	GUR 4152
Massa molar média	$7,6 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$
Densidade	$0,930 \text{ g.cm}^{-3}$
Tamanho médio da partícula	180 μm
Viscosidade intrínseca	28 dL.g^{-1}
Resistência à tração	21 MPa
Resistência a ruptura	36 MPa
Alongamento final	300%
Resistência ao impacto Charpy	120 kJ.m^{-2}
Dureza	60 Shore D

Fonte: Adaptado de Celanese (2022).

4.2. SÍNTESE E VALIDAÇÃO DA CARGA – ÓXIDO DE GRAFITE REDUZIDO E EXPANDIDO (rGrO)

A carga de partida utilizada neste trabalho (rGrO) foi obtida através do óxido de grafite, produzido pelo método de *Hummers* modificado patenteado pelo grupo de pesquisa do CTNano/UFMG (REIS *et al.*, 2020), no qual grupos funcionais oxigenados foram inseridos ao grafite pela da adição de uma solução de H_2SO_4 e KMnO_4 , sob agitação e temperatura controlada em banho de gelo. A solução foi então mantida sob agitação em banho de ultrassom durante 20 minutos a 45°C . O processo de oxidação foi paralisado pela lavagem com água deionizada e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo o material centrifugado e em seguida seco em estufa a 70°C . A redução e expansão térmica do GrO ocorreu em um sistema contínuo de forno de tubo rotativo a 450°C , obtendo-se o óxido de grafite reduzido.

Na sequência, o rGrO foi submetido a um controle granulométrico com peneiras

da marca Pavitest – Contenco, em caixilho de inox 8” x 12” e telas com aberturas de 600 μm , 300 μm , 90 μm , 75 μm e 45 μm , respectivamente. O conjunto de peneiras foi colocado em peneirador Pavitest – Contenco I-1016-B, durante 15 minutos para uma massa de 10 g. Foram utilizadas as cargas passantes nas peneiras abaixo de 600 μm .

Ao decorrer das etapas que envolvem o aumento de escala do nanocompósito, foram produzidos dois lotes de rGrO, através da repetição de bateladas de aproximadamente 90 gramas de GrO, de acordo com a demanda necessária para a execução da Produção 1 (laboratório) e Produção 2 (piloto), totalizando 50 g e 500 g respectivamente. A eficiência da redução e expansão através do método contínuo foi avaliada por técnicas de microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho por transformada de *Fourier* e espectroscopia Raman. Após a esfoliação de uma suspensão com concentração de 0,5 m.L^{-1} , o rGO obtido foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão.

A validação da nanocarga, produzida em forno rotativo, adicionada ao UHMWPE foi verificada com o preparo 100 g de nanocompósito 0,25% m/m de rGO, com base nos parâmetros de processamento descritos na patente BR 102020011701-7 com conformação em prensa térmica (AMURIN *et al.*, 2020). Os resultados foram comparados a carga utilizada para o desenvolvimento preliminar do nanocompósito, na qual o óxido de grafite foi reduzido e expandido termicamente através de micro-ondas (AMURIN *et al.*, 2020). O esquema simplificado das etapas descritas acima, é apresentado na Figura 8.

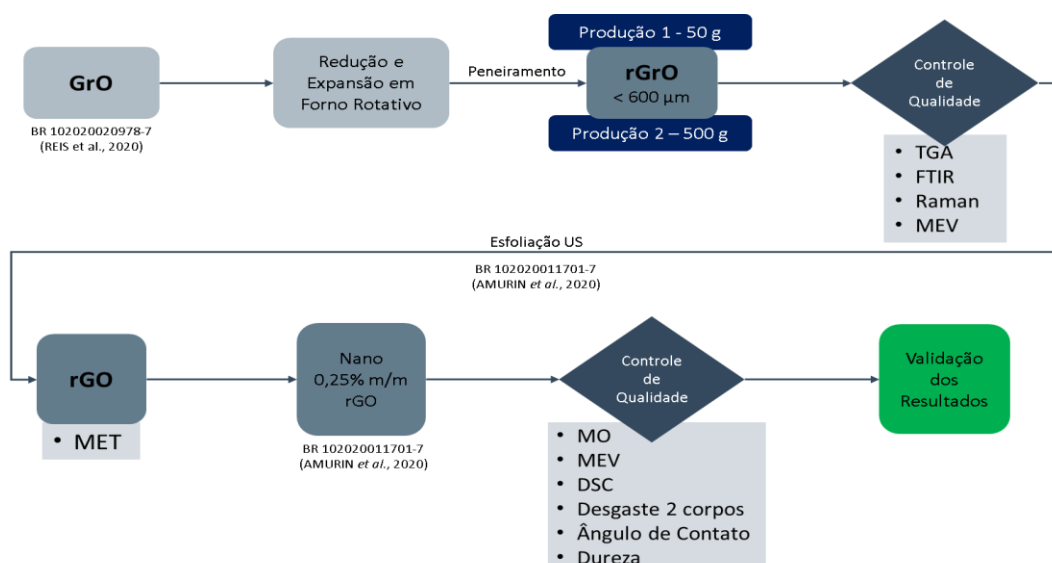


Figura 8 - Etapas de produção e validação do óxido de grafite reduzido em forno rotativo.
Fonte: Autora (2021)

4.3. PROCESSAMENTO DO NANOCOMPÓSITO EM ESCALA PRÉ-PILOTO (PRODUÇÃO 1)

Uma vez realizada a validação da nanocarga, seguiu-se para o estudo e desenvolvimento do processo escalável da produção de *masterbatch* para obtenção do nanocompósito de UHMWPE-rGO. Essa etapa inicial foi denominada como Produção 1, no qual todo o processo foi conduzido em laboratório, utilizando quantidades reduzidas de material com parâmetros e condições bem controlados.

Em relação ao processo de produção da patente utilizada como referência (AMURIN *et al.*, 2020), foi identificada a necessidade de adaptações para o escalonamento da produção de *masterbatch*, que foram conduzidos em três etapas principais:

- (i) Ajuste do processo de esfoliação do óxido de grafite reduzido;
- (ii) Definição da concentração do *masterbatch*;
- (iii) Teste de diluição do *masterbatch*.

O controle de qualidade ocorreu através da análise das propriedades de dureza Shore D, resistência ao desgaste abrasivo a dois corpos e ângulo de contato da superfície antes e após o ensaio abrasivo. Os resultados obtidos nessa Produção 1 foram validados através de um nanocompósito de concentração final de 0,25% m/m de rGO a partir da diluição dos *masterbatches* e comparados ao nanocompósito produzido sem diluição, durante a validação da nanocarga. A confirmação dos resultados foi obtida com a comprovação da reprodutibilidade do processo de produção da nanocarga e do *masterbatch*, bem como das propriedades do nanocompósito oriundo da diluição. O esquema simplificado das etapas envolvidas na Produção 1, que serão detalhadas nos itens a seguir, podem ser vistos na Figura 9.

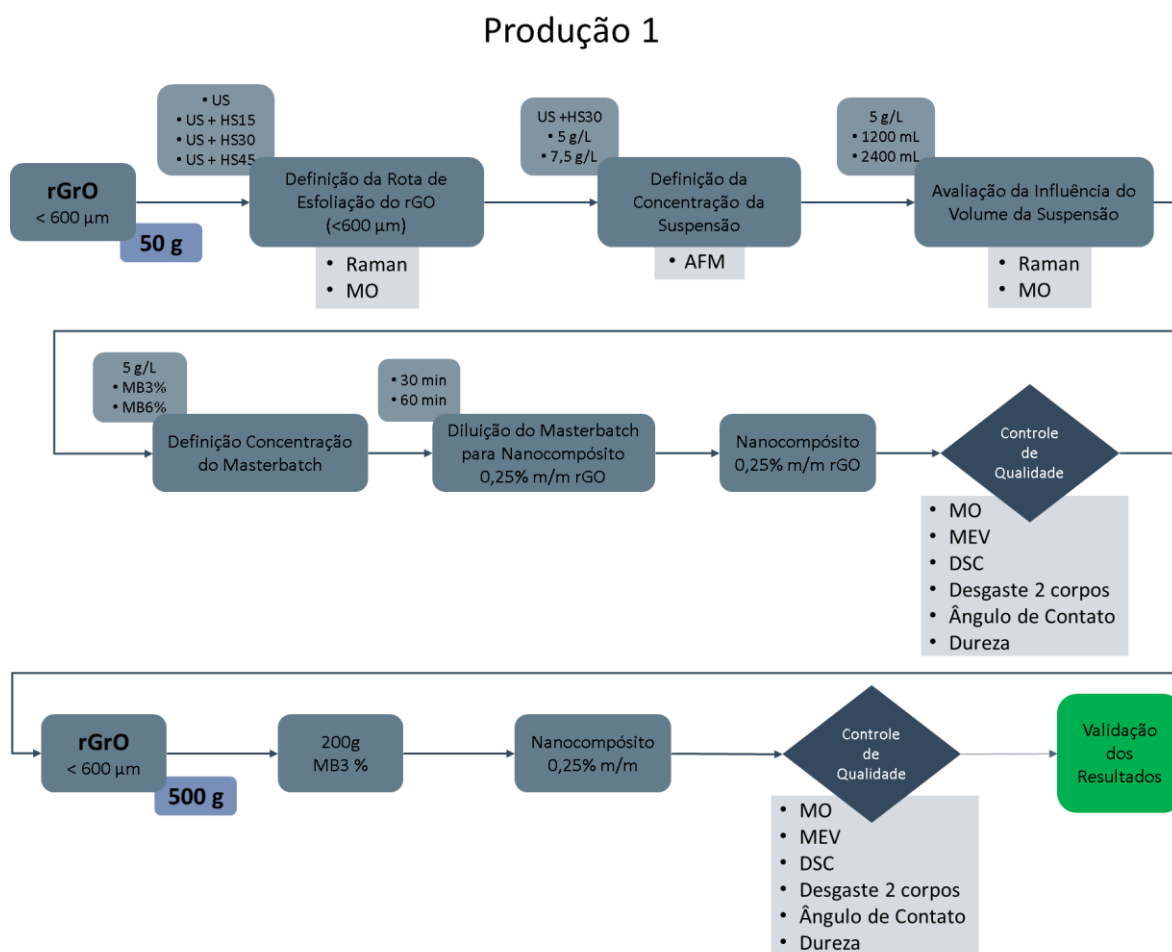


Figura 9 - Esquema simplificado das etapas executadas na Produção 1.

Fonte: Autora (2021).

4.3.1. Ajuste do processo de esfoliação do óxido de grafite reduzido (rGrO) para a produção da nanocarga (rGO)

Para o ajuste do processo de esfoliação em banho ultrassônico (US) e o estudo da adição de uma etapa de pré-esfoliação em misturador de alto cisalhamento (HS), bem como a concentração das suspensões utilizadas, foram preparadas 100 mL de suspensões de rGrO em etanol nas concentrações de 5 g.L^{-1} , $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ e 10 g.L^{-1} . Para os ensaios, foram utilizados balões volumétricos de 1 L e banho ultrassônico de 15 L. A eficiência da pré-esfoliação da nanocarga foi aferida pelas técnicas de microscopia óptica, análise de tamanho médio da carga, espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (AFM), sendo investigadas quatro rotas de esfoliação para as concentrações de 5 g.L^{-1} e $7,5 \text{ g.L}^{-1}$, e duas para 10 g.L^{-1} , onde os parâmetros são apresentados na Tabela 4 (CAI *et al.*, 2017; PATON *et al.*, 2014; YI; SHEN, 2015):

Tabela 4 - Nomenclatura das rotas de esfoliação investigadas.

Nomenclatura	Conc. da suspensão (g.L ⁻¹)	Pré-esfoliação		Esfoliação		
		Velocidade de cisalhamento (rpm)	Tempo de cisalhamento (min)	Tempo (min)	Vel. (rpm)	Temp. (°C)
Susp. 5 g.L ⁻¹	5	-	-	120	300	60
Susp. 5 g.L ⁻¹ - 15HS			15			
Susp. 5 g.L ⁻¹ - 30HS		4500	30			
Susp. 5 g.L ⁻¹ - 45HS			45			
Susp. 7,5 g.L ⁻¹	7,5	-	-	120	300	60
Susp. 7,5 g.L ⁻¹ - 15HS			15			
Susp. 7,5 g.L ⁻¹ - 30HS		4500	30			
Susp. 7,5 g.L ⁻¹ - 45HS			45			
Susp. 10 g.L ⁻¹	10	-	-	120	300	60
Susp. 10 g.L ⁻¹ - 15HS		4500	15			

Fonte: Autora (2021).

Uma vez que para o preparo dos *masterbatches* e aumento de escala seria necessário o uso de maiores quantidades de suspensão, a influência do volume em relação ao processo de esfoliação do rGO também foi avaliada. A definição dos volumes estudados considerou a infraestrutura disponível de aumento da capacidade dos equipamentos, sendo utilizados balões volumétricos de 5 L e ultrassom de banho de 40 L. Ponderando o preenchimento máximo de 50% da capacidade do balão volumétrico, tendo em conta a adição posterior do polímero, foram preparadas 1200 mL e 2400 mL de suspensões com concentração de 5 g.L⁻¹, pré-esfoliadas durante 30 minutos em alto cisalhamento. Para conferência, histogramas de tamanho médio da área de partícula foram construídos com imagens de microscopias ópticas e a estrutura da nanocarga foi avaliada por espectroscopia Raman.

4.3.2. Definição da concentração e diluição do *masterbatch*

Definida a rota de esfoliação para concentração de 5 g.L⁻¹ de rGO com pré-esfoliação em HS por 30 minutos a 4500 rpm e esfoliação em banho ultrassônico com agitação simultânea de 300 rpm por 2 horas a 60°C, foram preparadas suspensões 1200 mL e 2400 mL em etanol para obtenção de 200g de *masterbatches* de 3% m/m

(MB3%) e 6% m/m (MB6%). Após a esfoliação da nanocarga, o polímero foi adicionado e a mistura foi mantida em banho ultrassônico a 60°C e agitação mecânica de 300 rpm por mais 1 hora. A remoção do solvente foi realizada em estufa a 70 °C por 4 horas e a homogeneização do pó foi executada em um moinho de bolas a 80 rpm por 8 horas. As quantidades de materiais utilizados no preparo do MB3% e MB6% são indicadas na Tabela 5:

Tabela 5 - Quantidades de material utilizados para o preparo de 200 g de MB3% e MB6%.

<i>Masterbatch</i>	rGO	UHMWPE	Etanol
MB3%	6 g	194 g	1200 mL
MB6%	12 g	188 g	2400 mL

Fonte: Autora (2021).

Ambos os *masterbatches* (MB3% e MB6%) foram diluídos no polímero puro a fim de obter nanocompósitos poliméricos com concentração de 0,25% m/m de rGO. A homogeneização foi realizada em moinho de bolas com o mínimo de esferas em tempos de mistura de 30 e 60 minutos a 80 rpm, a fim de verificar a influência do tempo de mistura. A mistura de pós homogeneizada foi conformada em placas com dimensões de 80 x 80 x 5,5 mm. Para conformação foi utilizado um molde em aço inox do tipo macho-fêmea, cuja cavidade foi preenchida com massa suficiente de acordo com a densidade do material em pó. O molde preenchido foi levado a uma prensa hidráulica com sistema de aquecimento a 170 °C. O material foi mantido durante 10 minutos sem a aplicação de pressão para a fusão do polímero. Em seguida, uma pressão constante de 3000 kgf foi aplicada durante 1 hora, mantendo a temperatura a 170 °C. O resfriamento do sistema foi realizado a uma taxa de 2 °C.min⁻¹, sob pressão constante de 3000 kgf, até a temperatura de 50 °C (AMURIN *et al.*, 2020). A Tabela 6 apresenta a nomenclatura das amostras em estudo.

Tabela 6 - Nomenclatura das amostras após diluição.

Nomenclatura	<i>Masterbatch</i>	Tempo de Mistura	Concentração final
D-MB3%-0,25%/30	MB3%	30 minutos	0,25% m/m
D-MB3%-0,25%/60		60 minutos	
D-MB6%-0,25%/30	MB6%	30 minutos	
D-MB6%-0,25%/60		60 minutos	

Fonte: Autora (2021).

Para determinação da concentração e diluição adequada do *masterbatch*, foram realizados ensaios de microscopia óptica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura. Para caracterização das propriedades dos nanocompósitos foram utilizadas as técnicas de dureza Shore D, resistência ao desgaste abrasivo a dois corpos e ângulo de contato da superfície antes e após o ensaio abrasivo.

4.3.3. Avaliação da qualidade e reprodutibilidade da nanocarga e parâmetros de processo

Uma vez que os melhores resultados foram verificados para o nanocompósito D-MB3%-0,25%/30, este foi escolhido para avaliar a reprodutibilidade dos parâmetros de processo do material produzido através da diluição do MB3%. Devido a demanda necessária para a etapa posterior de aumento de escala (Produção 2), foram produzidos cerca de 500 g, em sucessivas bateladas, de óxido de grafite expandido e reduzido. Assim, os seguintes passos foram novamente conduzidos em laboratório, sendo preparados 200 g de MB3% para obtenção de nanocompósito 0,25% m/m de rGO (D-MB3%-0,25%/30 Rep.), com a carga a ser utilizada na Produção 2:

- (i) Suspensão rGO-etanol 5 g.L^{-1} (1200 mL), pré-esfoliação em alto cisalhamento 30 minutos a 4500 rpm, seguida por esfoliação em banho ultrassônico a 60°C e misturador mecânico a 300 rpm por 2 horas;
- (ii) Adição do polímero a suspensão e esfoliação em banho de ultrassom a 60°C por uma hora e misturador mecânico simultâneo a 300 rpm;
- (iii) Remoção do solvente em estufa por 4 horas a 70°C ;
- (iv) Homogeneização em moinho de bolas por 8 horas a 80 rpm;
- (v) Diluição do MB3% em polímero puro para concentração de 0,25% m/m de rGO, durante 30 minutos em moinho de bolas a 80 rpm;
- (vi) Conformação por compressão.

Foram realizadas as caracterizações pertinentes ao controle de qualidade da nanocarga e do processo de esfoliação, bem como, a avaliação das propriedades de interesse do nanocompósito produzido, conforme a metodologia utilizada nas etapas anteriores.

4.4. PROCESSAMENTO DO NANOCOMPÓSITO EM ESCALA PILOTO (PRODUÇÃO 2)

Após a definição e validação, bem como a reprodutibilidade, dos parâmetros de processo para aumento de escala da produção do nanocompósito 0,25% m/m de rGO, a partir da diluição de *masterbatch* contendo 3% m/m de nanocarga, seguiu-se para a execução da escala piloto denominada Produção 2. Utilizando a infraestrutura do CTNano foram produzidos 10 kg de MB3% e encaminhados a uma indústria especializada na conformação de placas de UHMWPE em extrusoras RAM. O controle de qualidade foi realizado através de técnicas de caracterização pertinentes e utilizando como referência uma placa de polímero puro. A Figura 10 apresenta o resumo das etapas envolvidas na Produção 2, que serão descritas em detalhes nos itens seguintes.

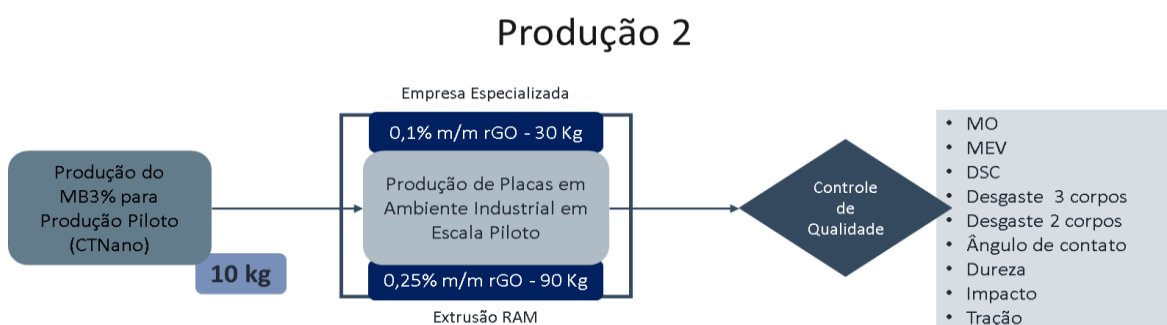


Figura 10 - Esquema simplificado das etapas executadas na Produção 2.

Fonte: Autora (2021).

4.4.1. Produção do *masterbatch*

Foram produzidos 10 kg de MB3% na infraestrutura do CTNano/UFGM, seguindo todas as etapas e parâmetros de produção detalhados no item 4.3.3. Para a escala aumentada, foram utilizados balões volumétricos de 5 L que permitam a produção de bateladas de 400 g de MB3% (12 g de rGO, 2400 mL de etanol e 388 g de UHMWPE). Além disso, de acordo com a disponibilidade dos equipamentos, foram utilizados três banhos ultrassônicos de 40 L (US1, US2 e US3), que operando simultaneamente, possibilitou a capacidade produtiva máxima de 1,2 kg/ batelada.

A avaliação das suspensões utilizadas no preparo do MB3% foi realizada com a análise de histogramas de tamanho médio de área de e espectroscopia Raman. A investigação foi realizada com a coleta de alíquotas ao decorrer dos dias produção e

para cada ultrassom utilizado. O resumo da produção dos 10 kg de MB3% e a identificação das amostras, é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Resumo da produção de 10 kg do MB3%.

Dia	US1		US2		US3		Quantidade MB Total/dia
	Bateladas dia	Alíquota	Bateladas dia	Alíquota	Bateladas dia	Alíquota	
A	3	US1 – A1 US1 – A2	-	-	-	-	1,2 kg
B	3	US1 – B	2	US2 – B	-	-	2,0 kg
C	3	US1 – C	2	US2 – C	-	-	2,0 kg
D	3	US1 – D	-	-	2	US3 – D	2,0 kg
E	3	US1 – E	2	US2 - E	2	US3 – E	2,8 kg

Fonte: Autora (2021).

4.4.2. Conformação das placas em ambiente industrial na escala piloto

O *masterbatch* 3% produzido foi encaminhado para a conformação em empresa especializada na confecção de placas de UHMWPE. Foram processados nanocompósitos nas concentrações de 0,1% m/m (Nano 0,1%) e 0,25% m/m (Nano 0,25%) de rGO, totalizando 120 kg de material. Para conformação, se fez necessário o uso de dois tipos de lubrificantes, usualmente empregados para o processamento de poliolefinas.

A diluição do MB3% em polímero puro para obtenção das concentrações desejadas foi realizada em um misturador de pás durante 40 minutos, divididos em duas etapas:

- (i) MB3%, UHMWPE puro e lubrificante 1, por 20 minutos;
- (ii) Adição do lubrificante 2 e homogeneização por 20 minutos.

A conformação das placas foi realizada utilizando uma extrusora RAM. Inicialmente, foi conformada uma placa constituída pelo UHMWPE sem nanoaditivos para ser utilizada como referência. Na sequência, foram produzidos 9 metros de placa constituída por nanocompósito contendo 0,25% m/m de nanocarga (Figura 11a,b). Por fim, foram conformados 3 metros de placa constituída de nanocompósito 0,1% m/m de rGO (Figura 11c,d).

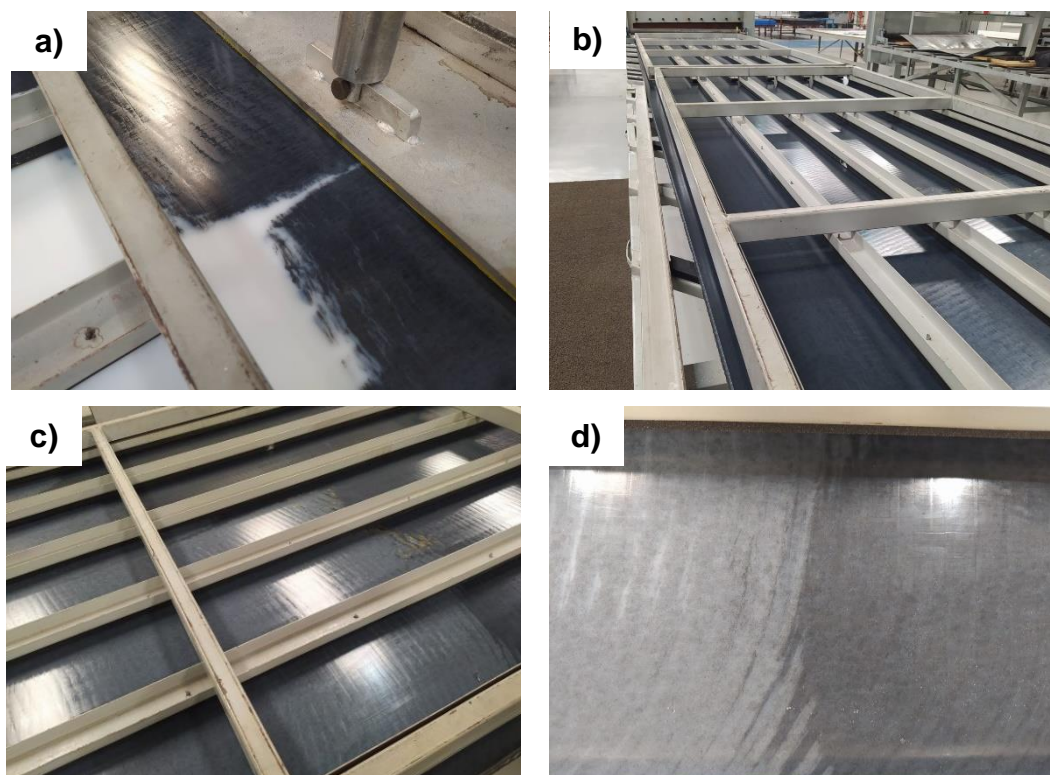


Figura 11 - Conformação dos nanocompósitos em extrusora RAM: (a) transição da produção entre o UHMWPE puro e o Nano 0,25% rGO; (b) placa 0,25% rGO; (c) transição entre as produções Nano 0,25% rGO e 0,1% rGO; (d) detalhe da transição entre os nanocompósitos de diferentes concentrações (Nano 0,1% cinza claro e Nano 0,25% cinza escuro).

Fonte: Autora (2022).

O mesmo *setup* de equipamento e parâmetros de processo foram utilizados para a conformação do polímero puro e dos nanocompósitos, conforme é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de processamento das placas na extrusora RAM.

Largura da matriz		1,25 m		
Espessura da placa		10 mm		
Tempo de sinterização e fusão		80 segundos		
Tempo de residência na matriz		2,5 horas		
Pressão de trabalho constante		Nano 0,1% rGO	~50 bar	
		Nano 0,25% rGO	~42 bar	
Perfil de temperatura superior da matriz	Zona 1	Zona 2 (set 150°C)	Zona 3 (set 130°C)	Zona 4
	Desligada	140 °C	115°C	Desligada
Perfil de temperatura inferior da matriz	Zona 1	Zona 2 (set 150°C)	Zona 3	Zona 4
	Desligada	150°C	Desligada	Desligada

Fonte: Autora (2022).

Um teste de processabilidade do nanocompósito contendo 0,1% m/m de rGO sem a presença dos lubrificantes na formulação foi realizado. Entretanto, como pode ser visto na Figura 12, o material foi sinterizado, porém não foi fundido, resultando em um pó compactado e de fratura frágil. Durante o processamento, devido à dificuldade no avanço do material pela matriz, houve um aumento significativo da contrapressão do pistão, fazendo com que a pressão de trabalho constante ultrapassasse 150 bar. Em razão disso, o processo precisou ser imediatamente interrompido para evitar danos a extrusora. Sendo assim, confirmou-se a necessidade do uso de lubrificantes para o processamento dos nanocompósitos, utilizando as mesmas proporções utilizadas para a placa de UHMWPE convencional.

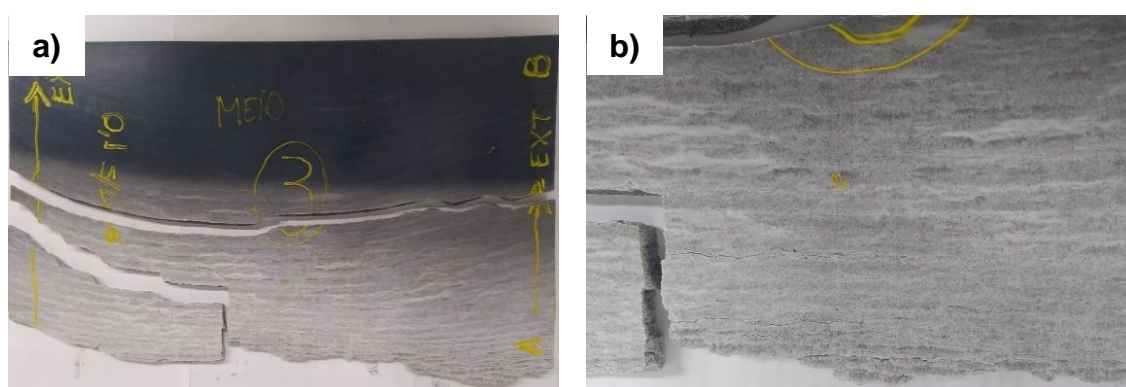


Figura 12 - Placas obtidas no teste de processabilidade do Nano 0,1% rGO sem o uso dos lubrificantes.

Fonte: Autora (2022).

O lubrificante 1 é uma amida associada a um ácido graxo e o lubrificante 2 é um polímero siloxano ou polissiloxano e ambos apresentam baixa solubilidade no polietileno. Assim, os lubrificantes tendem a migrar para a superfície da massa fundida ao longo do processamento, reduzindo o coeficiente de atrito a fim de evitar aderência da placa conformada com a contraface da matriz da extrusora. Os lubrificantes apresentam elevada mobilidade devido à presença de grupos funcionais polares em sua estrutura química. O tempo necessário para o fenômeno migratório do agente deslizante pode ser de dias ou semanas, dependendo da espessura do material conformado. Além disso, esse tempo depende do grau de cristalinidade e outros aditivos presentes na formulação do material compósito. Com o resfriamento e a parcial cristalização do polímero, os agentes deslizantes são forçados a se deslocarem através das regiões amorfas para as superfícies, formando uma camada de lubrificante na superfície dos produtos poliméricos. Os lubrificantes apresentam

elevada estabilidade térmica, como pode ser visto na Figura 13, a qual apresenta a perda de massa em função da temperatura (análise termogravimétrica) desses materiais. Pode ser visto que os lubrificantes apresentam o primeiro pico na derivada da perda de massa na temperatura de decomposição oxidativa de 323°C e 373°C para o lubrificante 1 e lubrificante 2, respectivamente. A quantidade de resíduo está relacionada a composição dos lubrificantes, sendo o primeiro composto por amidas, oxigênio e carbono, enquanto o segundo é formado por sílica, oxigênio e carbono e por isso cerca de 40% de sua massa ainda permanece acima de 600 °C, possivelmente oriundo da sílica (SiO₂). A perda de massa para diferentes faixas de temperaturas para os lubrificantes 1 e 2, é detalhada na Tabela 9.

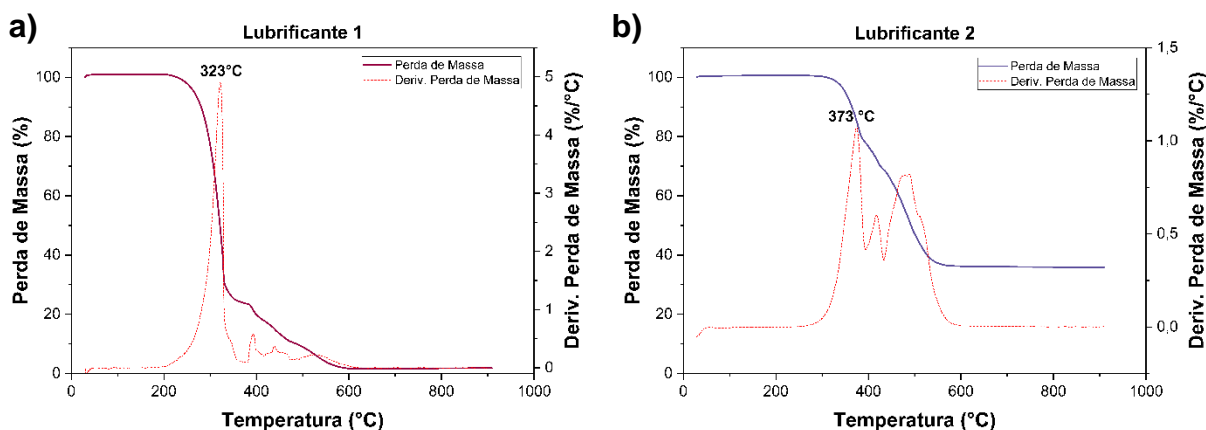


Figura 13 - Análises termogravimétricas do (a) lubrificante 1 e (b) lubrificante 2.

Fonte: Autora (2022).

Tabela 9 - Perda de massa em diferentes faixas de temperaturas dos lubrificantes.

Amostra	Perda de Massa (%)		
	200°C – 400°C	400°C – 600°C	> 600°C
Lubrificante 1	80	18	2
Lubrificante 2	21	42	36

Fonte: Autora (2022).

4.4.3. Mapeamento para o controle de qualidade das placas produzidas na escala piloto.

Para melhor entendimento do desempenho das placas produzidas em relação ao processo, os corpos de prova foram retirados em diferentes posições e regiões ao

longo dos materiais produzidos, como é mostrado no esquema da Figura 14a. Para o UHMWPE (referência) e o Nano 0,1%, os corpos de prova foram retirados considerando diferentes pontos ao longo da largura da placa para análise da influência do perfil de temperatura da matriz: as extremidades (lado direito e esquerdo) e o meio. Já para o Nano 0,25%, além dos pontos ao longo da largura, também foram analisadas regiões ao decorrer dos 9 metros produzidos: região de transição 1 – início da conformação (T1); região estável – meio da conformação (RE); região de transição 2 – final da conformação (T2). Após o mapeamento, os corpos de prova foram preparados pela empresa na qual as placas foram produzidas, utilizando uma fresa como pode ser visto na Figura 14b.

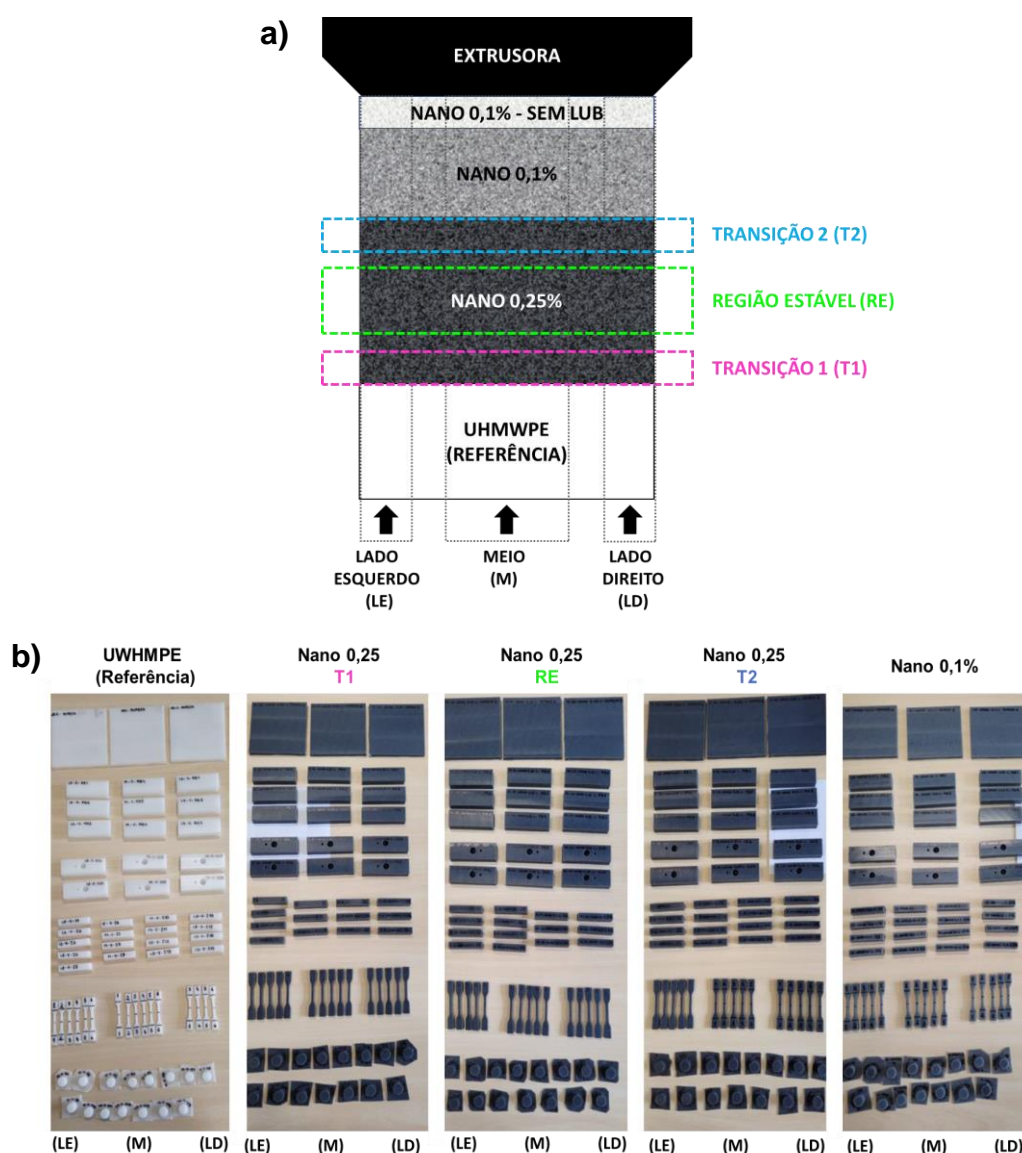


Figura 14 - (a) Esquema do mapeamento para o controle de qualidade das placas produzidas e (b) corpos de prova cortados de acordo com o mapeamento para análise das propriedades de interesse. Fonte: Autora (2022).

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1. Caracterização da nanocarga

Análise Termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de caracterização térmica na qual a variação da massa da amostra é monitorada em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A partir desta técnica é possível conhecer as alterações causadas pela temperatura na massa do material analisado, permitindo determinar, por exemplo, a faixa de temperatura na qual o material sofre desidratação, oxidação, combustão e decomposição. Assim, as curvas de massa em função da temperatura geradas, permitem o entendimento quanto à estabilidade térmica da amostra, composição, a estabilidade dos compostos intermediários e do produto. Para melhor visualização das temperaturas de T_{onset} , T_{endset} e T_{pico} , onde ocorre a variação máxima de massa, também foi utilizada a Termogravimetria Derivada (DTG), que corresponde a primeira derivada da curva de TGA (dm/dT) (CANEVAROLO JUNIOR, 2004), conforme exemplo demonstrado na Figura 15.

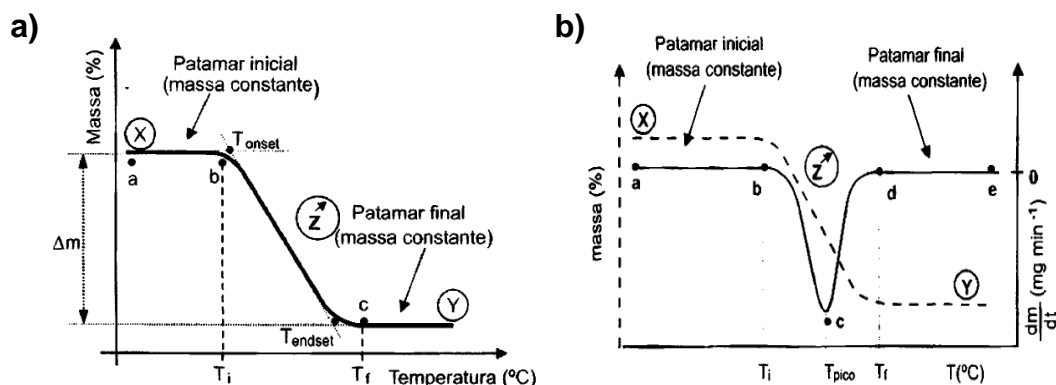


Figura 15 - (a) Características de uma curva TG e (b) curvas TG (linha tracejada) e DTG (linha sólida) de uma reação de decomposição térmica que ocorre numa única etapa.

Fonte: Canevarolo Junior (2004).

A técnica foi aplicada para verificação do nível de oxidação do GrO e do rGrO, observando assim a eficiência do processo de redução escalonado através do forno rotativo. O ensaio também foi utilizado para análise da perda de massa em função da temperatura dos lubrificantes usados na Produção 2. Os ensaios termogravimétricos foram realizados no laboratório de análises térmicas do CTNano/UFGM, em um equipamento *TA Instruments*, com taxa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, faixa de temperatura $40 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$, cadinho de platina e ambiente de ar sintético.

Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A partir da absorção no infravermelho (IR) de uma amostra é possível observar os movimentos vibracionais axiais e angulares das moléculas. Neste processo de absorção, uma molécula absorve apenas frequências selecionadas de radiação no IR, ou seja, são absorvidas apenas as frequências que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula. Uma vez que cada tipo de ligação apresenta sua própria frequência natural de vibração, o padrão de absorção de infravermelho em duas moléculas de estruturas diferentes nunca será igual. Assim, a técnica pode ser utilizada para identificação de substâncias, fornecer a informação estrutural de uma molécula, ou ainda, identificar os grupos funcionais presentes na amostra (PAVIA *et al.*, 2010). Logo, através do FTIR é possível identificar a presença de grupos funcionais na estrutura do material de carbono (MERMOUX *et al.*, 1991).

A técnica foi utilizada para verificar a eliminação de grupos funcionais contendo oxigênio do rGrO, em função do processo de redução em forno rotativo do GrO. Os espectros de FTIR foram obtidos na infraestrutura do CTNano/UFMG, em um espectrofotômetro FTIR *Frontier* da marca *Perkin Elmer* no modo ATR (Reflexão Total Atenuada), varredura de 650 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , 32 *scans* e força de 115 N.

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica utilizada para obter informações sobre a composição molecular e estrutura de um material. O efeito Raman ocorre quando a luz incide sobre uma amostra e interage com as suas moléculas. Parte da luz é espalhada e sofre um desvio de frequência, chamado de desvio Raman, enquanto a maior parte da luz mantém a sua frequência original. Essa dispersão revela informações sobre as vibrações moleculares e as características estruturais da substância em análise e permite analisar estruturas cristalinas e detectar impurezas (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

A técnica foi utilizada para avaliar as possíveis mudanças que ocorrem na estrutura grafitica durante o processo de redução do rGrO, bem como, analisar os efeitos dos parâmetros de esfoliação do rGO. Essa verificação foi realizada pela análise da forma e posicionamentos das bandas D e G dos materiais ensaiados. A banda D pode refletir o grau de desordem da estrutura, indicando os possíveis defeitos. A

banda G por sua vez, está relacionada ao alongamento da ligação dos pares de carbono sp^2 (SENGUPTA *et al.*, 2018; STANKOVICH *et al.*, 2007; XIE *et al.*, 2019). O ensaio foi realizado no espectrômetro com microscópio confocal *Witec Alpha 300R*, lente objetiva de 50X e o laser 457 nm (1 mV). Os resultados foram tratados no software *Witec*.

Microscopia Óptica (MO)

Imagens de microscopia óptica foram exploradas para analisar a área média das cargas e as tendências de esfoliação das suspensões de rGO em etanol em diferentes concentrações, utilizando um microscópio óptico *Zeiss Axio Imager 2A*. As amostras foram preparadas com a deposição de alíquotas de suspensões diluídas em 2:1 de etanol, das concentrações de 5g.L^{-1} , $7,5\text{g.L}^{-1}$ e 10g.L^{-1} sobre lâminas de vidro. O solvente foi removido por evaporação à temperatura ambiente. As imagens de microscopia óptica no modo transmissão, foram captadas por uma câmera *Axiocam 503*, controlada pelo software *Zen 2.3 Lite (blue edition)*, com lentes objetivas *Zeiss N-Achroplan 10x / 0,25 Ph* e *20x / 0,45 Ph2*. As imagens obtidas foram então tratadas pelo software *ImageJ* para determinação da área média das partículas. Por fim, as áreas mensuradas foram utilizadas para construção de histogramas que indicam a frequência relativa em diferentes intervalos de tamanho de aproximadamente 15.000 cargas por amostra.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Diferentemente do microscópio óptico (MO), que usa luz para formação de imagem, os microscópios eletrônicos utilizam feixe de elétrons. Através do MEV é possível obter imagens, com alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. Além disso, o MEV também produz imagens em alta resolução, o que garante alta ampliação sem perda de nitidez. A versatilidade da técnica e a combinação dessas características tornam o microscópio eletrônico de varredura um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

Neste trabalho, imagens de MEV foram utilizadas para analisar da estrutura do óxido de grafite reduzido e expandido. As imagens foram captadas em microscópio eletrônico de varredura FEG com sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI,

com tensão de aceleração 5 kV no Centro de Microscopia da UFMG.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de MET fornece, além da determinação de tamanho, diferentes padrões de difração de elétrons que permitem diferenciar folhas simples de multicamadas gráficas. Desta forma, imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas para avaliar o tamanho lateral e o aspecto das folhas de rGO. A suspensão de rGO foi acomodada em grades de cobre de malha 200, sendo o solvente removido à temperatura ambiente. As imagens de MET das nanocargas foram obtidas em equipamento *Tecnai G2-20 – FEI SuperTwin* 200 kV e em alta resolução (HRTEM) no Centro de Microscopia da UFMG.

Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM), tornou-se um dos equipamentos mais adequados para o estudo de materiais na micro e na nano escala, uma vez que através dessa técnica é possível obter imagens de alta resolução e precisão da superfície de materiais sob as mais variadas condições. O modo de contato AFM pode ser usado para sondar a topologia da superfície, aspecto e defeitos através de sonda extremamente fina, chamada de ponta, que é posicionada próxima à superfície da amostra a ser analisada. À medida que a ponta é movida sobre a superfície, é gerado um mapa detalhado da topografia da amostra. A interação entre a ponta e a superfície é medida através da deflexão da alavanca, que é detectada por meio de sensores extremamente sensíveis (CANEVAROLO JUNIOR, 2004). Assim, através da técnica é possível obter medidas confiáveis das dimensões do grafeno.

Neste trabalho, imagens de AFM foram utilizadas para determinar a espessura média do óxido de grafeno reduzido. As imagens também foram utilizadas para construção de histogramas de frequência relativa em função da área da partícula. O preparo da amostra deu-se a partir da diluição em 2,5x das suspensões com concentração de 5 g.L⁻¹ e 7,5 g.L⁻¹, sendo depositadas em substrato de mica. O solvente foi removido por evaporação à temperatura ambiente. As imagens foram feitas em microscópio de força atômica da marca *Asylum Research MFP-3D-SA* no modo de contato no Centro de microscopia da UFMG. Para a construção dos histogramas, a área das cargas foi mensurada utilizando o *software ImageJ*.

4.5.2. Caracterização dos nanocompósitos

Microscopia óptica (MO)

Imagens de microscopia óptica foram utilizadas para analisar a disposição da carga sobre o *masterbatch* e sobre o nanocompósito, ambos em pó, utilizando um microscópio óptico *Zeiss Axio Imager 2A*. As imagens no modo transmissão, foram captadas por uma câmera *Axiocam 503*, controlada pelo software ZEN 2.6 (*blue edition*), com lentes objetivas *Zeiss N-Achroplan 10x / 0,25 Ph* e *20x / 0,45 Ph2*. Para verificar a uniformidade e a dispersão da carga na matriz do *masterbatch* e do nanocompósito conformado, foram feitas imagens com uma lupa estereoscópica binocular *Zeiss* de modelo *Stemi 508*. A técnica também foi utilizada para investigar a superfície dos nanocompósitos após ensaios de desgaste abrasivo a dois e três corpos, a fim de observar os mecanismos de desgaste. As imagens foram captadas por uma câmera *Axiocam 105*, controlada pelo software ZEN 2.6 (*blue edition*).

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A partir da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é possível observar e conhecer os eventos térmicos que ocorrem no material polimérico analisado. Esses eventos, podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem, como fusão e cristalização, por exemplo, apresentam variação de entalpia (endotérmica e exotérmica, respectivamente) e dão origem a formação de picos nas curvas de DSC. A fusão, é de grande importância na processabilidade do polímero e permite o estudo de uma série de fenômenos relacionados à estrutura e as propriedades do material, como o grau de cristalinidade. O ponto de fusão, pode ser definido como a temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade do polímero, ao máximo do pico de fusão (T_f). O calor envolvido na transição, pode ser obtido pela área contida sob o pico endotérmico. A cristalização por sua vez, também apresenta extrema importância uma vez que este afeta a cristalinidade do polímero e conseqüentemente, suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas. A temperatura é obtida através do pico máximo da curva exotérmica (T_c) (CANEVAROLO JUNIOR, 2004). Para verificar a influência da nanocarga no grau de cristalinidade do polímero, as temperaturas e entalpias de transição para os nanocompósitos foram aferidas por DSC, conforme a Figura 16.

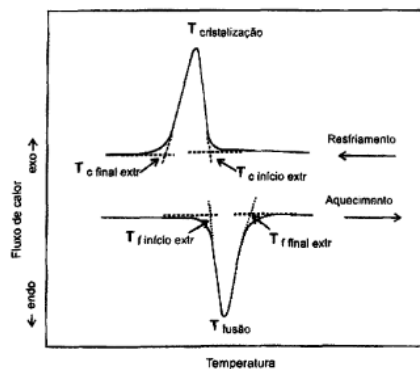


Figura 16 - Curvas de DSC de fusão e cristalização com indicação das temperaturas extrapoladas de início (T_{onset}) e final (T_{endset}) do pico.
 Fonte: Canevarolo Junior (2004).

O grau de cristalinidade (X_c) do UHMWPE puro e dos nanocompósitos foi calculado a partir da Equação 1 (CANEVAROLO JUNIOR, 2004), pela razão entre a entalpia de fusão do material analisado (ΔH_f) e a entalpia de fusão teórica para o polietileno com 100% de cristalinidade ($\Delta H_f^\circ = 293 \text{ J.g}^{-1}$) (KANAGA KARUPPIAH *et al.*, 2008). A fração mássica de nanocarga nos nanocompósitos também foi considerada e é representada por ϕ , sendo que para o polímero puro este valor corresponde zero.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ (1 - \phi)} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Os ensaios foram realizados em equipamento *Perkin Elmer 8000*, no laboratório de caracterização térmica do CTNano/UFMG, utilizando uma massa na faixa de 5 – 7,5 mg. As análises ocorreram em cadinho de alumínio sob atmosfera inerte de gás hélio (He_2) com fluxo constante de 20 mL.min^{-1} , para que não ocorressem reações de oxidação e redução. Sendo a temperatura de fusão do UHMWPE aproximadamente $135 \text{ }^\circ\text{C}$ (FARIAS *et al.*, 2007), o intervalo de temperaturas utilizadas foi de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, em três rampas térmicas com razão de aquecimento e resfriamento mantidas em $10^\circ\text{C.min}^{-1}$:

- (i) Aquecimento de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $200 \text{ }^\circ\text{C}$, para avaliação da influência dos parâmetros de processamento da amostra;
- (ii) Resfriamento de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ até $0 \text{ }^\circ\text{C}$, para determinar a temperatura de cristalização;
- (iii) Aquecimento: de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ até $250 \text{ }^\circ\text{C}$, em que foi possível avaliar a influência da dispersão da nanocarga à matriz polimérica.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para verificar os efeitos da adição do rGO sobre a microestrutura do UHMWPE, foram analisadas as morfologias do *masterbatch* e dos nanocompósitos conformados através da técnica de MEV. As imagens foram captadas em microscópio eletrônico de varredura FEG com sistema de Nanofabricação FIB - *Quanta* FEG 3D FEI, com tensão de aceleração 5 kV no Centro de Microscopia da UFMG. As superfícies dos nanocompósitos foram metalizadas com filme de carbono com espessura de 15 nm.

Dureza Shore D

A dureza Shore D é uma escala utilizada para medir a dureza de materiais termoplásticos e elastômeros. A análise é baseada na resistência à penetração de um indentador com uma ponta cônica em forma de pirâmide truncada. O indentador é pressionado contra a superfície do material e a profundidade da penetração é medida. Quanto maior a resistência do material à penetração, maior será o valor da dureza Shore D. A escala Shore D varia de 0 a 100, sendo que materiais com baixa dureza apresentam valores próximos de 0, enquanto materiais com alta dureza apresentam valores próximos de 100 e traz informações importantes pois está relacionada à resistência ao desgaste, à rigidez e à durabilidade dos materiais (ASTM, 2005).

O ensaio de dureza *Shore D* foi aplicado segundo a norma *ASTM D2240*, aplicável aos termoplásticos (ASTM, 2005). A influência da nanocarga na resistência a indentação do nanocompósito foi verificada por medidas de dureza realizadas com um durometro Shore D, da marca *Mainard* modelo M-903, sendo o resultado uma média de 10 a 30 medidas da superfície das placas para Produção 1 e 60 medidas para as placas conformadas na Produção 2.

Resistência ao desgaste abrasivo a dois corpos (pino sobre tambor)

Gahr (1987) define o desgaste abrasivo como o descolamento de material da superfície de um corpo devido a ação de partículas duras, que podem estar localizadas entre duas superfícies ou fixadas em uma ou ambas as superfícies em movimento. No desgaste a dois corpos, também conhecido como desgaste “por riscamento”, a partícula abrasiva está fixada na superfície oposta a que sofre o desgaste. Assim, a resistência ao desgaste abrasivo em dois corpos do nanocompósito foi avaliada através do ensaio abrasivo de pino sobre tambor.

De acordo com a norma ISO 4649, o ensaio consiste em um corpo de prova cilíndrico que desliza sobre uma folha abrasiva de grau abrasivo especificado, em uma pressão de contato especificada por uma determinada distância. A abrasão ocorre sobre uma das superfícies de extremidade do corpo de prova cilíndrico. A folha abrasiva é fixada na superfície de um tambor cilíndrico giratório contra o qual o corpo de prova é apoiado e atravessado, como pode ser visto na Figura 17. A perda de massa do corpo de prova é determinada e a perda de volume é calculada a partir da densidade do material usado para o corpo de prova (ISO, 2017).

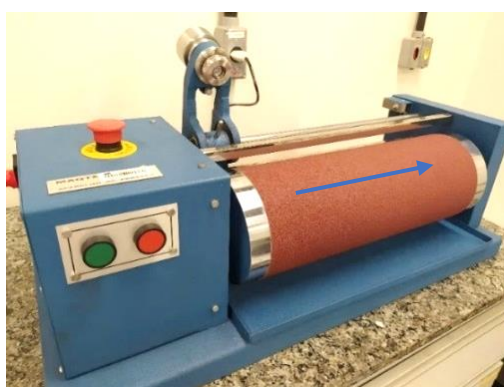


Figura 17 - Abrasímetro pino sobre tambor.

Fonte: Autor (2022).

A resistência ao desgaste abrasivo do UHMWPE puro e dos nanocompósitos foi avaliada utilizando corpo de prova com 15 mm de diâmetro 6 mm de espessura sobre tambor abrasivo. O equipamento apresenta as seguintes características: 10 N de força no cabeçote, 40 m distância de deslizamento e 40 rpm de velocidade de rotação no tambor. Para as etapas de validação da nanocarga e Produção 1, foram realizados ensaios em 6 corpos de prova, enquanto para as placas referentes a Produção 2 foram avaliados 15 corpos de prova por composição. Os resultados são apresentados através da perda relativa de volume (ΔV_{rel}) em mm^3 , definida pela Equação 2 (ISO, 2017):

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_t \times \Delta m_{const}}{\rho_t \times \Delta m_r} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

Δm_t é a perda média de massa do material ensaiado (g);

ρ_t é a densidade do material ensaiado (g.cm^{-3});

Δm_{const} é a perda de massa do material de referência (g);

Δm_r é a perda de massa constante do material de referência (g).

As amostras foram posicionadas em uma altura de 2 mm e alinhadas paralelamente ao tambor giratório. Uma borracha de referência certificada foi desgastada a cada conjunto de amostra, para o material de referência foi feita a média de perdas de massa, e o valor de perda de massa estava em torno do tolerado (200 mg). A remoção dos detritos na superfície da lixa foi realizada utilizando-se um aspirador de pó. A lixa abrasiva utilizada é uma lixa específica para abrasão, de 400 mm de largura e 474 mm de comprimento, com grão 60, certificada pela empresa VSM - *Vitex Abrasivos Iberica*, e fornecida pela *Abrasfran*.

Resistência ao desgaste abrasivo a três corpos (roda de borracha)

Diferente do que ocorre no sistema de desgaste a dois corpos, no desgaste a três corpos, ou desgaste “por rolamento”, as partículas abrasivas se movimentam livremente entre duas superfícies podendo penetrar a superfície por diferentes ângulos (GAHR, 1987).

O ensaio roda de borracha padronizado pela norma ASTM G65 consiste em abrasionar uma amostra com areia cujas partículas possuem tamanho e forma controlados. Conforme indicado na Figura 18, a areia é introduzida entre uma roda de aço revestido por borracha que rotaciona em atrito contra a amostra (ASTM, 2016).

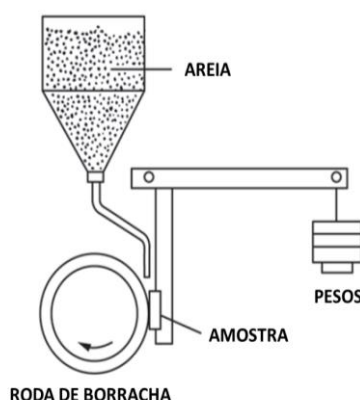


Figura 18 - Esquema do arranjo do dispositivo de roda de borracha.

Fonte: Adaptado de ASTM-G65-16 (2016).

Sendo assim, a resistência ao desgaste abrasivo das placas de UHMWPE e dos nanocompósitos produzidos em escala piloto (Produção 2) também foi avaliada

através dos ensaios de desgaste abrasivo em três corpos, utilizando um equipamento do tipo roda de borracha, em parceria com o laboratório de Tribologia do Instituto Tecnológico da Vale (ITV), seguindo-se o método B da norma ASTM-G65. O agente abrasivo utilizado foi areia normal brasileira (ANB) com tamanho de partícula aproximado de 300 µm. Os parâmetros foram realizados em nível de alta severidade, conforme descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros utilizados no ensaio de resistência ao desgaste abrasivo a três corpos.

Tempo de ensaio	10 minutos
Carga sobre o corpo de prova	130 N
Fluxo de areia	310 g.min ⁻¹
Diâmetro da roda de borracha	225 mm
Rotação	200 rpm

Fonte: Autora (2022).

A resistência ao desgaste abrasivo pode ser reportada em termos de volume perdido no desgaste (mm³), Equação 3, e em taxa de desgaste (mm³.mN⁻¹), Equação 4 (ASTM, 2016).

$$V_p = \frac{\Delta m}{d} \times 1000 \quad \text{Equação 3}$$

$$K_a = \frac{V_p}{D \times F} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

V_p é o volume perdido no desgaste (mm³);

Δm é a perda de massa no desgaste (g);

d é densidade do material desgastado (g.cm⁻³);

D é a distância de deslizamento (m);

F é a força normal aplicada (N).

Perfilometria

A técnica de perfilometria é utilizada para obtenção de informações topográficas de uma superfície, através de um equipamento denominado perfilômetro, que pode ser óptico ou de contato. As análises do presente relatório foram realizadas

em um perfilômetro de contato, no qual uma sonda com ponta de diamante percorre a superfície da amostra verticalmente e seus movimentos são registrados. Uma vez que vários perfis lineares são medidos, é possível obter mapas com as características da topografia da superfície (GAHR, 1987).

Com o objetivo de investigar a topografia da superfície dos materiais produzidos em escala piloto (Produção 2), foram analisadas amostras desgastadas a dois e três corpos pela técnica de perfilometria. O ensaio foi realizado no laboratório Nanotec -Tribologia, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais DEMET/UFMG, no perfilômetro *Hommelwerke LV-100*, tendo a ponta da sonda ângulo de 90° e raio de 5 µm. Foram realizadas 500 varreduras unidimensionais com 5 mm de comprimento, distância entre valores medidos de 1 µm e velocidade de medida de 0,5 mm.s⁻¹. Os resultados foram obtidos através do software *Turbo Wave 7.55.0.4*, e em seguida tratados utilizando o software *HommelMap Expert 6.2.7487* para gerar os mapas topográficos.

Medida de ângulo de contato

A molhabilidade é usada para descrever a tendência em que uma solução se espalha, espontaneamente, sobre uma superfície sólida. Sua avaliação é comumente baseada na determinação do ângulo de contato (θ) entre as interfaces sólido-líquido-gasoso, que indica a hidrofobicidade/hidrofilicidade da superfície analisada (ZHANG, X. *et al.*, 2011). O ângulo de contato na superfície sólida é influenciado pelas características químicas e físicas do líquido e por outros parâmetros, tais como a rugosidade superficial, heterogeneidade química da superfície, orientação molecular, dilatação e contração do sólido e solubilização parcial do sólido no líquido (CHAUDHURY, 1996). As superfícies podem ser caracterizadas como superhidrofílicas ($\theta < 10^\circ$), hidrofílicas ($10^\circ < \theta < 90^\circ$), hidrofóbicas ($90^\circ < \theta < 150^\circ$) ou superhidrofóbicas ($\theta \geq 150^\circ$). Uma superfície que possui ângulo de contato superior a 90° é predominantemente hidrofóbica, ou seja, é repelente à água e possui baixo nível de molhabilidade (LAW; ZHAO, 2015)

A molhabilidade da superfície do UHMWPE puro e dos nanocompósitos antes e após o ensaio de desgaste abrasivo de dois e três corpos, foi determinada por medições de ângulo de contato utilizando o goniômetro *Data Physics OCA 15 EC*, operando a 18 °C, no modo de gota séssil. Gotas de 5 µL de água destilada foram

depositadas na superfície da amostra a uma taxa de $0,5 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ e as medidas foram tomadas após um segundo. Os resultados foram coletados pelo *software* SCA 20 por uma imagem do perfil da gota, em que foram determinados os ângulos de contato ajustados de acordo com a linha de base. Para as etapas de validação da nanocarga e Produção 1, os valores relatados foram uma média de 5 a 15 medições, enquanto para as placas da Produção 2 foram realizadas 15 medições, devido ao maior volume de amostras.

Ensaio de resistência à tração

As propriedades de módulo de elasticidade (módulo de *Young*), tensão na ruptura e deformação na ruptura para o UHMWPE e os nanocompósitos produzidos em escala piloto (Produção 2) foram avaliadas através de ensaios de tração realizados no equipamento Universal EMIC, com capacidade máxima de célula de carga de 100 kN, localizado no laboratório de ensaios mecânicos do CTNano/UFMG. Foi utilizada a célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. As dimensões dos corpos de prova foram de 3,6 mm largura por 5,5 mm de espessura e 40 mm de comprimento. Foram realizadas 5 medidas para cada composição.

Ensaio de resistência ao impacto

O impacto *Charpy* é um ensaio utilizado para medir a resistência ao impacto ou tenacidade de um material. Esse ensaio é amplamente utilizado na indústria para avaliar a capacidade de um material de resistir à fratura em condições de impacto. O ensaio de impacto *Charpy* envolve o uso de um martelo/pêndulo oscilante que é liberado de uma certa altura para atingir uma amostra do material de teste. A amostra é normalmente em forma de uma barra retangular ou em forma de V, com um entalhe pré-definido. Quando o pêndulo atinge a amostra, ocorre a deformação e fratura do material. A energia absorvida pela amostra durante o impacto é medida pelo pêndulo e é considerada um indicador da resistência ao impacto do material. Quanto maior a energia absorvida, mais tenaz é o material, ou seja, ele tem maior capacidade de absorver energia antes de fraturar. Essa informação é crucial para determinar a adequação do material em aplicações onde ele está sujeito a cargas de impacto (VALERO, 2020).

Os ensaios de resistência ao impacto para o UHMWPE e para os

nanocompósitos produzidos em escala piloto (Produção 2) foram conduzidos no laboratório de ensaios mecânicos do CTNano/UFMG, em um equipamento de impacto *XJ series* no modo *Charpy*, sendo utilizados o pêndulo de 50 J no martelo de impacto. As dimensões dos corpos de prova são $7,88 \pm 0,05$ mm de espessura, $9,91 \pm 0,02$ mm de largura com entalhe em V de 60 mm de comprimento. Os entalhes apresentam profundidade de $2,9 \pm 0,1$ mm e raio de vértice de 0,25 mm para proporcionar concentração de tensão. Foram utilizados 15 corpos de prova para cada conjunto de amostras.

5. RESULTADOS

5.1. DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO EM ESCALA AUMENTADA DA PRODUÇÃO EM LABORATÓRIO

5.1.1. Avaliação do processo de escalonamento para a produção da nanocarga e validação da nanocarga

Para a execução deste trabalho, o primeiro desafio foi a definição de parâmetros para a manufatura contínua do óxido de grafite reduzido e expandido a partir do óxido de grafite. Como os parâmetros de preparo do óxido de grafite reduzido e expandido, foram estabelecidos em etapas anteriores via micro-ondas (AMURIN et al., 2020), foi adotada uma alternativa para um processamento contínuo e com maior rendimento para redução e expansão da carga com o uso de um forno de tubo rotativo, como pode ser visto na Figura 19a. O sistema do forno de tubo rotativo permite aquecer e misturar a carga em atmosfera controlada, enquanto o material percorre continuamente por gravidade um tubo de trabalho com zonas de aquecimento, como é apresentado na Figura 19b. O sistema permite ainda a regulação da velocidade de rotação e inclinação do tubo, podendo atingir maior velocidade produtiva com elevada uniformidade e padronização do material de carbono.

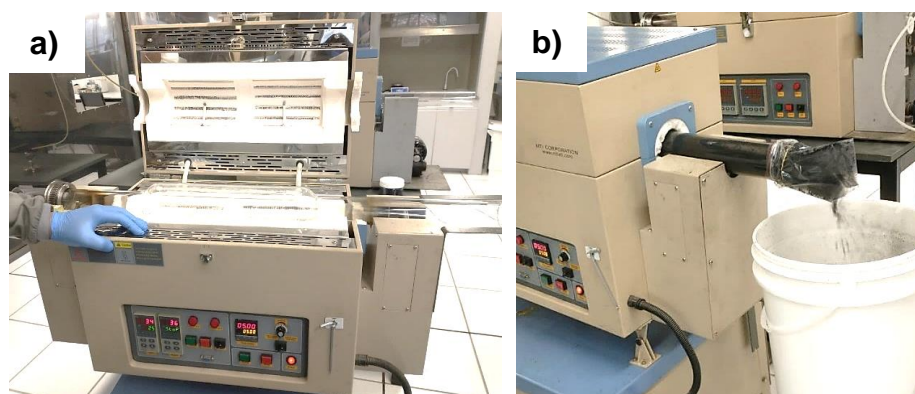


Figura 19 - (a) Forno rotativo utilizado para redução e expansão do óxido de grafite e (b) forno rotativo em operação para produção da carga.

Fonte: Autora (2021).

Para avaliar a eficácia do processo de redução escalonado, foram realizadas análises termogravimétrica, espectroscopia FTIR e Raman. As curvas de perda de massa e derivada em função da temperatura para o GrO e rGrO são apresentadas na Figura 20. Na faixa de 40 a 120 °C a perda de massa pode ser relacionada com a

eliminação das moléculas de água em ambas as amostras. No entanto, no gráfico de GrO (Figura 20 a), a perda de massa nessa faixa de temperatura é de 14%. Já no caso do rGrO (Figura 20b) ocorre uma perda de massa em torno de 3%, podendo indicar que o tratamento térmico foi efetivo para remoção de umidade da carga. Na faixa de temperatura entre 120 e 300°C observa-se uma perda de massa bem significativa para o GrO (Figura 20a), indicando que o grau de oxidação é em torno de 34%, na faixa de 300 a 700 °C a perda de massa é em torno de 43%, com pico máximo de queima de 479 °C, temperatura na qual ocorre a degradação da estrutura grafítica (Figura 20a). Na Figura 20b é apresentado o comportamento térmico da carga termicamente tratada (rGrO), em que na faixa de temperatura entre 120 e 300°C ocorre uma perda de massa muito baixa em torno de 2%, denotando que o tratamento de redução é eficiente para remoção dos grupos oxigenados. Na faixa de temperatura entre 300 e 700 °C ocorre perda de massa em torno de 76%, com pico máximo de queima em 447 °C, indicando a queima de estruturas grafíticas, como observado no caso do GrO (SENGUPTA *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2019). A massa residual de rGrO, em torno de 19% nas temperaturas acima de 700 °C, está associada as impurezas estáveis do grafite de partida. Da mesma forma, o GrO também apresenta resíduo de queima em torno de 9%. O resumo das perdas de massa para os GrO e rGrO em diferentes temperaturas é apresentado Tabela 11.

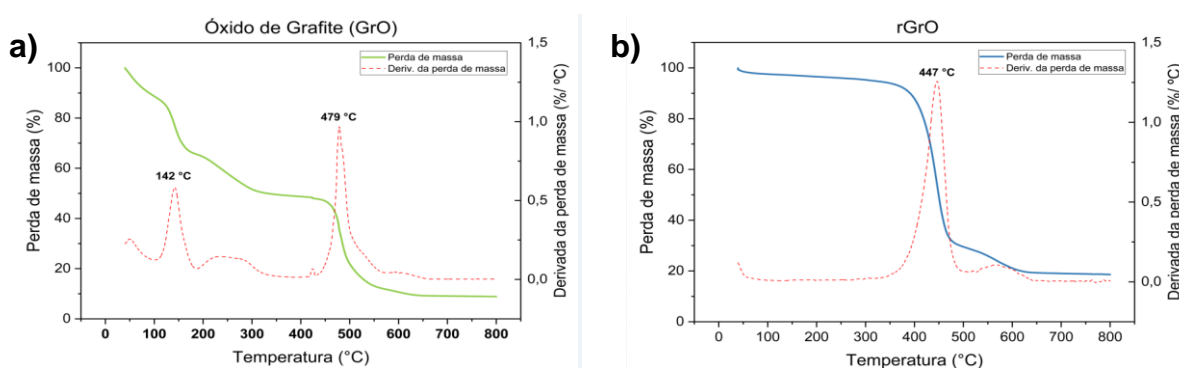


Figura 20 - Análises termogravimétricas do (a) óxido de grafite e (b) óxido de grafite reduzido. Fonte: Autora (2021).

Tabela 11 - Perda de massa em diferentes faixas de temperatura para as cargas GrO e rGrO.

Amostra	Perda de Massa (%)			
	40°C – 120°C	120°C – 300°C	300°C – 700°C	> 700°C
GrO	14	34	43	9
rGrO	3	2	76	19

Fonte: Autora (2021).

A Figura 21 apresenta os espectros de FTIR para o GrO e rGrO. O espectro para o GrO é característico para esse tipo de material, em que os picos referentes aos grupos oxigenados são derivados dos processos químicos oxidativos, podendo ser destacados os grupos epoxídicos, fenólicos, carbonilas, carboxílicos e principalmente os hidroxílicos. Assim, na Figura 21 são observadas bandas nos números de onda em torno de 3395 cm^{-1} , 1731 cm^{-1} e 1624 cm^{-1} , que podem ser atribuídas as vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (OH), carbonila (C=O) e da rede de carbono sp^2 (C=C), respectivamente (CAI *et al.*, 2017; SENGUPTA *et al.*, 2018). No entanto, o espectro FTIR referente ao rGrO (Figura 21b) mostra a diminuição significativa da intensidade das bandas contendo oxigênio, especialmente na posição 3395 cm^{-1} , indicando a eficiência do processo de redução com a remoção dos grupos hidroxilas. Esse fato corrobora a análise termogravimétrica mostrada anteriormente, dado que na faixa de temperatura de 120 a $350\text{ }^\circ\text{C}$ para o rGrO, não há perda de massa que justifique a presença dos grupos funcionais, sendo evidente somente um pico de oxidação característico de carbono em $447\text{ }^\circ\text{C}$.

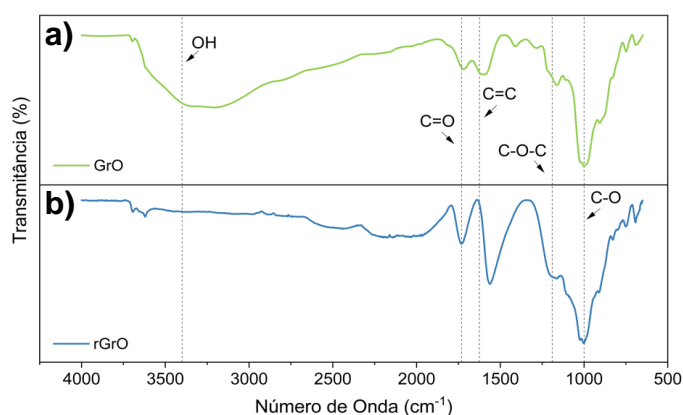


Figura 21 - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier das cargas óxido de grafite (GrO) e óxido de grafite reduzido (rGrO).

Fonte: Autora (2021).

A diferença quanto ao grau de grafitação de GrO e rGrO pode ser vista nos espectros Raman, apresentados na Figura 22. Materiais de carbono no geral possuem picos característicos entre 1000 e 1800 cm^{-1} , correspondentes as faixas específicas das regiões de banda D e G, sendo que a banda D é referente a presença de defeitos e desordem das ligações entre carbonos da malha gráfitica. A banda G identifica a perfeição dessas ligações, e a ordem cristalina com que essas estruturas apresentam. Nota-se que para ambas as cargas (GrO e rGrO), o pico relativo à banda D, aparece

na faixa de deslocamento 1300 e 1400 cm^{-1} , no qual aponta os defeitos presentes na estrutura das camadas de grafite devido à presença dos grupos funcionais ou inerente ao material *in natura* (IQBAL, 2016). No entanto, para o rGrO (Figura 22b) essa intensidade da banda D é menor, o que pode sugerir que o processo de redução foi efetivo. A saída dos grupos funcionais contribuiu para essa mudança na intensidade do pico, intensificando a banda G dos materiais. A banda G, na faixa de deslocamento entre 1600 e 1700 cm^{-1} corresponde às vibrações criadas pelos átomos de carbono no plano hexagonal das folhas de grafeno (YOUNG *et al.*, 2012), sendo um indicativo que a rede estrutural dos átomos de carbono é mantida após a redução e expansão (Figura 22b). O grau de grafitização varia de forma significativa de uma amostra para outra, como mostrado na Figura 22. A razão entre as intensidades das bandas D e G, I_D/I_G , fornece informações sobre o grau de cristalinidade das amostras. Quanto menor for essa razão, maior o grau de grafitização do material e, conseqüentemente, maior sua cristalinidade, ou seja, menor a incidência de defeitos em nível atômico. O GrO apresenta uma razão I_D/I_G em torno 1,002, essa resposta está relacionada à redução do tamanho dos domínios sp^2 no plano criados pela oxidação, já para o rGrO esse valor reduz para 0,92 devido à remoção de grupos funcionais durante o processo de redução térmica. Dessa forma, pode-se validar, juntamente com os resultados de TG e FTIR que o material produzido em forno rotativo possui características robustas quanto a sua reprodutibilidade. O fato de escalonar a produção não alterou as propriedades esperadas para a carga, e ao contrário, mostrou-se passível de tornar a produção padronizada e reprodutível.

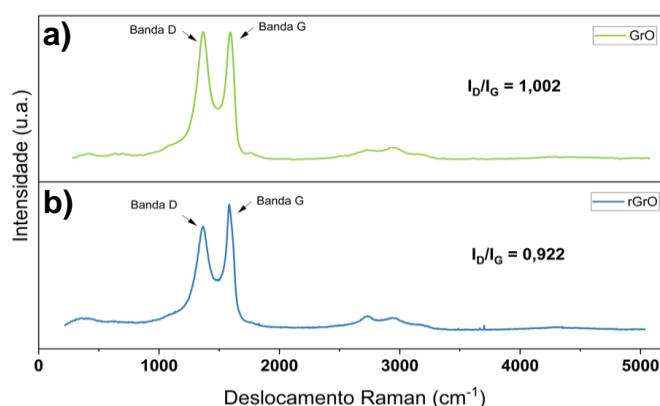


Figura 22 - Espectros Raman para o óxido de grafite (GrO) e o óxido de grafite reduzido (rGrO).
Fonte: Autora (2021).

A Figura 23 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura do

óxido de grafite reduzido e expandido sintetizado em forno de tubo rotativo. Pode-se observar que existe um distanciamento significativo das camadas gráficas, formando uma rede tridimensional expandida (Figura 23b). As imagens também indicam que o distanciamento é mantido mesmo entre camadas empilhadas com preservação da estrutura (Figura 23c) e a formação de folhas ultrafinas levemente enrugadas (Figura 23d). O efeito de expansão é desejado, uma vez que facilita a posterior esfoliação do rGrO para a obtenção do óxido de grafeno reduzido em meio solvente.

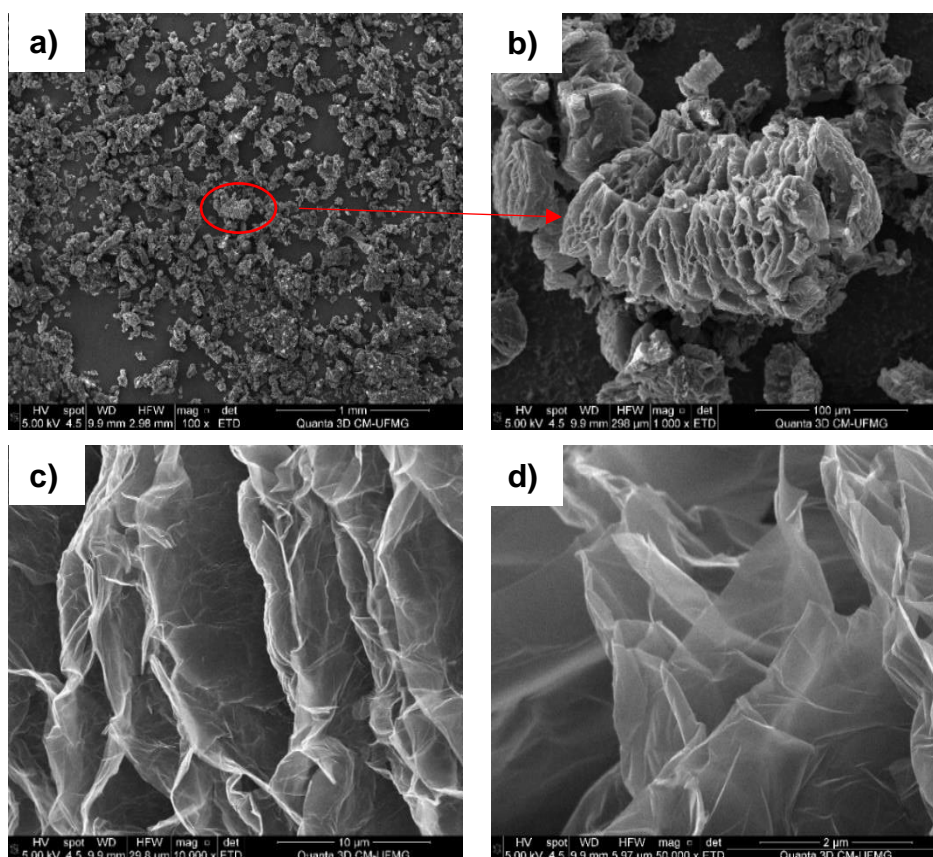


Figura 23 - Imagens de MEV do óxido de grafite reduzido em forno rotativo: (a)(b) carga produzida e (c)(d) detalhes do rGrO.

Fonte: Autora (2021).

A Figura 24 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão do óxido de grafeno reduzido, após a esfoliação de uma suspensão com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ em etanol. Como pode ser visto na Figura 24a de alta resolução, o processo de esfoliação evidencia a separação dessas camadas gráficas expandidas de um nanomaterial de carbono com poucas camadas. Na Figura 24b, nota-se que algumas regiões da nanocarga apresentam folhas dobradas e tamanho lateral em torno de $11 \mu\text{m}$.

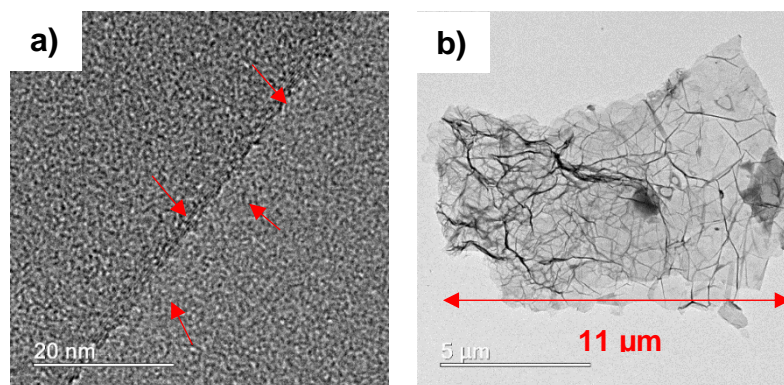


Figura 24 - Imagens de MET do óxido de grafeno reduzido após processo de esfoliação em etanol. Fonte: Autora (2021).

As análises de termogravimetria, FTIR e espectroscopia Raman indicam que o processo em forno rotativo propiciou a remoção dos grupos funcionais oxigenados como desejado. As imagens de MEV demonstraram o distanciamento das camadas gráficas, bem como a presença de camadas enrugadas de baixa espessura, confirmando a expansão da carga na produção escalonada. Além disto, através das imagens de MET foi verificado que após a esfoliação do rGrO em etanol foram obtidos nanomateriais de carbono, demonstrando o potencial da carga para obtenção de rGO. Desta forma, o conjunto de técnicas de caracterização utilizadas para a investigação do processo de redução e expansão da carga, indica regularidade e eficiência para a produção de rGrO de qualidade em alta escala.

Assim, foram conduzidos ensaios para a validação da aplicação dessa nanocarga na produção de nanocompósitos. Para avaliar a eficiência da carga obtida em escala piloto (forno rotativo), foram produzidos nanocompósitos contendo 0,25% m/m de rGO seguindo a rota de processamento descrita na patente BR 102020011701-7 (AMURIN *et al.*, 2020). O desempenho dos nanocompósitos foi comparado aos resultados descritos na patente para nanocompósitos contendo a mesma concentração de rGO (0,25% m/m), porém sendo a carga produzida em menor quantidade e oriunda de um método não contínuo de redução e expansão térmica em micro-ondas. Os nanocompósitos produzidos no desenvolvimento da patente e de forma escalonada, através da implementação do forno rotativo, foram identificados como “Patente” e “Forno Rotativo”, respectivamente.

Para verificar o aspecto da dispersão da nanocarga no polímero UHMWPE, foi realizada uma avaliação através da técnica de microscopia óptica dos nanocompósitos produzidos na concentração de 0,25% m/m de rGO (Figura 25) antes

(em pó) e após a conformação por compressão. Para o nanocompósito em pó utilizando a carga oriunda do Forno Rotativo (Figura 25b) é possível observar que a nanocarga encontra-se bem distribuída e recobre os particulados poliméricos de maneira homogênea, de forma análoga ao que é verificado para o nanocompósito obtido na Patente (Figura 25a). O moinho de bolas pode promover a esfoliação das camadas empilhadas de grafeno residuais do processo de esfoliação em banho de ultrassom. Entretanto, os parâmetros de moagem devem ser bem dimensionados para evitar os impactos e colisões verticais que levam a fragmentação da carga, prejudicando a estrutura cristalina do grafeno e o tamanho lateral da carga (YI; SHEN, 2015). De acordo com as imagens (Figura 25a,b), em ambos os casos a forma do polímero foi preservada, indicando que não houve deformação durante o processo de homogeneização. Este pode ser um indicativo positivo de que o processo foi dimensionado de forma adequada para a mistura dos pós, bem como que o polímero possa ter auxiliado na conservação das estruturas e qualidade da carga (AMURIN *et al.*, 2022). Para os materiais conformados (Figura 25c,d), aparentemente também apresenta uma distribuição uniforme do rGO na matriz polimérica, pois não se observa heterogeneidade em escala micrométrica.

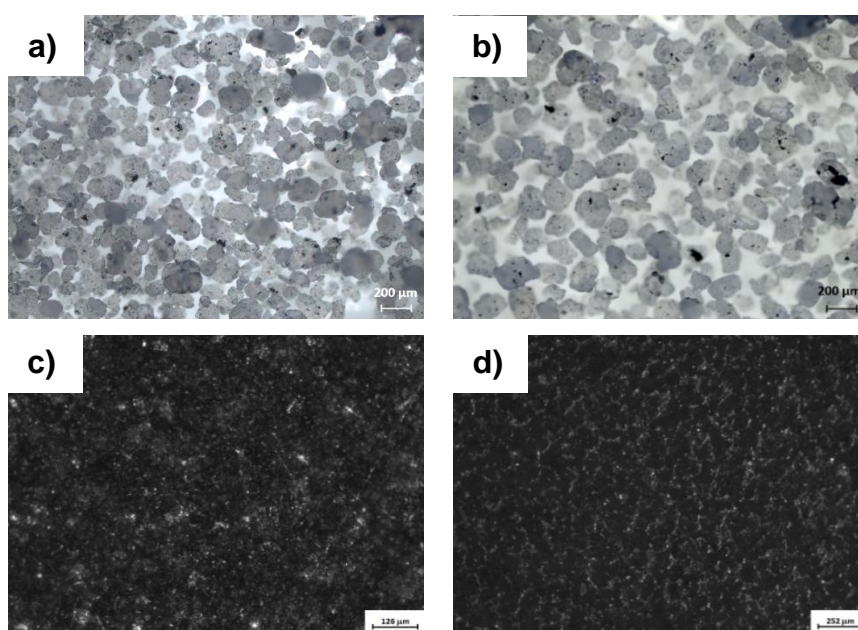


Figura 25 - Imagens de MO dos nanocompósitos com 0,25% m/m de rGO: em pó (a) Patente e (b) Forno Rotativo; conformado (c) Patente e (d) Forno Rotativo.

Fonte: Autora (2021).

A Figura 26 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura da

morfologia dos nanocompósitos contendo 0,25% m/m de rGO, nas quais é possível verificar a formação de estruturas complexas características do UHMWPE para Patente (Figura 26a,b) e Forno Rotativo (Figura 26c,d) (KURTZ, 2015). Nas imagens é possível observar a formação de lamelas para os nanocompósitos produzidos com as cargas das duas escalas (Figura 26a,c), indicando que as cadeias do UHMWPE tiveram mobilidade suficiente para se organizar de forma ordenada, formando regiões cristalinas lamelares. Entretanto, pode ser visto que as lamelas presentes na amostra Forno Rotativo são maiores e mais espaçadas que as observadas para a amostra Patente. Para o nanocompósito produzido em forno contínuo, observou-se também a presença de cadeias emaranhadas, indicativas da região amorfa, verificada através da formação de estruturas nodulares (Figura 26d). Nas imagens de MEV também podem ser observadas a presença de “fios” em meio as fases. Contudo, estes fios estão relacionados a superfície fraturada da amostra, e não se trata de fibrilas, estrutura molecular de ligação característica deste polímero, uma vez que estas estruturas não podem ser visualizadas através desta técnica.

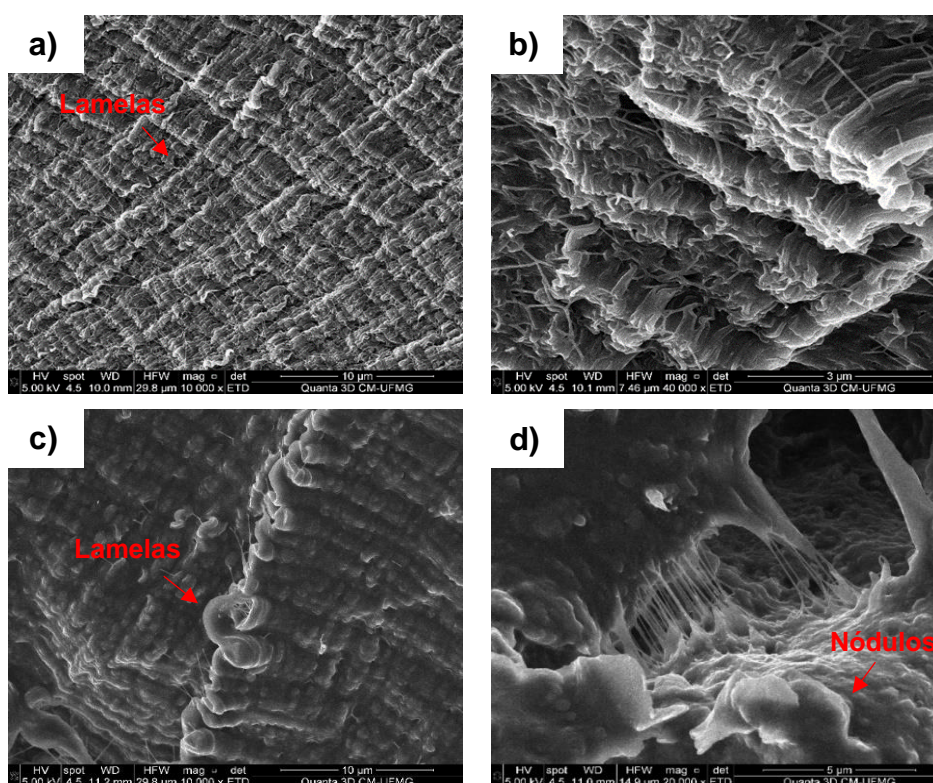


Figura 26 - Imagens de MEV para os nanocompósitos com 0,25% m/m de rGO mostrando as estruturas características (lamelares e nodulares): (a)(b) Patente; (c)(d) Forno Rotativo.
Fonte: Autora (2021).

As propriedades do material polimérico estão diretamente ligadas à sua

morfologia. Conseqüentemente, o grau de cristalinidade (X_c) é um fator importante que pode alterar significativamente o desempenho do nanocompósito (LU *et al.*, 1995). Na Tabela 12 são apresentados os valores de grau cristalinidade para cada material, calculados através da entalpia de fusão obtida nas curvas de DSC (Figura 27). Pode ser visto que no primeiro ciclo de aquecimento (Figura 27a) são verificados os efeitos do processo, enquanto no segundo ciclo de aquecimento (Figura 27b) são observados os efeitos da nanocarga, sendo verificado um grau de cristalinidade de 47% para ambos os nanocompósitos.

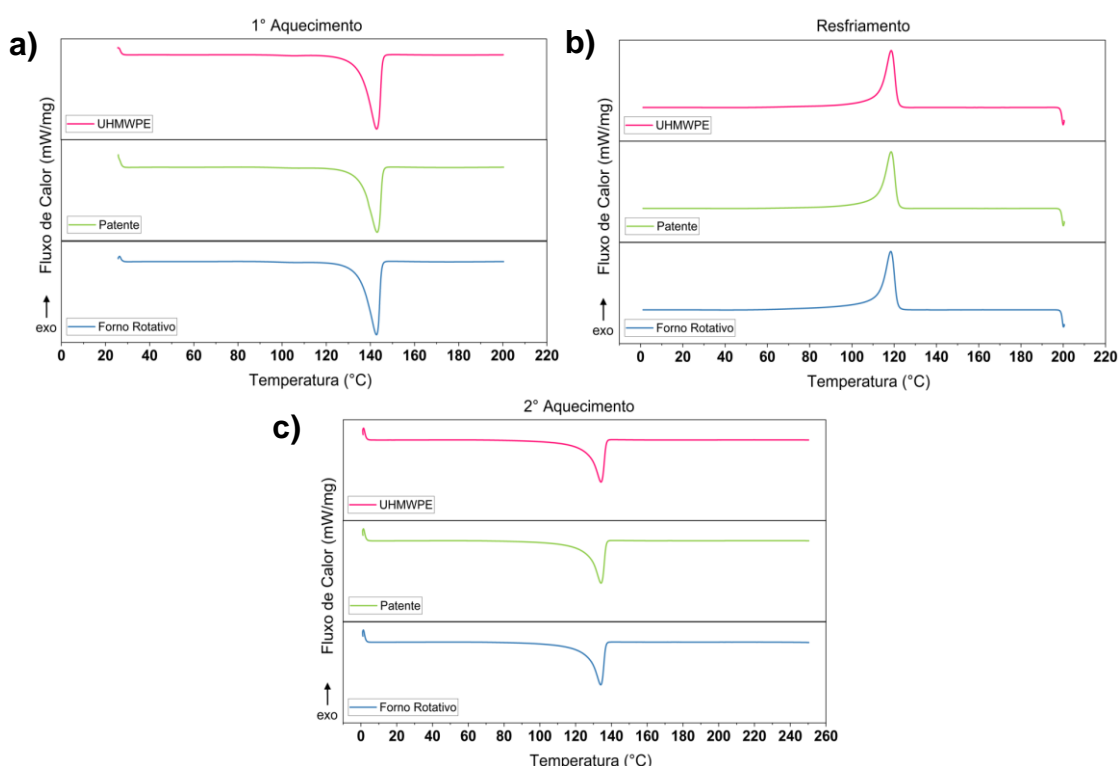


Figura 27 - Curvas de DSC para o UHMWPE puro e nanocompósitos 0,25% m/m de rGO Patente e Forno Rotativo: (a) primeira rampa de aquecimento; (b) rampa de resfriamento; (c) segunda rampa de aquecimento.

Fonte: Autora (2021).

Tabela 12 - Valores de cristalinidade dos nanocompósitos com 0,25% m/m de rGO.

Amostra	Xc (%)	
	1° ciclo de aquecimento	2° ciclo de aquecimento
Patente	47 ± 2	47 ± 1
Forno Rotativo	42 ± 3	47 ± 1

Fonte: Autora (2021).

A Figura 28a apresenta os valores da dureza Shore D para o polímero puro e

nanocompósitos 0,25% m/m (Patente e Forno Rotativo). Considerando a dispersão dos desvios, um aumento médio aproximado de 18% na dureza foi observado para os polímeros nanoaditivados. Além disto, o desempenho semelhante entre os nanocompósitos indica um resultado positivo quanto a carga reduzida e expandida em processo contínuo. Este aumento pode ser relacionado com a presença das nanocargas na matriz polimérica, dificultando a penetração do indentador. As propriedades de interesse para aplicação, resistência ao desgaste abrasivo e superfície hidrofóbica, foram estudadas e comparadas ao desempenho do UHMWPE puro e do nanocompósito fabricado com nanocarga produzida em escala laboratorial, conforme descrito na patente, para a validação da nanocarga produzida através de processo escalonado em forno rotativo.

A Figura 28b apresenta a perda de volume relativo após ensaio abrasivo em dois corpos. O nanocompósito com 0,25% em m/m de rGO do Forno Rotativo apresentou desempenho médio superior ao polímero puro em cerca de 32% e valor próximo ao verificado para o nanocompósito da Patente, demonstrando que a presença do rGO contribui positivamente para aumentar a resistência do desgaste abrasivo e a eficiência da nanocarga produzida em processo escalonado. O desempenho similar entre os nanocompósitos nas duas análises, considerando os desvios, corroboram ao mesmo grau de cristalinidade verificado para ambos (47%), uma vez a estrutura cristalina formada está diretamente ligada as propriedades do material.

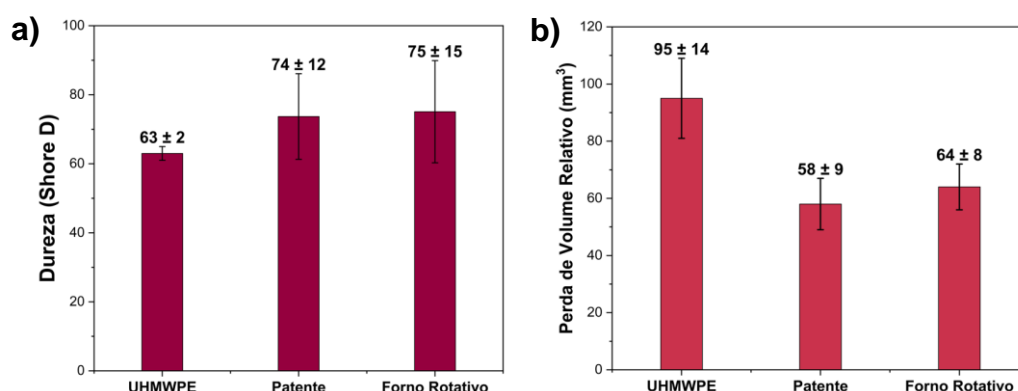


Figura 28 - (a) Dureza Shore D e (b) perda de volume relativo em ensaio de desgaste abrasivo em dois corpos do UHMWPE puro e dos nanocompósitos com 0,25% m/m rGO Patente e Forno Rotativo. Fonte: Autora (2021).

A Figura 29 apresenta imagens de microscopia óptica da superfície dos nanocompósitos da Patente (Figura 29a,b) e Forno Rotativo (Figura 29c,d), após o

ensaio de desgaste abrasivo em dois corpos. É possível observar em todas as imagens as trilhas de desgaste formadas por sulcos, nos quais houve remoção de material devido a exposição de partículas duras ou cortantes. Não foram verificados indícios de mudanças de mecanismo entre os nanocompósitos, demonstrando que o rGrO produzido em forno rotativo apresentou desempenho semelhante a carga utilizada na patente.

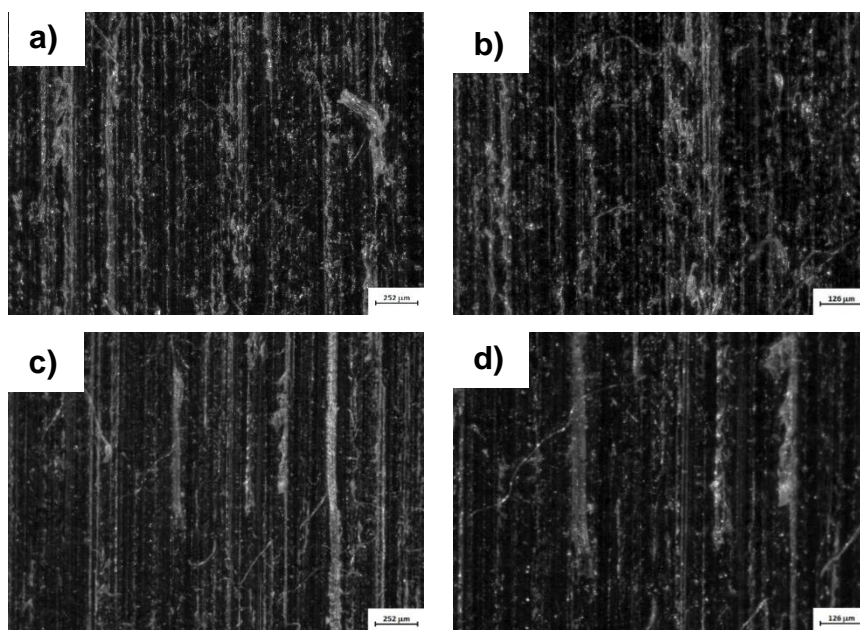


Figura 29 - Imagens de microscopia óptica das superfícies desgastadas do nanocompósito com 0,25% m/m rGO (a)(b) Patente e (c)(d) Forno Rotativo.

Fonte: Autora (2021).

Para investigar a molhabilidade da superfície, foram medidos os ângulos de contato que são apresentados na Figura 30a. Notou-se que a presença do rGO possibilitou que os nanocompósitos apresentassem uma superfície mais hidrofóbica que a do polímero puro. Para o Forno Rotativo o aumento médio verificado do ângulo de contato em relação ao UHMWPE não aditivado foi de aproximadamente 21%, e ainda, cerca de 8% maior ao nanocompósito Patente, considerando os desvios amostrais. A molhabilidade da superfície após o desgaste abrasivo em dois corpos também foi analisada, como pode ser visto na Figura 30b. Devido a mudança na topografia da amostra ocasionada pelo ensaio de pino sobre tambor, para a superfície desgastada dos nanocompósitos foram verificados valores superiores a 120°.

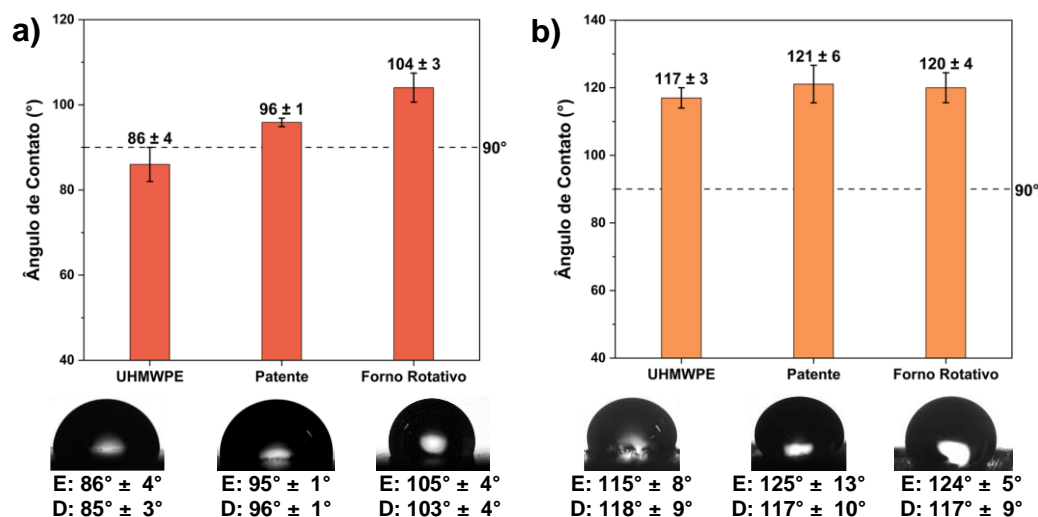


Figura 30 - Ângulo de contato médio das superfícies do UHMWPE puro e dos nanocompósitos Patente e Forno Rotativo com 0,25% m/m rGO (a) antes e (b) após o desgaste abrasivo. Fonte: Autora (2021).

Após os ensaios realizados, é possível afirmar que o nanocompósito contendo 0,25% m/m do rGO produzido com a nanocarga reduzida em forno rotativo apresentou características morfológicas e desempenho nas propriedades de interesse investigadas com valores médios próximos aos resultados verificados na patente para o nanocompósito com a mesma concentração de nanocarga. Em relação ao polímero puro, foi possível verificar a influência da nanocarga no aumento da dureza do nanocompósito, trazendo ganhos em relação a resistência a abrasão. O caráter hidrofóbico do rGO também ocasiona a melhora em relação a antiaderência com o aumento do ângulo de contato, comparado ao UHMWPE. Sendo assim, validou-se que o rGrO termicamente reduzido em processo escalonado em forno rotativo possui todas as características necessárias para o prosseguimento do trabalho.

5.1.2. Mapeamento do processo de escalonamento da esfoliação e qualidade da nanocarga

Após a validação do rGrO, foi mapeado o processo de aumento de escala da etapa de esfoliação para avaliação da qualidade da nanocarga a ser incorporada ao nanocompósito. Processos escalonados exigem suspensões com maiores concentrações e devido a tendência de aglomeração das cargas, este torna-se um ponto crítico do processo. Na etapa anterior de validação, a carga utilizada foi esfoliada mecanicamente em uma suspensão com concentração de 0,5 g.L⁻¹ em

etanol. Entretanto, este valor se torna inviável para produções em larga escala, sendo necessário o aumento da concentração em uma ordem de grandeza.

Para o mapeamento foram escolhidas as concentrações de 5 g.L⁻¹, 7,5 g.L⁻¹ e 10 g.L⁻¹ e preparadas suspensões de 100 mL em álcool etílico. Diferentes rotas de esfoliação foram avaliadas. A primeira rota envolve a esfoliação em banho ultrassônico com misturador mecânico simultâneo durante duas horas. A fim de avaliar o aspecto da dispersão, alíquotas foram coletadas e analisadas por microscopia óptica, como por ser visto na Figura 31. Para a suspensão de 5 g.L⁻¹ (Figura 31a) é observada uma menor incidência de cargas maiores que para as suspensões 7,5 g.L⁻¹ (Figura 31b) e 10 g.L⁻¹ (Figura 31c). Entretanto, cargas com cerca de 50 µm ainda são observadas. Este é um indicativo que a rota utilizada não é suficiente para esfoliar altas concentrações. Como estratégia para aprimorar o processo de esfoliação, uma etapa de pré-esfoliação foi adicionada.

Para determinação do processo de pré-esfoliação em alto cisalhamento (HS), foram investigados os tempos de 15, 30 e 45 min com velocidade de rotação de 4500 rpm. Alíquotas das suspensões foram coletadas após a esfoliação em banho ultrassônico com agitação simultânea por 2 horas. As suspensões de 5 g.L⁻¹ (Figura 31d), 7,5 g.L⁻¹ (Figura 31e) e 10 g.L⁻¹ (Figura 31f) foram pré-esfoliadas durante 15 minutos em alto cisalhamento. Foi observada uma diminuição do tamanho das cargas em relação ao processo convencional, sem pré-esfoliação. Contudo, cargas micrométricas ainda são verificadas, especialmente em maiores concentrações. Em razão disto, optou-se por não dar continuidade aos testes com a suspensão de concentração 10 g.L⁻¹.

As suspensões de 5 g.L⁻¹ (Figura 31g), 7,5 g.L⁻¹ (Figura 31h) foram pré-esfoliadas durante 30 minutos em alto cisalhamento. Foi possível verificar que ao aumentar o tempo de cisalhamento, o tamanho da carga foi reduzido significativamente. Além da redução do tamanho das cargas com o aumento do tempo de cisalhamento, se o tempo é prolongado até 45 minutos, as cargas assumem a forma de “agulhas” para as concentrações de 5 g.L⁻¹ (Figura 31i) e 7,5 g.L⁻¹ (Figura 31j). Essa mudança de aspecto, pode indicar a danificação da estrutura do material de carbono.

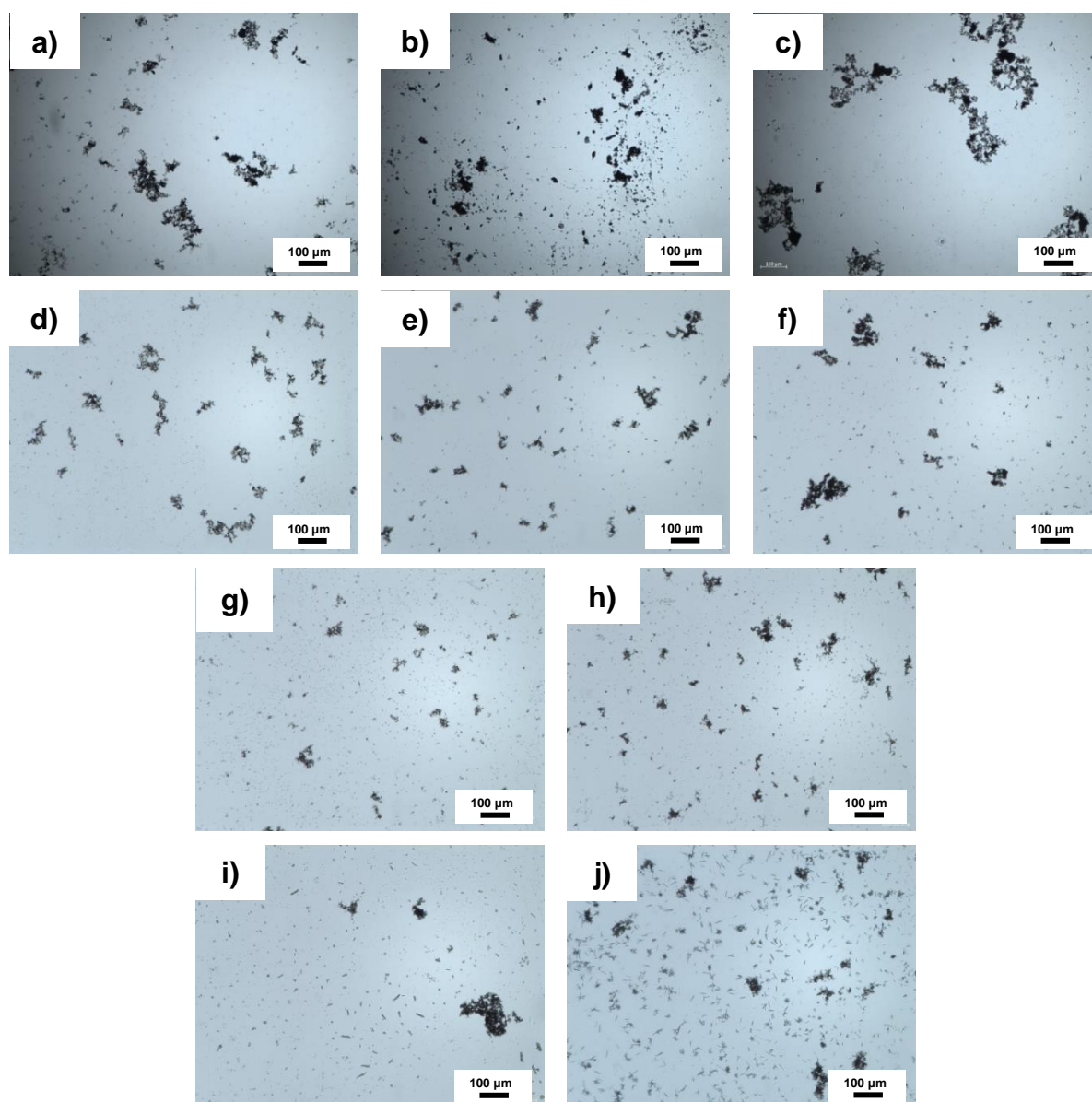


Figura 31 - Imagens de microscopia óptica das suspensões rGO-etanol: (a) (b) (c) esfoliadas em banho ultrassônico com agitação simultânea para (a) 5 g.L⁻¹, (b) 7,5 g.L⁻¹ e (c) 10 g.L⁻¹; (d) (e) (f) pré-esfoliadas em alto cisalhamento por 15 minutos, seguida por esfoliação em banho ultrassônico com agitação simultânea para (d) 5 g.L⁻¹, (e) 7,5 g.L⁻¹ e (f) 10 g.L⁻¹; (g) (h) pré-esfoliadas em alto cisalhamento por 30 minutos, seguida por esfoliação em banho ultrassônico com agitação simultânea para (g) 5 g.L⁻¹, (h) 7,5 g.L⁻¹; (i) (j) pré-esfoliadas em alto cisalhamento por 45 minutos, seguida por esfoliação em banho ultrassônico com agitação simultânea para (i) 5 g.L⁻¹, (j) 7,5 g.L⁻¹.
Fonte: Autora (2021).

A partir das imagens de microscopia óptica das diferentes rotas de esfoliação testadas, foram estimadas a distribuição das áreas das cargas, como pode ser visto no histograma na Figura 32. A condição que apresenta uma distribuição com as menores áreas entre 0,1 e 100 µm², desconsiderando a pré-esfoliação de 45 minutos, dado ao que foi explicado anteriormente quanto a mudança da forma da partícula, foi verificada para a suspensão de concentração 5 g.L⁻¹, com pré-esfoliação em alto

cisalhamento por 30 minutos à 4500 rpm, seguido por esfoliação em banho de ultrassom com mistura mecânica simultânea de 300 rpm durante 2 horas à 60°C (Susp. 5 g.L⁻¹ – 30HS).

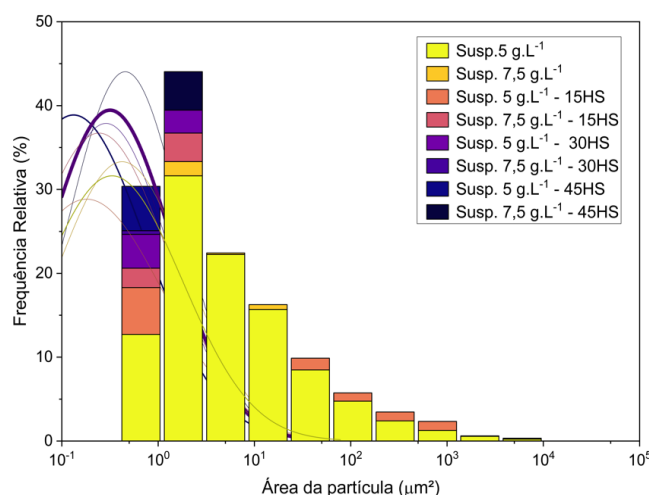


Figura 32 - Histograma de distribuição da área média das partículas nas suspensões para as diferentes rotas de esfoliação investigadas.

Fonte: Autora (2021).

A Tabela 13 apresenta os dados que justificam a escolha da suspensão com concentração de 5 g.L⁻¹ – 30HS, baseada na frequência relativa de partículas com áreas menores que 100 μm², sendo cerca de 95% para essa suspensão, onde aproximadamente 90% das partículas apresentam tamanho inferior a 20 μm².

Tabela 13 - Frequência relativa para diferentes tamanhos de área de partículas das diferentes rotas de esfoliação analisadas.

Amostra	Área da partícula (μm ²)						< 100 μm ²
	0,1 - 20	20 - 60	60 - 100	100 - 250	250 - 5000	> 5000	
Susp. 5 g.L ⁻¹	80,08%	10,31%	2,78%	3,43%	3,25%	0,13%	93,17
Susp. 7,5 g.L ⁻¹	82,34%	10,15%	2,43%	2,85%	2,17%	0,06%	94,92
Susp. 5 g.L ⁻¹ - 15HS	75,51%	11,86%	3,78%	4,07%	4,74%	0,03%	93,79
Susp. 7,5 g.L ⁻¹ - 15 HS	84,68%	8,02%	1,95%	2,52%	2,75%	0,08%	91,15
Susp. 5 g.L ⁻¹ - 30 HS	89,14%	6,06%	1,47%	1,71%	1,62%	0,00%	94,65
Susp. 7,5 g.L ⁻¹ - 30 HS	90,42%	4,55%	1,25%	1,48%	2,29%	0,02%	93,57
Susp. 5 g.L ⁻¹ - 45HS	88,1%	5,29%	1,84%	2,09%	2,48%	0,2%	96,67
Susp. 7,5 g.L ⁻¹ - 45 HS	92,16%	4,65%	1,00%	0,99%	1,16%	0,05%	96,22

Fonte: Autora (2021).

Para avaliar a influência dos parâmetros de esfoliação investigados na estrutura das nanocargas, foram realizadas as análises de espectroscopia Raman apresentadas na Figura 33. Os espectros indicaram o perfil característico do grafeno com a presença das bandas D e G para as três concentrações, indicando que não houve danificação da estrutura cristalina mesmo com o uso do HS. Não foram observadas diferenças marcantes entre os espectros. No entanto, para o espectro da suspensão de 5 g.L^{-1} com pré-esfoliação em alto cisalhamento de 30 minutos (Susp. 5 g.L^{-1} – 30HS), foi verificado o menor índice de I_D/I_G de 0,90.

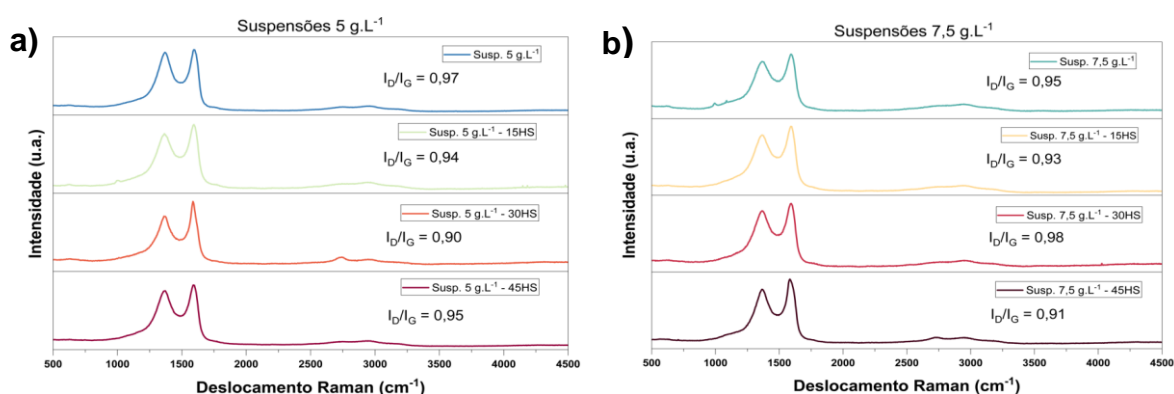


Figura 33 - Espectro Raman para as nanocargas esfoliadas através das diferentes rotas de esfoliação investigadas para (a) 5 g.L^{-1} e (b) $7,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Fonte: Autora (2021).

Finalizado a otimização do processo de esfoliação, foi possível concluir que a rota que apresentou os resultados mais promissores foi a pré-esfoliação em alto cisalhamento por 30 minutos à 4500 rpm, seguido por esfoliação em banho de ultrassom com mistura mecânica simultânea de 300 rpm durante 2 horas à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, para a definição da concentração da suspensão, se fez necessário uma avaliação mais detalhada quanto ao comportamento da nanocarga na suspensão.

Sendo assim, para o estudo da melhor concentração, foi utilizada a técnica de microscopia por força atômica (AFM). A Figura 34 apresenta imagens de AFM e dimensões de espessura em escala nanométrica por análise da topografia e área lateral em escala micrométrica do rGO das suspensões de 5 g.L^{-1} (Figura 34**Erro! Fonte de referência não encontrada**.a,b) e $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ (Figura 34**Erro! Fonte de referência não encontrada**.c,d), obtido através do método de esfoliação definido. A distribuição da área média das nanocargas para as duas concentrações também foi estimada a partir das imagens de AFM, como é apresentado na Figura 34e,f. A concentração de 5 g.L^{-1} apresentou cargas com menor espessura (Figura 34b) e a

maior frequência relativa de área média entre 0,4 e 0,6 μm^2 (39%), como é observado na Figura 34e. Para as nanocargas obtidas a partir da concentração de 7,5 g.L^{-1} , foi verificada uma espessura em torno de 250 nm (Figura 34d). e a maior frequência relativa da área está na faixa entre 1 e 2 μm^2 (33%) (Figura 34f). A menor espessura obtida motivou a opção pela concentração de óxido de grafeno de 5 g.L^{-1} para a continuidade do trabalho.

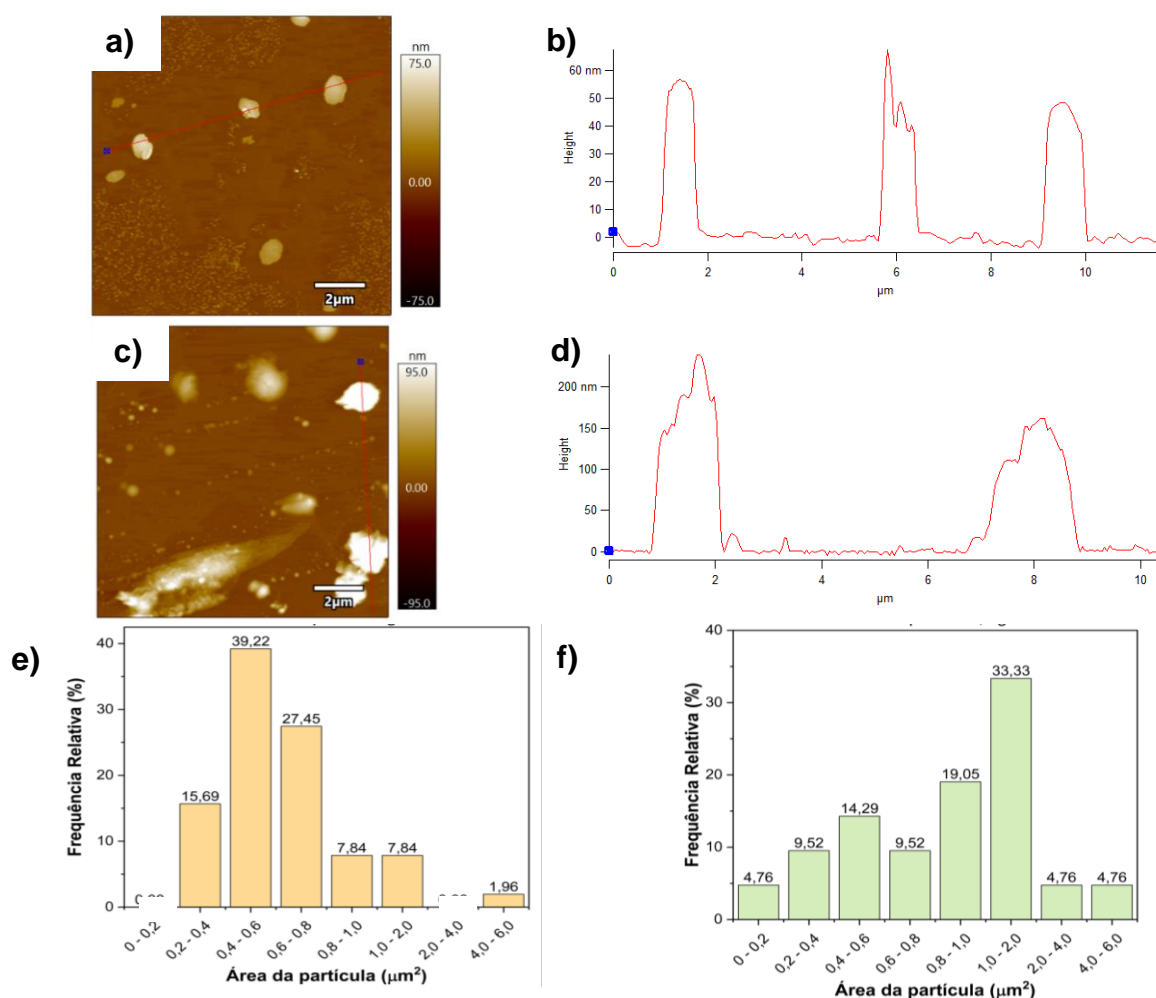


Figura 34 - Imagens de AFM e análise da topografia do rGO para duas concentrações de suspensão em uma mesma condição de rota de esfoliação para (a)(b) 5 g.L^{-1} e (c)(d) 7,5 g.L^{-1} ; histogramas de distribuição da área média das partículas nas suspensões de (e) 5 g.L^{-1} e (f) 7,5 g.L^{-1} , a partir das imagens de AFM.

Fonte: Autora (2021).

Através do conjunto de análises realizado foi possível definir que a melhor opção de condições e parâmetros para o avanço do projeto é a suspensão com concentração de 5 g.L^{-1} com pré-esfoliação em alto cisalhamento por 30 minutos a 4500 rpm e esfoliação em banho de ultrassom com mistura mecânica (300 rpm)

simultânea durante 2 horas. Uma vez definidos os parâmetros e as condições de esfoliação, foi avaliada a influência do volume da suspensão nas características das nanocargas. A Figura 35 apresenta as imagens de microscopia óptica e o histograma para cargas submetidas a rota de esfoliação para volumes de 1200 mL e 2400 mL. Através das imagens de MO (Figura 35a,b) é possível observar que cargas com menores tamanhos são predominantes para ambos os volumes investigados. Além disso, o histograma gerado em função do tamanho da área da partícula (Figura 35c) confirma o predomínio de partículas com áreas menores que $10 \mu\text{m}^2$, principalmente para as amostras obtidas no volume de 2400 mL. Para ambos os volumes, 95% das partículas apresentam áreas menores que $100 \mu\text{m}^2$, sendo esse um indicativo positivo da reprodutibilidade do processo. Assim, pode-se afirmar que o volume não é um parâmetro crítico que pode influenciar na dispersão da nanocarga para as condições adotadas.

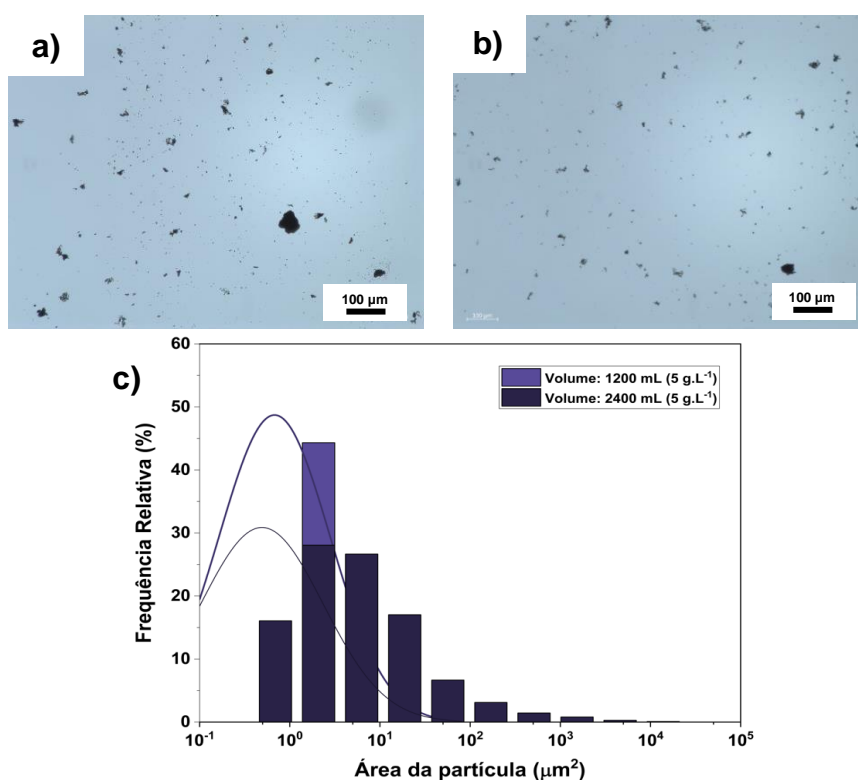


Figura 35 - Análise do tamanho da nanocarga submetida à pré-esfoliação em alto cisalhamento por 30 minutos, seguida por esfoliação em banho ultrassônico com agitação simultânea por 2 horas: (a) imagem de MO para as amostras obtidas em volume de 1200 mL; (b) imagem de MO para as amostras obtidas em volume de 2400 mL; (c) histograma de distribuição de área média para nanocarga esfoliada em suspensão 5 g.L^{-1} para volumes de 1200 mL e 2400 mL.

Fonte: Autora (2021).

Os espectros Raman para as amostras com volumes diferentes investigadas

são mostrados na Figura 36. Para ambos os volumes foi verificado um perfil típico das nanocargas de grafeno e valores de razão entre as bandas D e G próximos ao encontrado para a suspensão de 100 mL.

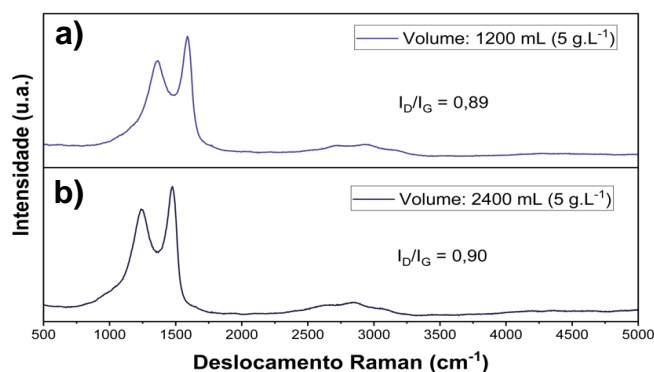


Figura 36 - Espectro Raman para as nanocargas esfoliadas através da rota de esfoliação definida das suspensões com concentração de 5 g.L^{-1} com volume de (a) 1200 mL e (b) 2400 mL. Fonte: Autora (2021).

De acordo com as técnicas de caracterização aplicadas para investigação da influência do volume, não foram observados impactos significativos em relação aos volumes de suspensão testados. Além disto, os resultados indicam que a rota de esfoliação é eficiente para produção em alta escala, mantendo a qualidade e estrutura do material gráfico.

5.1.3. Definição da concentração do *masterbatch*

Após a etapa de definição dos parâmetros e condições de esfoliação para obtenção do rGO, iniciou-se o processo de definição da concentração do *masterbatch* (MB). As concentrações de MB comercializados estão na faixa de 1 a 35% em massa de nanoaditivo. De forma geral, a probabilidade da formação de aglomerados aumenta com o aumento da concentração. Devido às limitações de dispersão da processabilidade da matriz de UHMWPE e as tendências de aglomeração da nanocarga, foram avaliados *masterbatches* nas concentrações de 3% m/m (MB3%) e 6% m/m (MB6%) de rGO. O pó polimérico foi adicionado à suspensão após as etapas da rota de esfoliação, na qual permaneceu em banho de ultrassom e mistura mecânica durante 1 hora. O solvente foi removido em estufa e o material foi homogeneizado em moinho de bolas, além disso, nessa etapa do processo as nanocargas que ainda

apresentam maiores tamanhos podem ser esfoliadas.

A Figura 37 apresenta imagens de microscopia óptica para os *masterbatches* 3% (Figura 37a,b) e 6% (Figura 37c, d) em pó. As amostras foram coletadas após a homogeneização em moinho de bolas. Pode ser visto que a superfície do particulado polimérico é completamente recoberta com o rGO e podem ser observadas algumas cargas soltas.

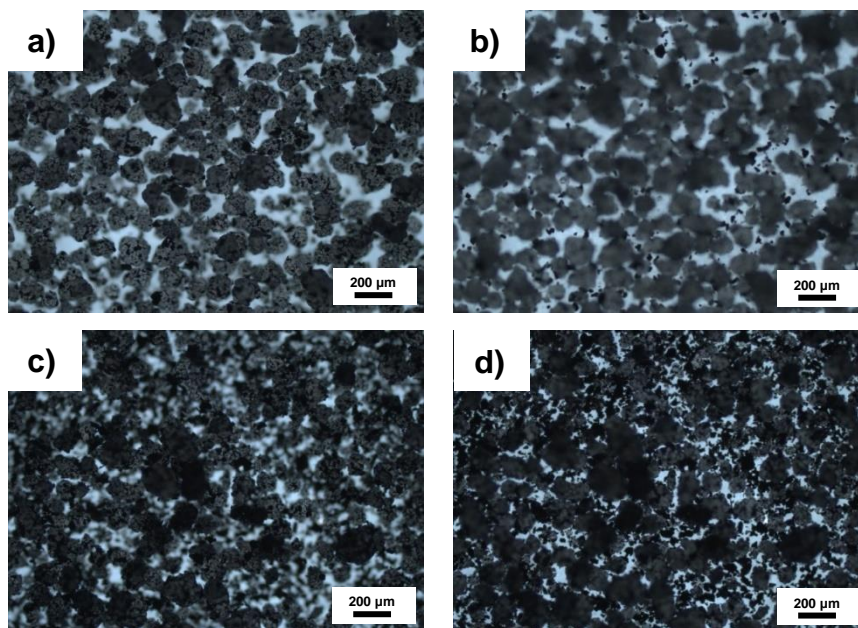


Figura 37 - Imagens de microscopia óptica do *masterbatch* em pó (a)(b) MB3% e (c)(d)MB6%.
Fonte: Autora (2021).

Para definir qual a melhor concentração do *masterbatch*, os materiais concentrados 3% m/m (MB3%) e 6% m/m (MB6%) foram diluídos no polímero puro. A diluição foi realizada para uma concentração de 0,25% m/m de rGO no UHMWPE, utilizando tempos de mistura de 30 e 60 minutos em um moinho de bolas. Para verificar o aspecto dos nanocompósitos após a diluição, foram feitas imagens de microscopia óptica do UHMWPE puro e dos nanocompósitos diluídos, que são mostradas na Figura 38. Para o MB3% (Figura 38b, c), para os dois tempos de mistura (D-MB3%-0,25%/30 e D-MB3%-0,25%/60), podem ser observados particulados poliméricos mais escuros bem distribuídos referentes ao MB (setas vermelhas). Também são visualizados particulados recobertos com carga (setas amarelas). Para o MB6% (Figura 38d,e), a presença das partículas do MB é observada de forma mais localizada e menos distribuída, especialmente para o D-MB6%-0,25%/30 (Figura 38d).

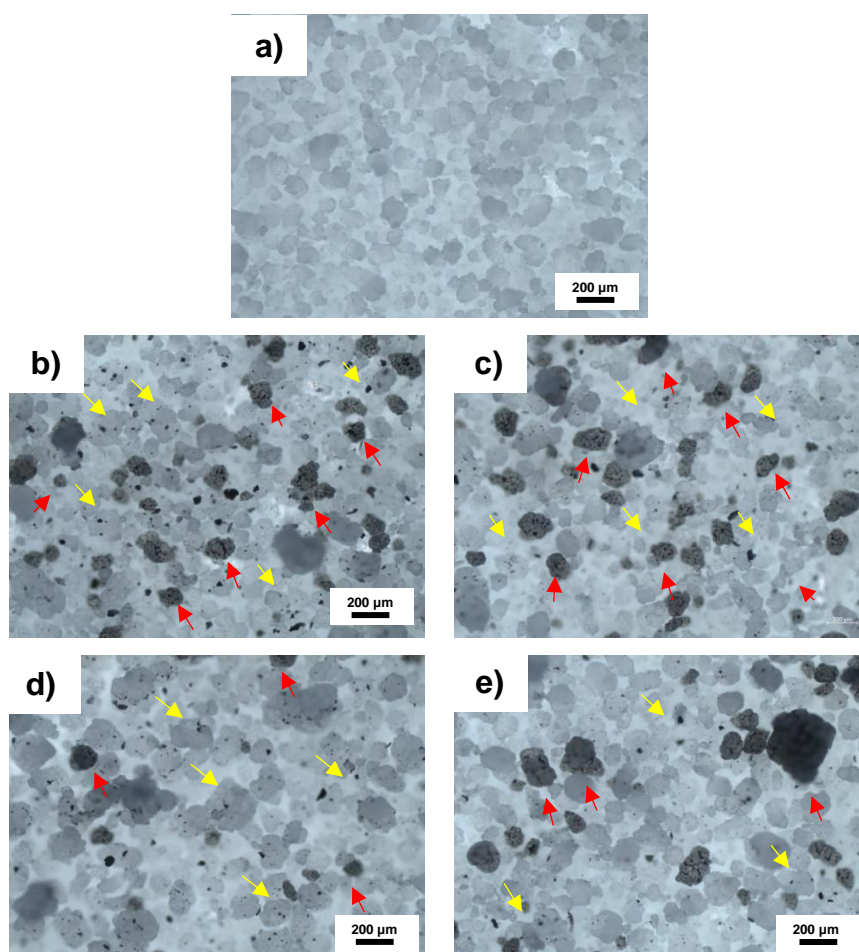


Figura 38 - Imagens de Microscopia Óptica dos nanocompósitos 0,25% m/m rGO oriundos da diluição dos *masterbatches*: (a) UHMWPE, (b) D-MB3%-0,25%/30, (c) D-MB3%-0,25%/60, (d) D-MB6%-0,25%/30 e (e) D-MB6%-0,25%/60. Setas vermelhas indicam particulados poliméricos mais escuros bem distribuídos referentes ao MB e setas amarelas indicam particulados recobertos com carga.

Fonte: Autora (2021).

Os valores de entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade e temperatura de fusão (T_f) dos nanocompósitos provenientes da diluição dos MB3% e MB6% em 30 e 60 minutos são apresentadas na Tabela 14. Para os nanocompósitos D-MB3%-0,25%/30 e D-MB3%-0,25%/60 o grau de cristalinidade calculado a partir de ΔH_f , apresentou valores próximos entre os materiais, sendo que para o MB3% foi verificado o mesmo X_c obtido para o nanocompósito 0,25% rGO produzido para a validação da nanocarga (47%). No entanto, para os D-MB6%-0,25%/30 e D-MB6%-0,25%/60, desconsiderando os desvios, foram observados valores absolutos de grau de cristalinidade pouco menores, o que pode ser um indicativo da heterogeneidade da diluição do MB6%. Quanto a temperatura de fusão, não foram observadas mudanças entre as amostras analisadas.

Tabela 14 - Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão dos nanocompósitos com 0,25% m/m de rGO, oriundos da diluição dos *masterbatches* MB3% e MB6%.

Amostra	1° ciclo de aquecimento		
	ΔH_{f1} (J/g)	Xc_1 (%)	T_{f1} (°C)
D-MB3%-0,25%/30	135 ± 1	46 ± 1	136 ± 1
D-MB3%-0,25%/60	134 ± 1	46 ± 1	134 ± 1
D-MB6%-0,25%/30	126 ± 1	42 ± 1	134 ± 1
D-MB6%-0,25%/60	115 ± 3	39 ± 1	135 ± 2

Amostra	2° ciclo de aquecimento		
	ΔH_{f2} (J.g ⁻¹)	Xc_2 (%)	T_{f2} (°C)
D-MB3%-0,25%/30	138 ± 1	47 ± 2	135 ± 1
D-MB3%-0,25%/60	138 ± 1	47 ± 1	134 ± 1
D-MB6%-0,25%/30	135 ± 2	45 ± 1	134 ± 1
D-MB6%-0,25%/60	131 ± 3	44 ± 1	134 ± 1

Fonte: Autora (2021).

A Figura 39 apresenta as imagens de MEV para os nanocompósitos 0,25% m/m produzidos com a diluição dos *masterbatches* MB3% e MB6% com diferentes tempos de diluição. Para todos os nanocompósitos, foram observadas a formação das estruturas lamelares e nodulares, características do UHMWPE. Para ambos os nanocompósitos provenientes dos MB3%, D-MB3%-0,25%/30 (Figura 39a,b) e D-MB3%-0,25%/60 (Figura 39c,d), foram observadas morfologias semelhantes, sendo um indicativo que o tempo de mistura não apresentou influência negativa sobre a formação das estruturas. Além disso, o tipo de estrutura lamelar formada é similar à observada para o nanocompósito 0,25% m/m Forno Rotativo, como observado na validação da nanocarga. Esse resultado, associado ao aspecto homogêneo da dispersão e o grau de cristalinidade, indicam que a diluição do MB3% é eficiente e independente do tempo de mistura. Contudo, para os nanocompósitos preparados através da diluição do MB6%, D-MB6%-0,25%/30 (Figura 39e,f) e D-MB6%-0,25%/60 (Figura 39g,h), apesar de apresentarem as estruturas características, é observada uma redução no tamanho e espaçamento das lamelas.

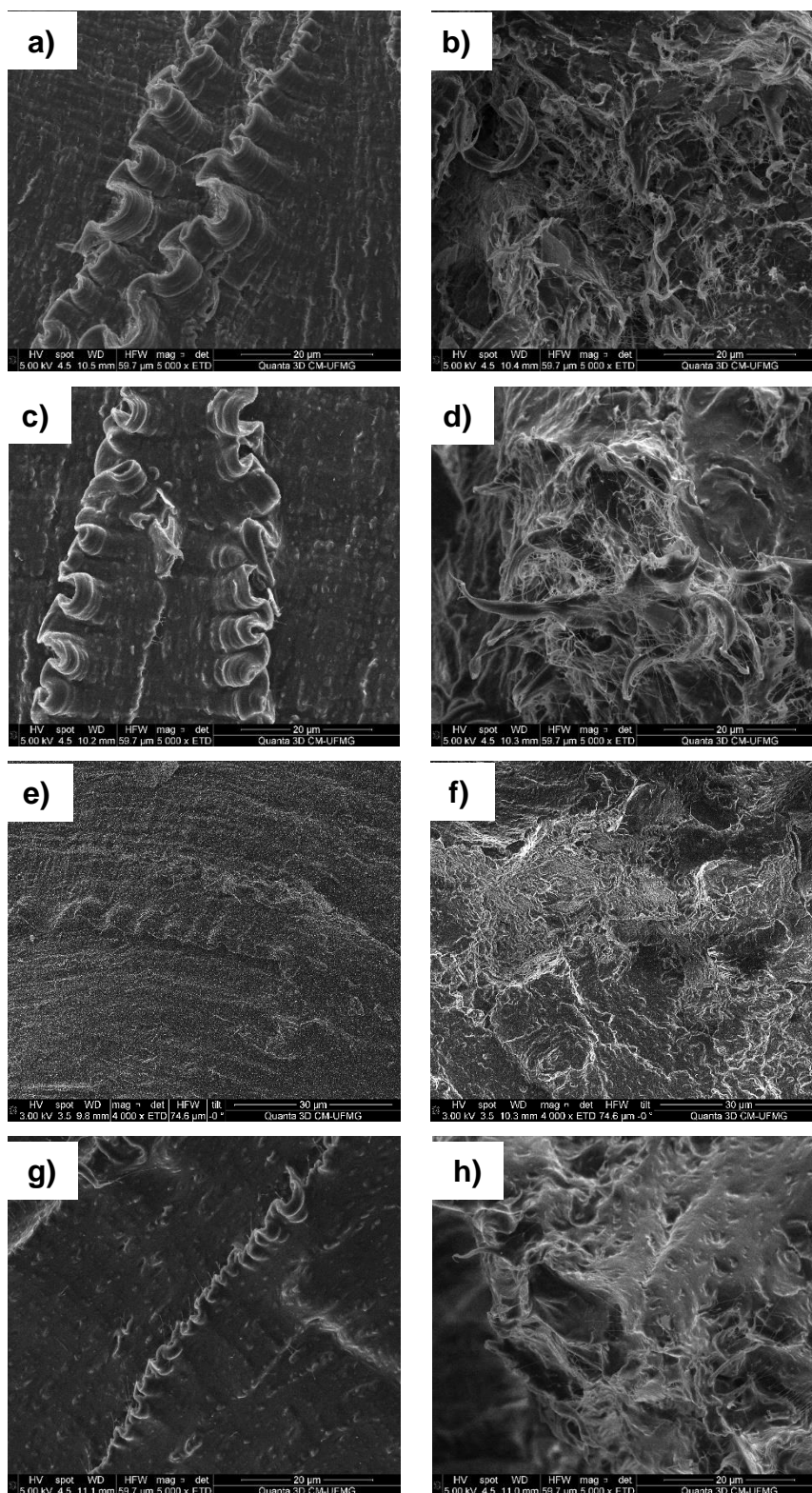


Figura 39 - Imagens de MEV dos nanocompósitos 0,25% m/m de rGO oriundos da diluição do *masterbatches*: (a)(b) D-MB3%-0,25%/30; (c)(d) D-MB3%-0,25%/60; (e)(f) D-MB6%-0,25%/30; (g)(h) D-MB6%-0,25%/60.

Fonte: Autora (2021).

Assim como realizado para a validação da nanocarga, para a definição da concentração e tempo de mistura para diluição dos *masterbatches* também foram

investigadas as propriedades de interesse da aplicação do material. A Figura 40a apresenta a média de 30 medidas de Dureza Shore D. Considerando os desvios de todas as amostras analisadas, os resultados foram similares entre si. Além disto, os valores médios de dureza foram cerca de 13% maiores que o encontrado na validação da nanocarga (75 ± 15), e cerca de 32% superiores a dureza do polímero puro (63 ± 2).

A perda de volume relativo dos nanocompósitos no ensaio de desgaste abrasivo em dois corpos é mostrada na Figura 40b. Levando em conta os desvios dos valores, os resultados de resistência do desgaste abrasivo encontrados para os *masterbatches* diluídos são bastante próximos entre si e ao verificado para o nanocompósito na validação Forno Rotativo ($64 \pm 8 \text{ mm}^2$), com exceção do D-MB6%-0,25%/60. Desta forma, os nanocompósitos produzidos em ambos os tempos para o MB3% e o D-MB6%-0,25%/30, também mantiveram o desempenho positivo obtido na validação, com cerca de 36% de aumento da resistência à abrasão em relação ao UHMWPE puro ($95 \pm 14 \text{ mm}^3$).

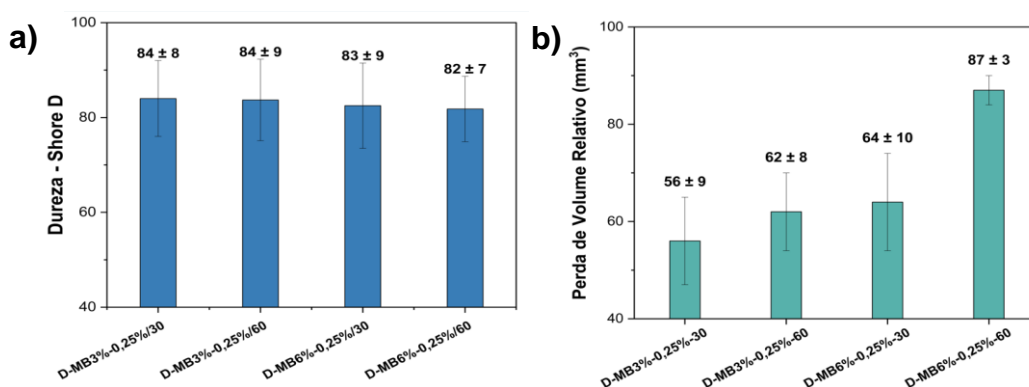


Figura 40 - Valores médios de (a) Dureza Shore D e (b) perda de volume relativo em ensaio de desgaste abrasivo em dois corpos dos nanocompósitos 0,25% m/m de rGO oriundos da diluição dos *masterbatches* MB3% e MB6%.

Fonte: Autora (2021).

A molhabilidade da superfície antes e após o ensaio de desgaste em dois corpos também foi avaliada e é mostrada na Figura 41. Os ângulos de contato da superfície dos nanocompósitos antes do desgaste (Figura 41a), assim como observado para o ensaio de dureza, apresentaram similaridade entre os materiais e ao nanocompósito da validação da nanocarga ($104 \pm 3^\circ$). Todas as amostras analisadas exibem valores de ângulos de contato superiores a 100° , indicando a predominância do caráter hidrofóbico da superfície, sendo ainda cerca de 24% maior

ao UHMWPE puro ($86 \pm 4^\circ$). Para as medidas de ângulo de contato após o desgaste foi observado um aumento significativo da hidrofobicidade da superfície, especialmente para os nanocompósitos oriundos do MB3%, que apresentaram valores superiores a 130° . Para os nanocompósitos oriundos da diluição do MB6% esses valores foram um pouco menores, todavia, próximos ao verificado na etapa de validação da nanocarga ($120 \pm 5^\circ$).

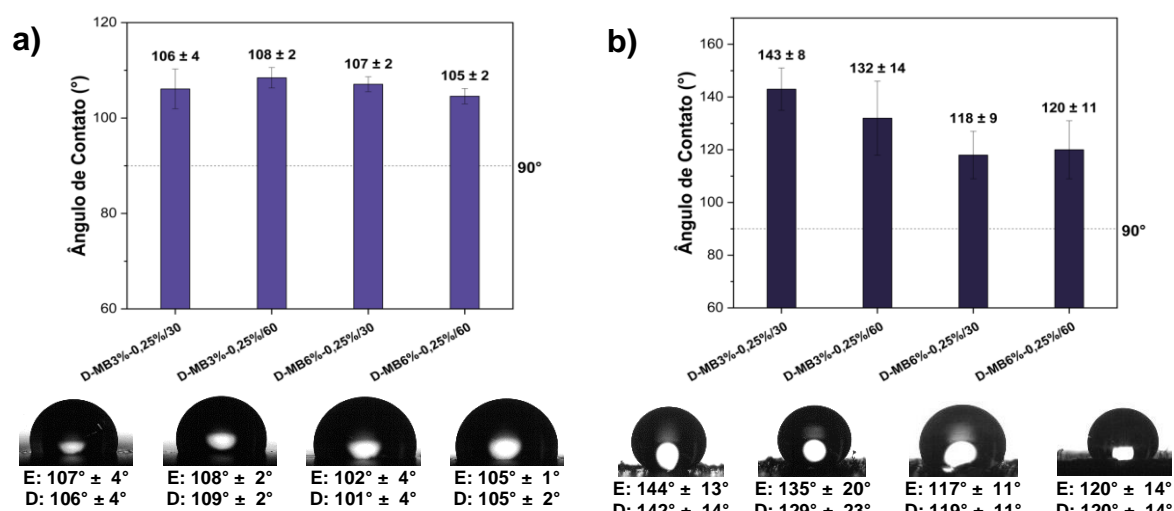


Figura 41 - Ângulo de contato médio das superfícies dos nanocompósitos 0,25% m/m de rGO oriundos da diluição dos *masterbatches* MB3% e MB6% (a) antes e (b) após o desgaste abrasivo. Fonte: Autora (2021).

Após o mapeamento para definição da concentração do *masterbatch* e tempo de mistura para diluição, as análises realizadas indicaram que o nanocompósito D-MB3%-0,25%/30 apresentou resultados adequados e compatíveis com as validações anteriores. Desta forma, a concentração escolhida para continuidade do trabalho foi MB3% m/m de rGO para obtenção de um nanocompósito de 0,25% m/m rGO após mistura de 30 minutos em moinho de bolas com o polímero puro.

5.1.4. Avaliação da reprodutibilidade da nanocarga e parâmetros de processo

Inicialmente, foi avaliada a eficiência e reprodutibilidade da produção em escala aumentada da nanocarga. Para a execução das etapas preliminares, foram produzidos ~50 g de carga. Devido à alta demanda de material requerido para a aditivação da matriz polimérica para escala piloto, uma segunda produção em escala aumentada foi realizada obtendo ~500 g de rGrO. As duas produções foram realizadas

através da repetição de bateladas e foram comparadas quanto a reprodutibilidade e qualidade da carga produzida.

A fim de se obter maior uniformidade e observar a distribuição de tamanho da nanocarga, foi realizada a separação granulométrica via peneiramento à seco. As massas retidas em diferentes faixas granulométricas são apresentadas no gráfico abaixo (Figura 42). Apesar de mantida a faixa de maior incidência da carga entre 600 e 300 μm , foi possível observar certo deslocamento na distribuição granulométrica entre as duas produções. Para 50 g cerca de 78% da carga apresentou granulometria maior que 300 μm . Para 500 g por sua vez, mostrou uma redução de cargas maiores que 600 μm e um aumento na quantidade de cargas menores que 90 μm . Uma vez que cargas menores são desejadas por facilitarem a esfoliação e conseqüentemente elevar a dispersão na matriz polimérica para a produção do nanocompósito, esses resultados são positivos. Desta forma, os resultados indicam que o escalonamento da produção da nanocarga em uma ordem de grandeza, além de apresentar a mesma tendência de tamanho para a maioria das partículas (entre 600 e 300 μm), propiciou maior incidência de cargas menores.

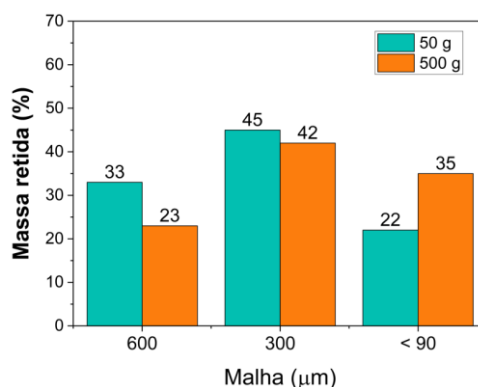


Figura 42 - Distribuição granulométrica do rGrO obtidos nas produções de 50 g e 500 g de carga. Fonte: Autora (2022).

Uma vez definido o uso de cargas com tamanhos menores que 600 μm , o rendimento final das produções é apresentado na Figura 43. Como pode ser observado, a produção de 500 g apresentou um rendimento de 77%, superior em cerca de 14% ao se comparar com a produção de 50 g. É importante dizer que, no que se trata de produções de larga escala, ganhos de rendimento podem gerar valores expressivos em termos de quantidade e conseqüentemente, de rentabilidade. Em função disto, é possível afirmar que o escalonamento não apenas se mostrou

reprodutivo, como também apresentou ganhos em relação ao rendimento e tamanho da carga na produção de maior quantidade de rGrO.

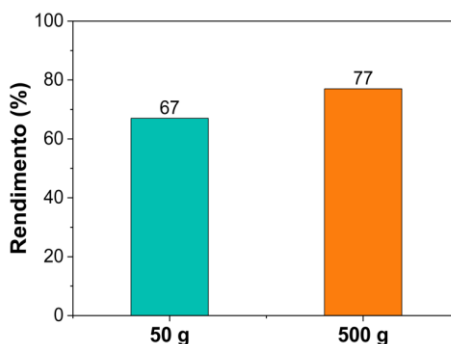


Figura 43 - Rendimento do rGrO com granulometria inferior a 600 μm , obtido nas produções de 50 g e 500 g de carga.

Fonte: Autora (2022).

Após a separação granulométrica as características da carga produzida foram então avaliadas. As curvas de perda de massa em função da temperatura do óxido de grafite reduzido produzidos nas duas ocasiões, e suas derivadas são apresentadas na Figura 44a. Apesar do deslocamento no pico máximo de queima de 447 para 465 $^{\circ}\text{C}$, as cargas produzidas nas duas ocasiões apresentaram perfis de curva similares dentro das faixas de temperatura analisadas, com perdas de massa descritas na Tabela 15. Foi observado que na faixa de temperatura entre 120 e 300 $^{\circ}\text{C}$, ocorre perda em torno de 3% para as produções de 50 e 500 g. A maior perda de massa é observada na faixa de temperatura entre 300 e 700 $^{\circ}\text{C}$, sendo em torno de 76% para a 50 g e cerca de 73% para a 500 g. Portanto, a reprodutibilidade do processo de redução e expansão contínua do rGrO em forno rotativo pode ser confirmada.

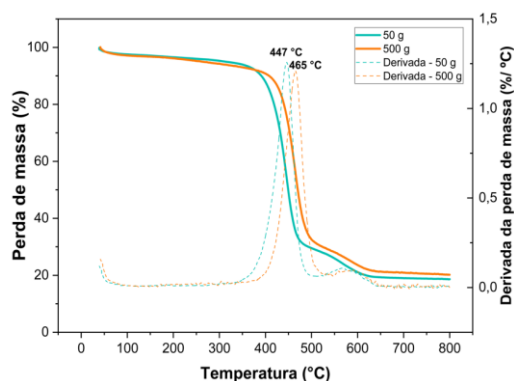


Figura 44 - Curvas de perda de massa em função da temperatura das produções de 50 g e 500 g de rGrO.

Fonte: Autora (2022).

Tabela 15 - Perda de massa em diferentes faixas de temperatura para as cargas obtidas nas produções de 50 e 500 g de rGrO.

Amostra	Perda de Massa (%)			
	40°C – 120°C	120°C – 300°C	300°C – 700°C	> 700°C
rGO – 50 g	3	2	76	19
rGO – 500 g	3	3	73	21

Fonte: Autora (2022).

Assim como observado nos intervalos de temperatura analisado nas curvas termogravimétricas, a reprodutibilidade da redução também pode ser confirmada pela semelhança dos espectros de FTIR das cargas no número de onda referente a vibração dos grupos hidroxila, como apresentado na Figura 47, fortalecendo ainda mais que os materiais possuem características de conformidade nos parâmetros avaliados.

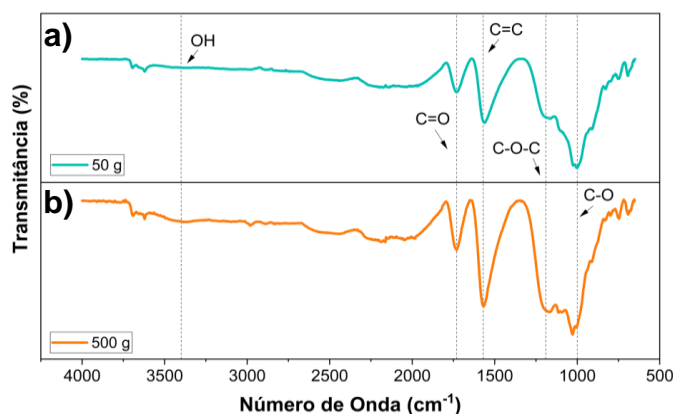


Figura 45 - Espectros de FTIR do óxido grafite reduzido obtido nas produções de (a) 50 g e (b) 500 g de carga.

Fonte: Autora (2022).

A partir da obtenção da carga expandida e reduzida, o processo de esfoliação foi executado, tendo como base a metodologia citada no item 4.3.3. Através de imagens de microscopia óptica da produção de 500 g (Figura 46b) é possível observar que a suspensão de rGO em etanol na concentração de 5 g.L⁻¹ apresenta similaridade de esfoliação com a produção de 50 g (Figura 46a). Aprofundando ainda mais essas informações, as imagens das suspensões foram utilizadas para a construção de um histograma representativo com a frequência relativa de partículas de acordo com a área (Figura 46c). É possível observar uma tendência de distribuição de tamanho de partícula semelhante entre as suspensões, sendo a grande maioria das partículas com áreas de tamanho entre 0,1 e 10 μm^2 , e com cerca de 90% da nanocarga com área

inferior a $100 \mu\text{m}^2$. Portanto, a reprodutibilidade da esfoliação pode ser considerada satisfatória, indiferente do sistema adotado para aumentar a escala de produção.

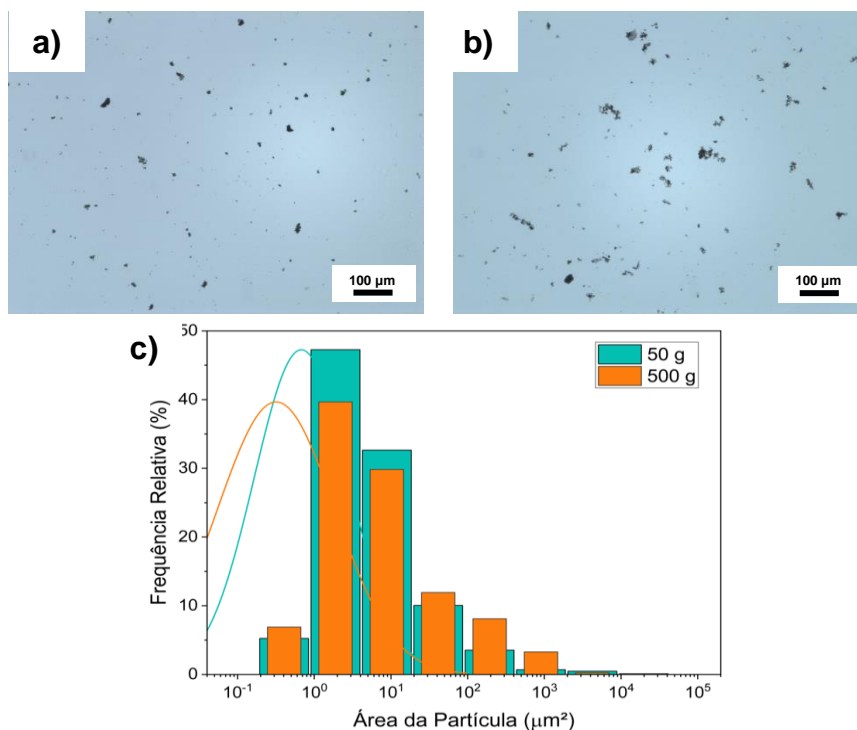


Figura 46 - Imagens de microscopia óptica das suspensões rGO-etanol 5 g.L^{-1} das produções de (a) 50 g e (b) 500 g; (c) histograma de distribuição da área média das partículas das respectivas suspensões.

Fonte: Autora (2022).

Dando continuidade ao processo, e reproduzindo os parâmetros previamente definidos, um novo nanocompósito com 0,25% rGO m/m (D-MB3%-0,25%/30 Rep., ou seja, replicata) foi obtido pela diluição do MB3%. Suas propriedades foram avaliadas em relação a D-MB3%-0,25%/30. A Tabela 16 apresenta o grau de cristalinidade estimado através da entalpia de fusão dos materiais obtida em curvas de DSC no primeiro e no segundo ciclo de aquecimento. Uma vez que a influência da nanocarga é observada no segundo aquecimento, valores similares indicam que o X_c do nanocompósito foi mantido na replicata.

Tabela 16 - Valores de grau de cristalinidade do nanocompósito com 0,25% m/m de rGO.

Amostra	X_c (%)	
	1° ciclo de aquecimento	2° ciclo de aquecimento
D-MB3%-0,25%/30	$45,7 \pm 0,3$	47 ± 1
D-MB3%-0,25%/30 Rep.	49 ± 1	48 ± 1

Fonte: Autora (2022).

Em relação as propriedades de validação, como pode ser visto na Tabela 17, o nanocompósito produzido para aferir a reprodutibilidade apresentou a mesma dureza Shore D ao material obtido no desenvolvimento dos parâmetros de escalonamento. Além disto, a perda de volume relativo em ensaio de desgaste abrasivo a dois corpos, demonstrou desempenho semelhante em relação à resistência ao desgaste dos dois nanocompósitos considerando os desvios amostrais. Quanto a molhabilidade da superfície do nanocompósito, os valores de ângulo de contato foram equivalentes. Após o desgaste abrasivo, o aumento da hidrofobicidade do nanocompósito replicata também foi observado com a alteração da topografia do material.

Tabela 17 - Resumo dos resultados das propriedades de interesse verificadas na reprodutividade dos parâmetros de produção.

Propriedade	D-MB3%-0,25%/30	D-MB3%-0,25%/30 Rep.
Dureza (Shore D)	84 ± 8	84 ± 8
Perda de volume relativo (mm ³)	56 ± 9	53 ± 7
Ângulo de contato sem desgaste (°)	106 ± 4	106 ± 3
Ângulo de contato após desgaste (°)	143 ± 8	138 ± 2

Fonte: Autora (2022).

Confirmando então a reprodutividade da nanocarga e dos parâmetros de processo definidos através das caracterizações realizadas, seguiu-se para a produção de 10 kg de *masterbatch* contendo 3% m/m de rGO, para a confecção das placas de nanocompósito em ambiente industrial na escala piloto.

5.2. PRODUÇÃO DO NANOCOMPÓSITO EM ESCALA PILOTO (PRODUÇÃO 2)

5.2.1. Controle de qualidade do processo de esfoliação do rGO

A produção dos 10 kg de MB3% foi realizada através da repetição de bateladas de 400 g. Confirmada a qualidade da carga expandida e reduzida, o processo de esfoliação foi realizado utilizando três equipamentos de banho de ultrassom (US1, US2 e US3). Alíquotas de suspensões esfoliadas foram coletadas nos três banhos ultrassônicos ao longo dos dias de produção (Figura 47). As diferentes suspensões

foram analisadas e os resultados investigados de modo que a reprodutibilidade da esfoliação na Produção 2 seja avaliada. O controle da produção baseou-se na análise de distribuição de tamanho de área relativa das cargas através de imagens de microscopia óptica, usando alíquotas de cada processamento. As imagens e os resultados são coerentes aos obtidos anteriormente (Figura 46) sendo possível constatar a reprodutibilidade da dispersão através dos histogramas gerados. Os percentuais de áreas de partículas menores que $100 \mu\text{m}^2$ encontrados para os processos nos diferentes ultrassons utilizados foi de cerca de $93 \pm 2\%$, $82 \pm 4\%$ e $91 \pm 5\%$ para US1, US2 e US3 respectivamente. Uma vez que não foram observadas diferenças significativas ao processo entre as suspensões e os histogramas gerados para cada equipamento, isso impacta positivamente na metodologia adotada e na confiabilidade de que os parâmetros usados são eficientes na produção da suspensão de rGO em etanol.

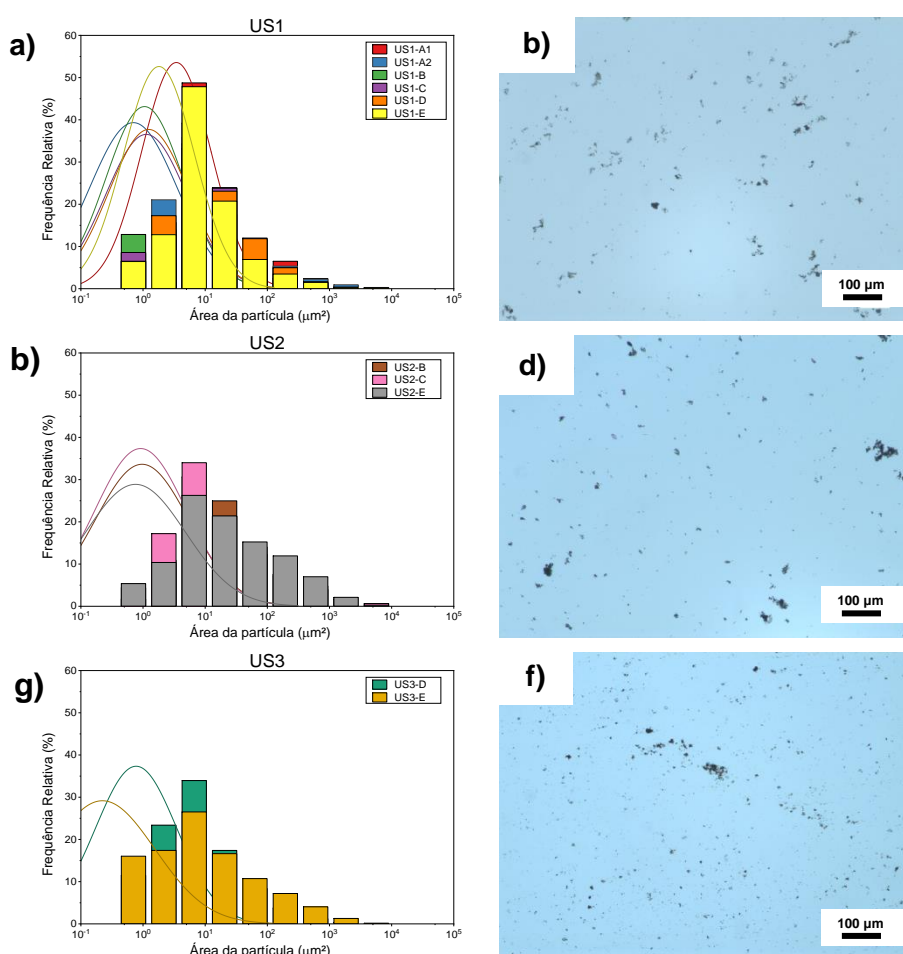


Figura 47 - Histogramas de distribuição de área média das partículas e imagens de microscopia óptica para as suspensões das alíquotas coletadas ao longo da produção em alta escala, utilizando os diferentes banhos de ultrassom: (a)(b) Ultrassom 1; (c)(d) Ultrassom 2; (e)(f) Ultrassom 3. Fonte: Autora (2022).

Além dos resultados de distribuição dos tamanhos das cargas em suspensão de etanol, as mesmas alíquotas foram utilizadas para avaliar as características da nanocarga, em relação a estrutura gráfica. Como pode ser observado na Figura 48, as diferentes amostras apresentam um espectro característico de óxido de grafeno reduzido. As bandas D e G mantiveram suas faixas dentro do que foi identificado anteriormente na Produção 1 (Figura 33), não sendo observado deslocamentos discrepantes. Além disso, a preservação das estruturas, indiferente da amostra coletada em cada banho de ultrassom não apresentou interferência nos resultados, ao contrário mostrou-se reprodutivo quanto a razão I_D/I_G , que inclusive apresentou valores abaixo de 0,90, o que denota a eficiência do processo de esfoliação e o controle de processo de produção.

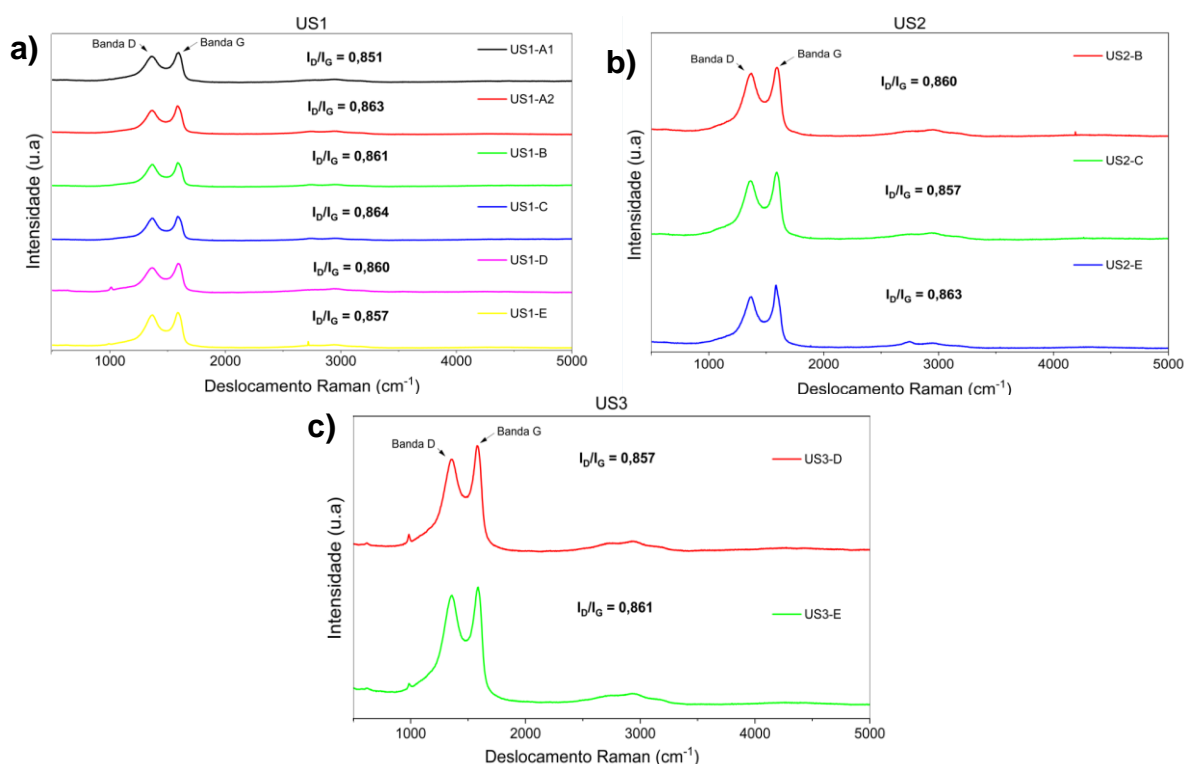


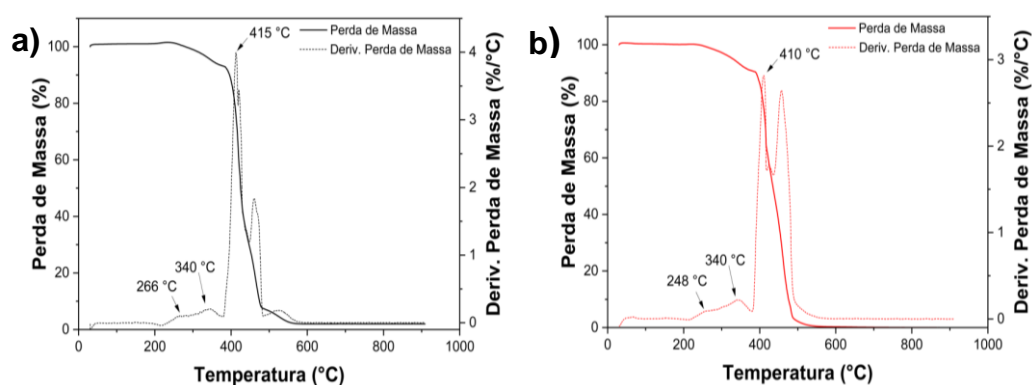
Figura 48 - Espectros Raman para as nanocargas esfoliadas através da rota de esfoliação das suspensões com concentração de 5 g.L⁻¹: (a) US1; (b) US2; (c) US3.
Fonte: Autora (2022).

5.2.2. Produção do nanocompósito em ambiente industrial na escala piloto

O processo de produção do nanocompósito foi acompanhado na empresa parceira desde a diluição do *masterbatch* até o preparo dos corpos de prova. Se faz

importante dizer, que o processo de diluição do *masterbatch* e a conformação dos nanocompósitos ocorreu de forma consistente, sem causar alterações na rotina operacional e danos aos equipamentos da empresa. Para a fabricação das placas de nanocompósito, o MB3% produzido no CTNano/UFMG foi diluído em UHMWPE puro para as concentrações de 0,1% m/m (Nano 0,1%) e 0,25% m/m (Nano 0,25%) de rGO. Através da conformação em extrusora RAM, foram obtidos 30 kg de placas Nano 0,1% e 90 kg de placas Nano 0,25%. O controle de qualidade dos nanocompósitos, foi realizado conforme o mapeamento apresentado no Item 4.4.3. Foram realizadas caracterizações quanto a morfologia, estabilidade térmica, propriedades mecânicas, tribológicas e de superfície das placas ao longo da largura da placa, sendo lado direito (LD), meio (M) e lado esquerdo (LE). Além disso, para o Nano 0,25% também foram avaliadas as regiões de transição entre produções (T1 e T2) e a região estável (RE), conforme visto na Figura 14a. Os resultados foram comparados à placa de referência (UHMWPE puro) e àqueles obtidos nos nanocompósitos produzidos ao longo do desenvolvimento do processo de escalonamento.

Análises de termogravimetria foram realizadas nos materiais produzidos para a investigação da estabilidade térmica. As curvas de perda de massa em função da temperatura são apresentadas na Figura 49. Para a referência e para as placas contendo óxido de grafeno reduzido, observou-se que o material mantém sua estabilidade térmica em relação a perda de massa até aproximadamente 250 °C. Dessa forma, como as temperaturas de conformação foram inferiores a 150 °C, é possível afirmar que não foram verificados indícios de degradação dos materiais durante o processamento. A perda de massa mais expressiva, é observada apenas na temperatura de 410 °C e 415 °C, e está relacionada ao início da decomposição do UHMWPE.



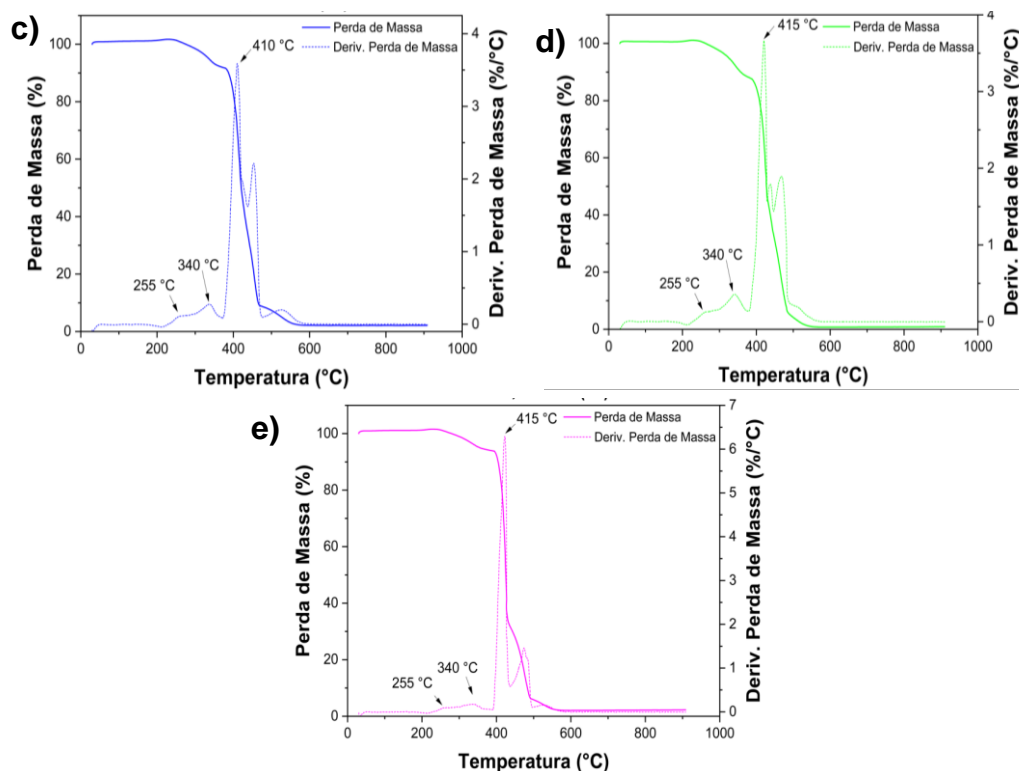


Figura 49 - Curvas de perda de massa em função da temperatura para placas de: (a) UHMWPE; (b) Nano 0,1% (M); (c) Nano 0,25% — T1 — (M); (d) Nano 0,25% — RE — (M); (e) Nano 0,25% — T2 — (M).
Fonte: Autora (2022).

O grau de cristalinidade dos materiais processados foi estimado através dos valores de entalpia de fusão obtidos a partir das curvas de DSC. Para cada material, foram analisadas amostras de diferentes regiões da largura da placa para verificação da influência do perfil térmico da matriz da extrusora. Como é possível observar na Tabela 18, as laterais de todas as placas analisadas apresentaram valores de cristalinidade inferiores aos verificados para o centro da placa, especialmente no lado direito. Essa diferença conforme a largura, pode estar relacionada ao perfil de temperatura elíptico da matriz da extrusora RAM e a baixa condutividade térmica do polímero. Assim, a região com maior e melhor estabilidade térmica durante o processamento é verificada no meio da matriz. Entretanto, verificou-se que essa diferença entre as regiões, foi menos significativa para os nanocompósitos e pode estar relacionada a condutividade térmica do rGO, diminuindo a heterogeneidade de temperatura ao longo da largura da matriz da extrusora. Além disso, foi verificado um aumento de cristalinidade de todos nanocompósitos em relação a placa referência. Esse aumento de cristalinidade é ainda mais evidente com o aumento da concentração de nanocarga (Nano 0,25%) e pode estar relacionado, além da melhora na distribuição térmica, a possibilidade de o rGO atuar como um ponto de nucleação

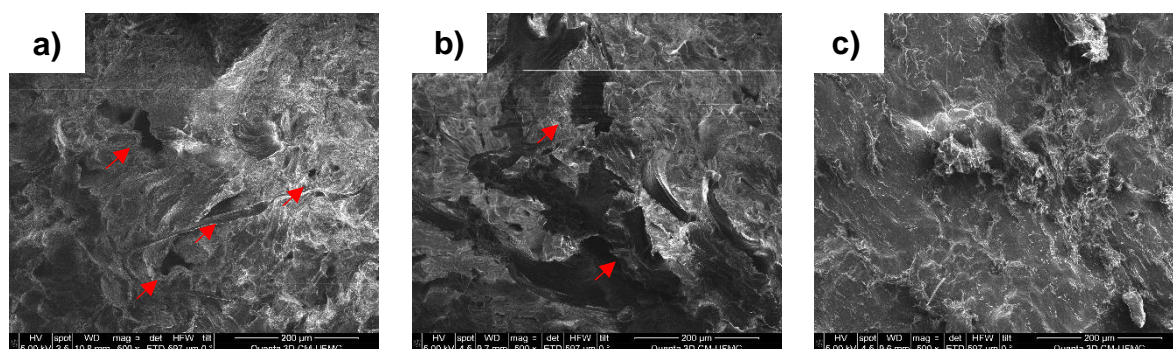
na estrutura cristalina, facilitando a formação das lamelas. Destaca-se os resultados obtidos para o meio da placa Nano 0,25% na região estável (RE) de processamento, que foram cerca de 22% superior ao encontrado na mesma região para a referência sem nanoaditivo. Ademais, a cristalinidade através do processamento via extrusão RAM também foi superior aos resultados obtidos através do processamento por compressão térmica em laboratório (Tabela 16).

Tabela 18 - Grau de cristalinidade obtido através de curvas de DSC para os materiais processados.

Amostras	Xc (%)		
	Lado Esquerdo (LE)	Meio	Lado direito (LD)
UHMWPE	49,3 ± 0,5	51,8 ± 0,2	47 ± 2
Nano 0,1%	53 ± 1	56 ± 3	51,1 ± 0,4
Nano 0,25% (T1)	56 ± 2	57,7 ± 0,4	53 ± 1
Nano 0,25% (RE)	57,3 ± 0,2	63 ± 1	53,2 ± 0,6
Nano 0,25% (T2)	53 ± 3	55 ± 2	46 ± 4

Fonte: Autora (2022).

A Figura 50 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da lateral esquerda (LE), meio (M) e lateral direita (LD) das placas de UHMWPE (Figura 50a,b,c), Nano 0,1% (Figura 50d,e,f) e Nano 0,25% nas regiões de transição 1 (Figura 50g,h,i), estável (Figura 50j,k,l) e transição 2 (Figura 50m,n,o). Para o polímero puro é possível observar a presença de pontos mais escuros indicados em setas vermelhas nas Figura 50a e Figura 50b, que aparentam ser vazios, especialmente para a amostra do lado esquerdo (Figura 50a). Para os nanocompósitos nota-se a diminuição destes vazios com a presença da nanocarga e a formação das estruturas lamelares e nodulares, características deste polímero.



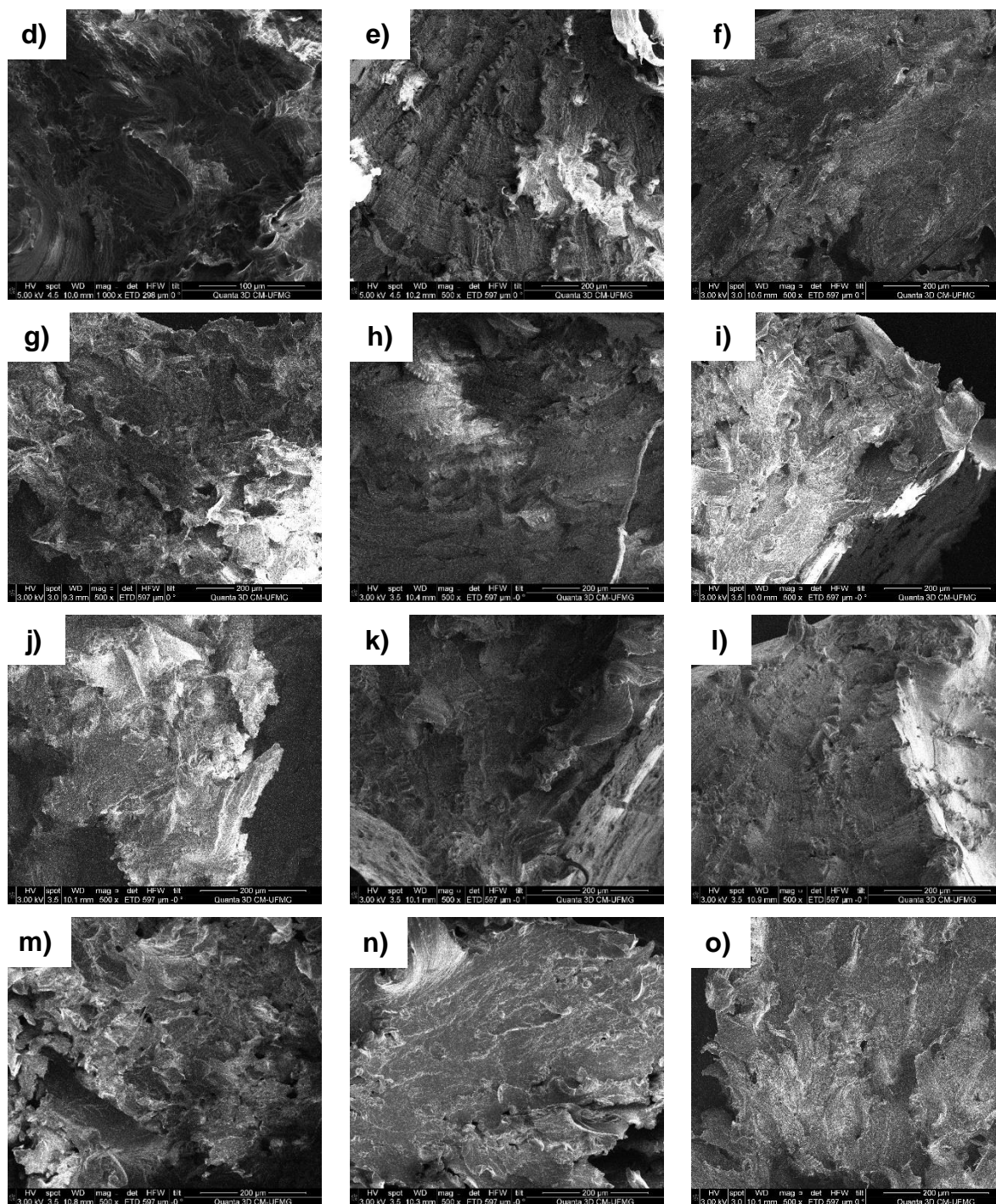


Figura 50 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os materiais processados: (a) UHMWPE (LE); (b) UHMWPE (M); (c) UHMWPE (LD); (d) Nano 0,10% (LE); (e) Nano 0,1% (M); (f) Nano 0,1% (LD); (g) Nano 0,25% – T1 – (LE); (h) Nano 0,25% – T1 – (M); (i) Nano 0,25% – T1 – (LD); (j) Nano 0,25% – RE – (LE); (k) Nano 0,25% – RE – (M); (l) Nano 0,25% – RE – (LD); (m) Nano 0,25% – T2 – (LE); (n) Nano 0,25% – T2 – (M); (o) Nano 0,25% – T2 – (LD).

Fonte: Autora (2022).

A Figura 51 apresenta imagens de MEV de detalhes das estruturas do Nano 0,25%. É possível observar em detalhes as estruturas complexas características do polímero do UHMWPE, com destaque para região estável do Nano 0,25%, na qual é possível visualizar as estruturas nodulares (Figura 51a) e lamelares (Figura 51b).

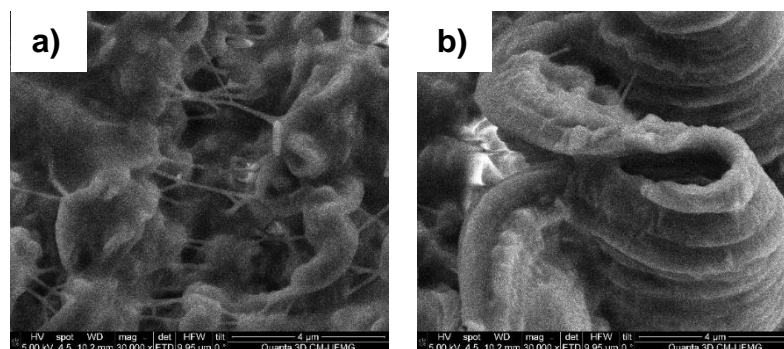


Figura 51 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do Nano 0,25% – RE – (M): (a) Estrutura nodular; (b) Estrutura lamelar.

Fonte: Autora (2022).

As propriedades mecânicas do UHMWPE puro e dos nanocompósitos contendo 0,1% m/m e 0,25% m/m de rGO foram avaliadas ao longo da largura, no lado esquerdo e meio das placas. As curvas de tensão em função da deformação para o UHMWPE puro são apresentadas na Figura 52. Para os corpos de prova referentes ao lado esquerdo (LE) do polímero puro, foi observado um perfil de curva com comportamento de fratura frágil, sem se romper totalmente, incompatível com o comportamento usual desse tipo de material. Esse resultado atípico, pode também estar associado ao perfil de temperatura heterogêneo da matriz, que não fundiu adequadamente o polímero por completo, alterando o grau de cristalinidade ao longo da largura da placa (Tabela 18) e vazios na estrutura, como pode ser visto nas Figura 50a e Figura 50b. Esses resultados não foram reproduzíveis e em razão disto, foram descartados da média geral do UHMWPE puro. Contudo, para as amostras retiradas no centro da placa (Figura 52), as curvas demonstraram perfil de curva e valores de resistência à tração, alongamento e fratura adequados para este polímero, com reprodutibilidade para todos os corpos de prova testados.

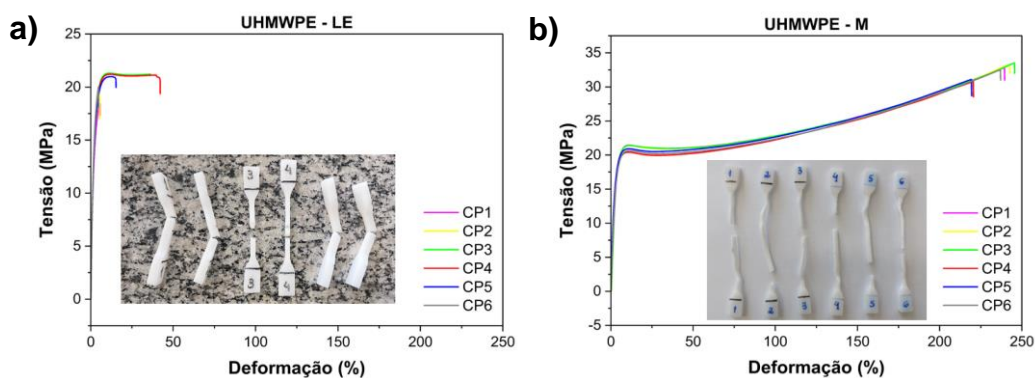


Figura 52 - Curvas de tensão em função da deformação para o UHMWPE virgem nas regiões (a) lado esquerdo e (b) meio da placa.

Fonte: Autora (2022).

A Figura 53 apresenta as curvas de tensão em função da deformação para a região estável do Nano 0,25%. Diferentemente do observado para o polímero puro, o nanocompósito não apresentou curvas de fratura frágil e o mesmo comportamento foi observado para a extremidade esquerda (Figura 53a) e para o meio da placa (Figura 53b). Este resultado demonstra um material mais homogêneo em relação a referência e corrobora com as conclusões sobre a melhora na distribuição térmica durante a conformação com a presença da nanocarga. Esse comportamento foi reproduzível para todos os corpos de prova das diferentes regiões dos nanocompósitos testados, incluindo àquele com menor concentração de nanoaditivo (Nano 0,1%).

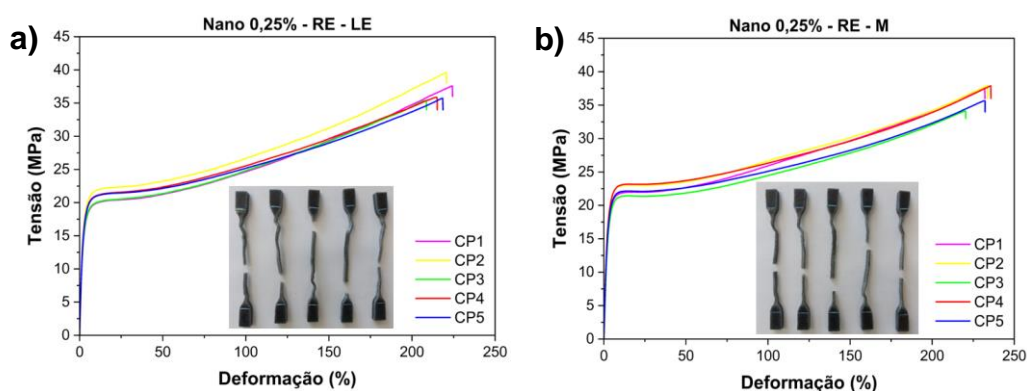


Figura 53 - Curvas de tensão em função da deformação para o Nano 0,25% (RE) nas regiões (a) lado esquerdo e (b) meio da placa.

Fonte: Autora (2022).

A curva média dos ensaios de tração para todos os corpos de prova do meio da placa de UHMWPE puro, e das diferentes regiões do Nano 0,1% e Nano 0,25% é mostrada na Figura 54.

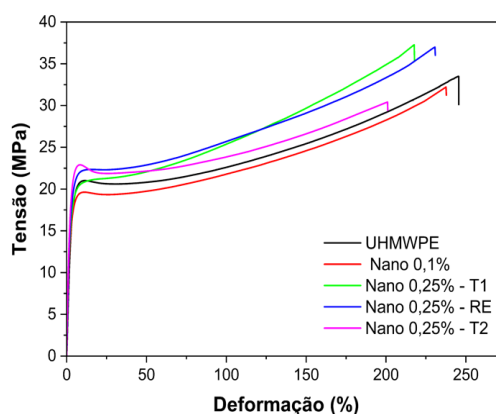


Figura 54 - Curvas de tensão em função da deformação para o UHMWPE virgem (M), e os nanocompósitos Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).

Fonte: Autora (2022).

A Tabela 19 mostra os valores médios de módulo de elasticidade (*Young*),

tensão na ruptura e deformação na ruptura obtidos para os materiais produzidos. Considerando os desvios amostrais, foi observado um desempenho similar para tensão e deformação de ruptura entre Nano 0,1% e o UHMWPE puro, porém um aumento médio de cerca de 26% é identificado no módulo de *Young*. Para o Nano 0,25% nas regiões de transição T1 e T2, apesar da proximidade em relação aos valores de tensão na ruptura, há uma redução aproximada de 14% e 11%, respectivamente, para a deformação na ruptura. O melhor desempenho foi verificado para o Nano 0,25% na região estável (RE), para o qual foi observado um ganho de cerca 48% no módulo de elasticidade e aumento de aproximadamente 12% na tensão de ruptura quando comparado ao polímero puro levando em conta as médias de desvio mínimo e máximo. Estes resultados demonstram que a estabilidade térmica ao longo do material durante a produção das placas é fundamental para a formação das estruturas cristalinas, propiciando a microestrutura mais adequada para o ganho de propriedades.

Tabela 19 - Valores médios de módulo de elasticidade, tensão de ruptura e deformação de ruptura dos materiais produzidos.

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação de Ruptura (%)
UHMWPE	727 ± 144	32 ± 1	234 ± 11
Nano 0,1%	896 ± 77	31 ± 2	231 ± 7
Nano 0,25% (T1)	958 ± 62	30 ± 3	201 ± 26
Nano 0,25% (RE)	1059 ± 128	36 ± 2	216 ± 15
Nano 0,25% (T2)	876 ± 139	30 ± 4	209 ± 30

Fonte: Autora (2022).

Os valores de resistência média ao impacto *Charpy* dos materiais produzidos são apresentados na Figura 55. O resultado obtido para o polímero puro é compatível ao verificado na literatura para este material (HUOT *et al.*, 2011; PUÉRTOLAS *et al.*, 2014). Em relação aos nanocompósitos, considerando para os cálculos as médias dos desvios, enquanto o Nano 0,1% apresentou uma diminuição de cerca de 4% na resistência ao impacto, os resultados para o Nano 0,25% indicaram um aumento na resistência aproximada de 9% e 18% para as regiões de transição (T1 e T2) e de 26% para a região estável. Este resultado é um indicativo que o aumento da cristalinidade e a presença do óxido de grafeno reduzido promove a resistência a propagação de trincas durante a fratura por impacto.

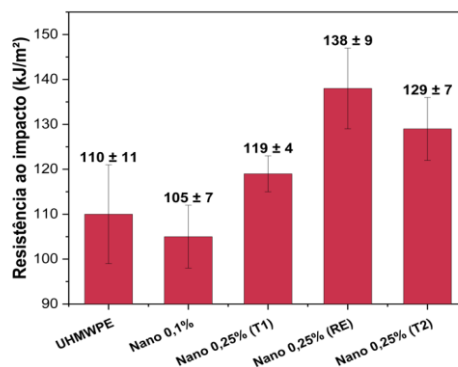


Figura 55 - Resistência ao impacto *Charpy* para as placas de UHMWPE, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).

Fonte: Autora (2022).

Os valores apresentados na Figura 56, representam uma média de 60 medidas de dureza Shore D para cada conjunto de amostras das placas produzidas. Um aumento na dureza é constatado com o aumento da concentração da nanocarga em relação ao UHMWPE puro, sendo reportado um aumento de cerca de 39% para o Nano 0,1% e em média 48% para a região estável do Nano 0,25%. Em razão disto, é possível assegurar que a adição da nanocarga na matriz de UHMWPE e a predominância de estruturas lamelares dificultam a indentação.

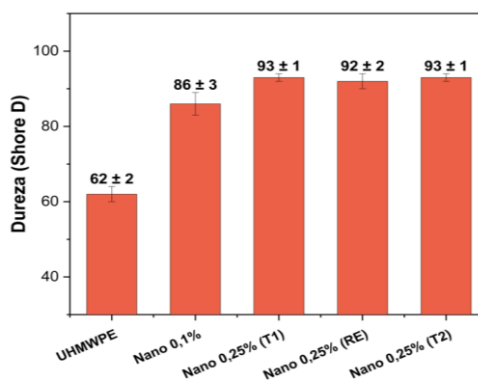


Figura 56 - Dureza Shore D para as placas de UHMWPE, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).
Fonte: Autora (2022).

Para caracterização do desgaste abrasivo, foram utilizadas duas metodologias. A primeira, denominada desgaste abrasivo a dois corpos, ocorre com o deslizamento do corpo de prova através de um agente abrasivo fixado sobre um tambor em rotação e a média dos resultados obtidos em relação a perda de volume relativo das amostras é mostrado na Figura 57a. Uma diminuição de 3% em relação a resistência ao desgaste da referência é verificada para o Nano 0,1%. Para o Nano 0,25%, um

comportamento equivalente é observado para as regiões de transição, com uma melhoria de 7%, enquanto para a região estável, esse valor é 9% superior em comparação ao UHMWPE puro.

O segundo ensaio de desgaste abrasivo, denominado três corpos, envolve a presença de um agente abrasivo móvel. As respostas obtidas para os nanocompósitos foram cerca de 14%, 13% e 15% para o Nano 0,1% e as regiões de transição T1 e T2 do Nano 0,25%, respectivamente. Para região estável do nanocompósito contendo 0,25% m/m de rGO, um ganho de resistência de 24% foi verificado. Em razão dos resultados reportados, é possível sugerir que o aumento da dureza e a presença da nanocarga em meio a matriz aumentam o desempenho do nanocompósito com respeito à propriedade de desgaste abrasivo em três corpos.

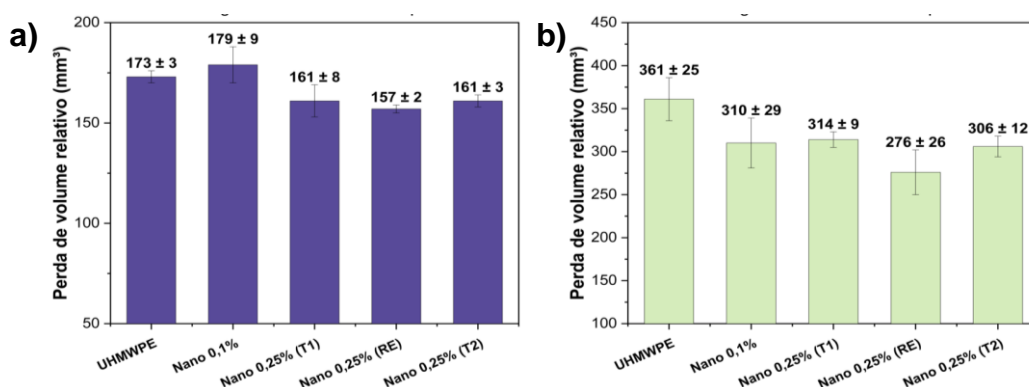


Figura 57 - Resistência ao desgaste abrasivo a (a) dois (pino sobre tambor) e (b) três corpos (roda de borracha) para as placas de UHMWPE puro, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2)
Fonte: Autora (2022).

Através das análises de superfície desgastada via medidas de perfilometria, foi possível avaliar a topografia das amostras desgastadas a dois e três corpos para melhor investigação das fraturas e marcas de desgaste ocasionadas pelos agentes abrasivos com e sem a presença do rGO. A Figura 58 apresenta imagens 2D da topografia das superfícies desgastadas do UHMWPE puro e do Nano 0,25% na região estável. Para o desgaste em pino sobre tambor, pode ser observado que para a superfície no UHMWPE (Figura 58a) existem marcas de desgaste uniforme, sulcos profundos com vales de até 130 μm , e remoção total de material pelos agentes abrasivos. Já para a superfície do nanocompósito contendo 0,25% m/m de rGO (Figura 58c), os sulcos de desgaste são menos uniformes ao longo das trilhas de desgaste e com profundidade máxima de 116 μm . Além disso, o material polimérico não é completamente removido e algumas interrupções nos caminhos de desgaste

podem ser observadas. Para as superfícies desgastadas pelos ensaios de roda de borracha (Figura 58b,d), podem ser observadas sulcos mais profundos na região central das imagens, região central da marca de desgaste. No caso do nanocompósito, a fratura superficial é menos acentuada. De forma geral, os perfis de rugosidade para as diferentes configurações de ensaio de desgaste são bem distintos entre si. Contudo, os danos causados na superfície do nanocompósito indicam que a incorporação do rGO contribui para o aumento da resistência ao desgaste abrasivo, independentemente da severidade e modo do desgaste.

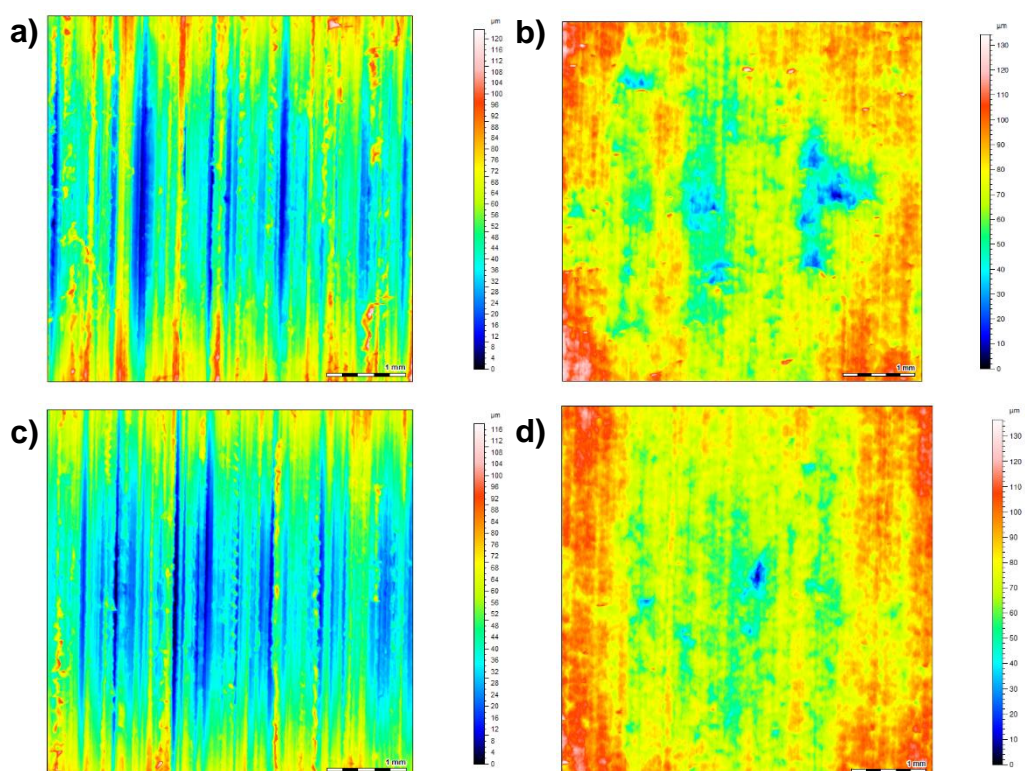


Figura 58 - Imagens 2D da topografia das superfícies desgastadas: (a) UHMWPE – desgaste abrasivo a dois corpos; (b) UHMWPE – desgaste abrasivo a três corpos; (c) Nano 0,25% – desgaste abrasivo a dois corpos; (d) Nano 0,25% – desgaste abrasivo a três corpos.

Fonte: Autora (2022).

A molhabilidade da superfície das placas produzidas foi avaliada através de ensaios de ângulo de contato. A Figura 59 apresenta os valores médios de 15 medidas para cada conjunto de amostras. Para eliminar uma possível influência dos lubrificantes que tendem a migrar para superfície, foi realizada a limpeza com álcool etílico nos corpos de prova analisados. Os resultados demonstraram que com a inserção da nanocarga, a superfície da placa se torna cerca de 10% mais hidrofóbica em relação ao polímero puro, independente da concentração de rGO utilizada.

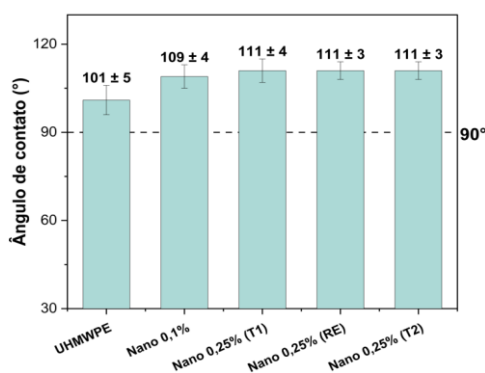


Figura 59 - Ângulo de contato para superfícies das placas de UHMWPE puro, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).

Fonte: Autora (2022).

A Figura 60 apresenta os resultados de molhabilidade para as superfícies das placas após serem submetidas aos ensaios de desgaste. Um aumento no ângulo de contato é observado para os nanocompósitos, especialmente para o Nano 0,25%, com aumento aproximado de 19% em comparação ao UHMWPE puro para as superfícies desgastadas em pino sobre tambor (Figura 60a). Para as superfícies desgastadas em roda de borracha (Figura 60b) foi observado um comportamento análogo em relação ao aumento da hidrofobicidade para os nanocompósitos, sendo a melhora de cerca de 15% para o Nano 0,25% na região estável. Este resultado é muito positivo uma vez que para os testes em campo não é possível controlar o nível de rugosidade da superfície, que tende a se modificar de acordo com a passagem do minério. O aumento da hidrofobicidade para os nanocompósitos nesta circunstância, está relacionado tanto com a mudança da topografia quanto pela exposição da nanocarga que possui características predominantemente hidrofóbicas.

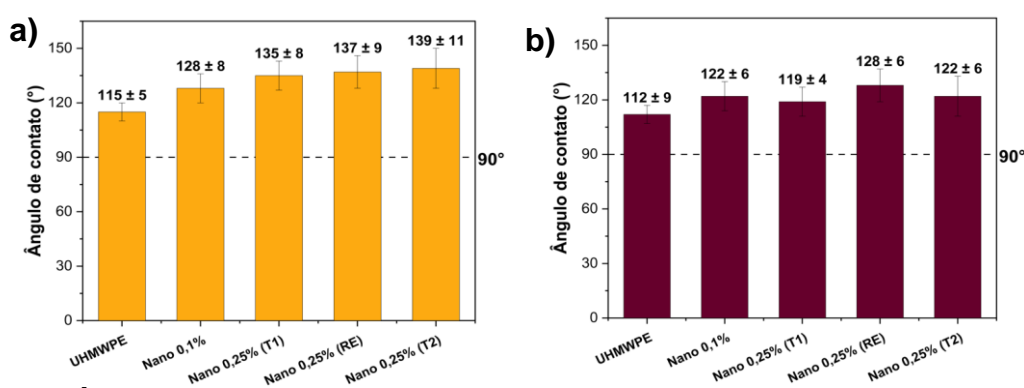


Figura 60 - Ângulo de contato após ensaio de desgaste abrasivo a (a) dois e (b) três corpos para as superfícies das placas de UHMWPE puro, Nano 0,1% e Nano 0,25% (T1, RE e T2).

Fonte: Autora (2022).

Por fim, a Tabela 20 apresenta uma análise comparativa das principais

propriedades dos materiais em investigação, para o UHMWPE puro, nanocompósito produzido em laboratório e nanocompósito produzido em escala piloto no ambiente industrial a partir da diluição do *masterbatch*, sendo possível verificar a qualidade dos materiais obtidos na evolução do desenvolvimento do processo de escalonamento. Considerando o conjunto de análises das características morfológicas e propriedades de interesse das placas conformadas a partir do polímero nanoestruturado contendo 0,25% m/m de rGO pode-se afirmar que a metodologia desenvolvida para a obtenção do polímero nanoestruturado em escala aumentada apresenta características adequadas para o avanço de maturidade tecnológica necessário para atender quaisquer demandas industriais.

Tabela 20 - Análise comparativa das propriedades principais da referência UHMWPE não aditivado, nanocompósito produzido em laboratório (Produção 1 – D-MB3%-0,25%/30), nanocompósito produzido em escala piloto no ambiente industrial (Produção 2 – Nano-0,25% (RE)).

Propriedade	REFERÊNCIA UHMWPE	PRODUÇÃO 1 D-MB3%-0,25%/30	PRODUÇÃO 2 Nano – 0,25 % (RE)
Dureza (Shore D)	62 ± 2	84 ± 8	92 ± 2
Resistência ao impacto (kJ/m ²)	110 ± 11	122 ± 30	138 ± 9
Perda de volume (mm ³) desgaste a dois corpos	173 ± 3	107 ± 6	157 ± 2
Perda de volume (mm ³) desgaste a três corpos	361 ± 25	472 ± 108	276 ± 26
Ângulo de contato (°) sem desgaste	101 ± 5	106 ± 4	111 ± 3
Ângulo de contato (°) desgaste a dois corpos	115 ± 5	143 ± 8	137 ± 9
Ângulo de contato (°) desgaste a três corpos	112 ± 9	110 ± 9	128 ± 6

Fonte: Autora (2022).

6. CONCLUSÕES

O processo de expansão e redução contínua do rGrO em um forno rotativo demonstrou-se efetivo para a produção piloto de nanomaterial a ser aplicado no nanocompósito. Todavia, o processo escalonado resultou em cargas maiores que aquelas obtidas em produções laboratoriais. Desta forma, se fez necessário determinar uma faixa de trabalho através da separação granulométrica do material. Ainda assim, em função disto, ao se investigar as rotas de esfoliação, observou-se maior tendência a aglomeração e a presença de cargas micrométricas se utilizado apenas a esfoliação em meio líquido através do banho ultrassônico. Para solucionar esta barreira tecnológica uma etapa de pré-esfoliação em um misturador de alto cisalhamento foi acrescentada. Contudo, devido aos mecanismos de esfoliação envolvidos, parâmetros e condições como tempo e velocidade, precisaram ser investigados para que a estrutura grafítica não fosse danificada. As estratégias empregadas levaram a sucesso em produzir o rGO esfoliado com qualidade controlada.

Outro ponto crítico trabalhado foi relativo à concentração da suspensão rGO-etanol. Para a produção em escala aumentada torna-se inviável a esfoliação de suspensões com baixas concentrações de carga, uma vez que isto ocasionaria uma grande quantidade de solventes, alto consumo de energia e principalmente, um baixo rendimento. Desta forma, se fez necessário aumentar em uma ordem de grandeza a concentração do processo piloto em relação ao processo de bancada, saindo de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ para 5 g.L^{-1} . Entretanto, devido a tendência a aglomeração dos nanomateriais de carbono, este torna-se um desafio ainda maior, sendo necessário que a investigação da melhor concentração fosse conduzida juntamente com o estudo da etapa de pré-esfoliação. Através de histogramas, foi realizado um levantamento detalhado em relação a frequência relativa da área das partículas por imagens de microscopia óptica, e este levantamento indicou o melhor resultado para a concentração e tempo de cisalhamento com menores tamanhos de carga.

Validada a nanocarga e definidas a concentração da suspensão e a rota de esfoliação, seguiu-se para a produção do *masterbatch*. Mais uma vez a forte tendência a aglomeração da nanocarga limitou o uso de grandes quantidades de aditivo, que usualmente são utilizados para os *masterbatches* convencionais. A princípio foi investigada a influência do volume da suspensão e constatou-se que esta variável não

apresentou influência significativa na esfoliação da carga, sendo possível o trabalho com maiores volumes. Produzidos os *masterbatches* 3% m/m e 6% m/m, foi observado que os particulados poliméricos foram uniformemente recobertos com o rGO. Além disto, foram verificados indícios da presença de cargas soltas em meio ao polímero.

As duas concentrações de *masterbatch* foram simultaneamente testadas com a diluição em polímero puro para concentração final desejada de 0,25% m/m, e foi avaliada a influência do tempo de homogeneização entre os pós do polímero. Especialmente para o MB3%, notou-se a distribuição homogênea do *masterbatch* e a interação da carga com o polímero puro, aderindo à superfície do particulado. O conjunto de resultados indicou o MB3% como o mais adequado para a produção dos nanocompósitos. Quanto ao tempo de mistura, os resultados indicaram não se tratar de um aspecto crítico.

As análises realizadas para os nanocompósitos produzidos nas etapas de validação fundamentaram escolhas que garantissem qualidade e regularidade de estrutura e propriedades dos nanocompósitos. Além disto, os resultados encontrados mostraram-se similares ao nanocompósito produzido em laboratório que gerou a patente do grupo (AMURIN, L. G. *et al.*, 2020). Destaca-se o desempenho para as propriedades de interesse em relação ao polímero puro, a saber, dureza, resistência ao desgaste abrasivo e predominância hidrofóbica da superfície. Assim sendo, para confirmação e verificação da reprodutibilidade, todo processo foi reconduzido com os parâmetros definidos nas etapas estudadas.

Devido à maior demanda de rGO necessário para as etapas subsequentes de escalonamento, uma segunda produção de rGrO, dez vezes maior que anterior, com cerca de 500 g foi executada. Ainda em laboratório, essa carga foi utilizada para o preparo de cerca de 100g de MB3% e um nanocompósito de concentração final de 0,25% m/m de rGO foi submetido as análises pertinentes. A similaridade entre os resultados obtidos nos testes, confirmaram a eficácia e reprodutibilidade da metodologia adotada para o efetivo escalonamento.

Para a produção na escala piloto em ambiente industrial (Produção 2), foram preparados na infraestrutura do CTNano/UFMG 10 kg em bateladas de 400 g de MB3%. Já na empresa especializada na produção de placas via extrusão RAM, foram realizadas diluições do MB3% em polímero puro para concentrações finais de 0,1% e

0,25% m/m, sendo confeccionados 30 e 90 kg dos nanocompósitos, respectivamente. O MB3% apresentou fácil manuseio e excelente processabilidade para as duas concentrações testadas desde a diluição até a conformação, não sendo necessário mudanças nos procedimentos operacionais na empresa parceira, demonstrando ser completamente aplicável a rotina industrial usual. Os materiais confeccionados foram devidamente caracterizados e os resultados comparados a placa de UHMWPE não aditivada produzida nas mesmas condições e aos resultados obtidos para os nanocompósitos produzidos em laboratório.

De forma complementar, é possível afirmar que a condutividade térmica do rGO contribuiu para melhor distribuição da temperatura na matriz de extrusão, resultando em uma sinterização e fusão mais homogênea ao longo da largura da placa. Esta conclusão é baseada no aumento do grau de cristalinidade e desempenho mecânico adequado nas laterais das placas.

Quanto as propriedades, o nanocompósito contendo 0,25% de rGO na região estável se destacou quanto a morfologia, dureza, resistência ao impacto, módulo de elasticidade, resistência do desgaste abrasivo e molhabilidade, com ganhos significativos em relação ao polímero puro e valores bastante similares aos resultados do nanocompósito processado em laboratório, sendo:

- Grau de cristalinidade de ~57% e a formação das estruturas características do UHMWPE;
- Aumento de ~26% na resistência ao impacto e ~48% na dureza, uma vez que a presença da nanocarga e aumento da cristalinidade colaboram para dificultar a propagação de trincas e a penetração do indentador;
- Melhora de ~48% no módulo de *Young*, com comportamento de fratura dúctil nas curvas de tensão-deformação, para todas as regiões testadas;
- Desempenho tribológico superior em 9% quanto ao desgaste abrasivo a dois corpos (pino sobre tambor) e 24% no desgaste abrasivo a três corpos (roda de borracha).
- Ganho em 10% na hidrofobicidade da superfície, com ângulo de contato de 110°, podendo ser um indicativo da interação da gota com o rGO exposto.

Portanto, demonstrou-se neste trabalho que a realização do processo de redução e expansão do rGrO em forno rotativo, a obtenção do nanocompósito de UHMWPE+rGO através da produção de um *masterbatch* 3% por extrusão RAM em

escala piloto, permite o aumento de escala deste material e seu processamento industrial, com reprodutibilidade dos resultados positivos obtidos em laboratório em seu desempenho superior ao UHMWPE puro. O mapeamento do processo que indicou os pontos críticos foi fundamental para um planejamento de experimentos que enfrentasse cada barreira tecnológica com soluções focadas em aumento de escala. Em resumo, a Figura 61 apresenta todas as etapas realizadas e os principais resultados obtidos em cada uma delas.



Figura 61 - Fluxograma de todas as etapas e os principais resultados obtidos no trabalho de escalonamento.

Fonte: Autora (2022).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Comprovado o alto desempenho do nanocompósito de UHMWPE contendo 0,25% m/m de rGO produzido industrialmente através da diluição do *masterbatch* 3%, sugere-se testes com produções em escalas ainda maiores e a confecção de protótipos de placas revestimento para testes de desempenho em campo.

Em trabalho complementar e utilizando a metodologia proposta nesta dissertação de mestrado, o grupo de pesquisa do CTNano/UFMG produziu em infraestrutura própria 5 kg de óxido de grafite reduzido e expandido em forno rotativo, que possibilitou a produção de 150 kg de MB3% m/m rGO. Através da diluição do *masterbatch* para a concentração de 0,25% m/m rGO, foram confeccionadas 500 placas com dimensões de 390 x 190 x 40 mm, que resultaram em 1,5 toneladas de nanocompósitos que serão utilizados em testes operacionais. O detalhamento e acompanhamento do processo de escalonamento, assim como características estruturais, morfológicas e propriedades de interesse de algumas dessas placas foram avaliados em laboratório e os resultados são apresentados no manuscrito submetido a revista *Polymer* na data de 12 de abril de 2023 (POLYMER-23-951): "*Ultrahigh molecular weight polyethylene-reduced graphene oxide scaling up to produce wear resistant plates*".

8. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, V. de O.; PITA, V. J. R. R.; MARQUES, M. de F. V.; SOARES, I. T.; FERREIRA, E. H. M.; OLIVEIRA, M. S.; MONTEIRO, S. N. Ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites reinforced with novel surface chemically modified sonic-exfoliated graphene. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 11, p. 1932–1941, mar. 2021.
- AHMAD, H.; FAN, M.; HUI, D. Graphene oxide incorporated functional materials: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 145, p. 270–280, 15 jul. 2018.
- AL-MAQDASI, Z.; PUPURE, L.; GONG, G.; EMAMI, N.; JOFFE, R. Time-dependent properties of graphene nanoplatelets reinforced high-density polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 30, , 10 ago. 2021.
- AMURIN, L. G.; FELISBERTO, M. D. V.; SILVA, G. G.; FERREIRA, F. L. Q.; SOARES, P. H. V.; SANTOS, B. F. S. **Processo De Produção De Nanocompósito Polimérico, Nanocompósito Polimérico, E, Uso**. INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. BR 102020011701-7. 2021.
- AMURIN, L. G.; FELISBERTO, M. D.; FERREIRA, F. L. Q.; SORAES, P. H. V.; OLIVEIRA, P. N.; SANTOS, B. F.; VALERIANO, J. C. S.; MIRANDA, D. C. de; SILVA, G. G. Multifunctionality in ultra high molecular weight polyethylene nanocomposites with reduced graphene oxide: Hardness, impact and tribological properties. **Polymer**, v. 240, n. October 2021, p. 124475, fev. 2022.
- ASTM. D2240-05: Standard Test Method for Rubber Property — Durometer Hardness 1. **American Society for Testing and Materials**, 2005.
- ASTM. G65-16: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Whee. **American Society for Testing and Materials**, 2016.
- BAE, S.; KIM, H.; LEE, Y.; XU, X.; PARK, J. S.; ZHENG, Y.; BALAKRISHNAN, J.; LEI, T.; RI KIM, H.; SONG, Y. II; KIM, Y. J.; KIM, K. S.; ÖZYILMAZ, B.; AHN, J. H.; HONG, B. H.; IJIMA, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature nanotechnology**, v. 5, n. 8, p. 574–578, ago. 2010.
- BEHABTU, N.; LOMEDA, J. R.; GREEN, M. J.; HIGGINBOTHAM, A. L.; SINITSKII, A.; KOSYNKIN, D. V.; TSENTALOVICH, D.; PARRA-VASQUEZ, A. N. G.; SCHMIDT, J.; KESSELMAN, E.; COHEN, Y.; TALMON, Y.; TOUR, J. M.; PASQUALI, M. Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 6, p. 406–411, 30 jun. 2010.
- BORAH, M.; DAHIYA, M.; SHARMA, S.; MATHUR, R. B.; DHAKATE, S. R. Few Layer Graphene Derived from Wet Ball Milling of Expanded Graphite and Few Layer Graphene Based Polymer Composite. **Materials Focus**, v. 3, n. 4, p. 300–309, 29 ago. 2014.
- BORAND, G.; AKÇAMLI, N.; UZUNSOY, D. Structural characterization of graphene nanostructures produced via arc discharge method. **Ceramics International**, v. 47, n.

6, p. 8044–8052, 15 mar. 2021.

BRASKEM. RAM Extrusion - **Braskem Technical bulletin**. p. 1–5, 2006.

BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 31 dez. 1859.

BUCKNALL, C.; ALTSTÄDT, V.; AUHL, D.; BUCKLEY, P.; DIJKSTRA, D.; GALESKI, A.; GÖGELEIN, C.; HANDGE, U. A.; HE, J.; LIU, C. Y.; MICHLER, G.; PIORKOWSKA, E.; SLOUF, M.; VITTORIAS, I.; WU, J. J. Structure, processing and performance of ultra-high molecular weight polyethylene (IUPAC Technical Report). Part 1: Characterizing molecular weight. **Pure and Applied Chemistry**, v. 92, n. 9, p. 1469–1483, 1 set. 2020.

CAI, C.; SANG, N.; SHEN, Z.; ZHAO, X. Facile and size-controllable preparation of graphene oxide nanosheets using high shear method and ultrasonic method. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 12, n. 1, p. 247–262, 2017.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 445 p. 2004.

CHAUDHURY, M. K. Interfacial interaction between low-energy surfaces. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 16, n. 3, p. 97–159, 1996.

CHEN, G.; LIU, Y.; LODEWIJKS, G.; SCHOTT, D. L. Experimental research on the determination of the coefficient of sliding wear under iron ore handling conditions. **Tribology in Industry**, v. 39, n. 3, p. 378–390, 2017.

CHEN, W.; BISWAS, S.; ROBERTS, A.; O'SHEA, J.; WILLIAMS, K. Abrasion wear resistance of wall lining materials in bins and chutes during iron ore mining. **International Journal of Mineral Processing**, v. 167, p. 42–48, 10 out. 2017.

CHIKKALI, S. H. Ziegler–Natta polymerization and the remaining challenges. **Resonance 2017 22:11**, v. 22, n. 11, p. 1039–1060, 28 nov. 2017.

CHONG, K. Y.; CHIA, C. H.; CHOOK, S. W.; ZAKARIA, S.; LUCAS, D. Simplified production of graphene oxide assisted by high shear exfoliation of graphite with controlled oxidation. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 6, p. 4507–4512, 2018.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. De. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 01–13, jan. 2003.

DUNLOP, M. J. Nanocomposites based on graphene analogous materials and conducting polymers : a review. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 16, p. 6721–6753, 2020.

FARIAS, J. X. N. De; SANSON, F. K.; CALUMBY, R. B. R. Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM): propriedades, processamento e aplicações. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2007, p. 10.

GAHR, Z. **Microstructure and Wear of Materials**. 1. ed., [S.l.: s.n.], 1987. 16 p.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 7 mar. 2007.

GOVINDARAJ, P.; FOX, B.; AITCHISON, P.; HAMEED, N. A Review on Graphene Polymer Nanocomposites in Harsh Operating Conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 37, p. 17106–17129, 18 set. 2019.

GOVINDARAJ, P.; SOKOLOVA, A.; SALIM, N.; JUODKAZIS, S.; FUSS, F. K.; FOX, B.; HAMEED, N. Distribution states of graphene in polymer nanocomposites: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 226, p. 109353, 1 dez. 2021.

HE, H.; KLINOWSKI, J.; FORSTER, M.; LERF, A. A new structural model for graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 287, n. 1–2, p. 53–56, 24 abr. 1998.

HERRERA-RAMÍREZ, L. C.; CASTELL, P.; CASTILLO-RODRÍGUEZ, M.; FERNÁNDEZ, Á.; GUZMAN DE VILLORIA, R. The effect of a semi-industrial masterbatch process on the carbon nanotube agglomerates and its influence in the properties of thermoplastic carbon nanotube composites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 55, n. 2, p. 189–197, 2017.

HU, K.; KULKARNI, D. D.; CHOI, I.; TSUKRUK, V. V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 11, p. 1934–1972, 1 nov. 2014.

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

HUOT, J. C.; VAN CITTERS, D. W.; CURRIER, J. H.; COLLIER, J. P. The effect of radiation dose on the tensile and impact toughness of highly cross-linked and remelted ultrahigh-molecular weight polyethylenes. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 97B, n. 2, p. 327–333, maio. 2011.

IQBAL, M. Z. **Structure-property relationships in graphene/polymer nanocomposites**. 2016. 1–216 p. 2016.

ISO. 4649: Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device. **International Standardization Organization**, n. 4649:2017, p. 2010, 2017.

JAFARI, I.; SHAKIBA, M.; KHOSRAVI, F.; RAMAKRISHNA, S.; ABASI, E.; TEO, Y. S.; KALAEI, M.; ABDOUSS, M.; RAMAZANI S A, A.; MORADI, O.; REZVANI GHOMI, E. Thermal Degradation Kinetics and Modeling Study of Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWP)/Graphene Nanocomposite. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 26, n. 6, p. 1–17, 13 mar. 2021.

JAYASENA, B.; SUBBIAH, S. A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 1–7, 19 jan. 2011.

JIANG, L. Y.; HUANG, Y.; JIANG, H.; RAVICHANDRAN, G.; GAO, H.; HWANG, K. C.; LIU, B. A cohesive law for carbon nanotube/polymer interfaces based on the van der Waals force. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 54, n. 11, p. 2436–

2452, 1 nov. 2006.

JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. **Materials Science and Engineering: A**, v. 393, n. 1–2, p. 1–11, 25 fev. 2005.

KANAGA KARUPPIAH, K. S.; BRUCK, A. L.; SUNDARARAJAN, S.; WANG, J.; LIN, Z.; XU, Z. H.; LI, X. Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 5, p. 1401–1410, 2008.

KHERADMAND, A.; RAMAZANI S.A., A.; KHORASHEH, F.; BAGHALHA, M.; BAHRAMI, H. Effects of nano graphene oxide as support on the product properties and performance of Ziegler-Natta catalyst in production of UHMWPE. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 26, n. 4, p. 315–321, 1 abr. 2015.

KIM, C.-D.; MIN, B.-K.; JUNG, W.-S. Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide. **Carbon**, v. 47, n. 6, p. 1610–1612, maio. 2009.

KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/polymer nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, n. 16, p. 6515–6530, 24 ago. 2010.

KURTZ, S. M. **UHMWPE Biomaterials Handbook: Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices: Third Edition**. [S.l.: s.n.], 2015. 1–815 p.

LAW, K. Y.; ZHAO, H. Surface wetting: Characterization, contact angle, and fundamentals. **Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals**, p. 1–162, 2015.

LI, D.; MÜLLER, M. B.; GILJE, S.; KANER, R. B.; WALLACE, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 101–105, 27 fev. 2008.

LI, Z.; YOUNG, R. J.; BACKES, C.; ZHAO, W.; ZHANG, X.; ZHUKOV, A. A.; TILLOTSON, E.; CONLAN, A. P.; DING, F.; HAIGH, S. J.; NOVOSELOV, K. S.; COLEMAN, J. N. Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene. **ACS Nano**, v. 14, n. 9, p. 10976–10985, 22 set. 2020.

LIANG, Y.; WU, D.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions. **Advanced Materials**, v. 21, n. 17, p. 1679–1683, 4 maio. 2009.

LIU, C. Y.; ISHIGAMI, A.; KUROSE, T.; ITO, H. Wear resistance of graphene reinforced ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites prepared by octa-screw extrusion process. **Composites Part B: Engineering**, v. 215, p. 108810, 15 jun. 2021.

LIU, N.; LUO, F.; WU, H.; LIU, Y.; ZHANG, C.; CHEN, J. One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 10, p. 1518–1525,

23 maio. 2008.

LU, X.; QIAN, R.; BROWN, N. The effect of crystallinity on fracture and yielding of polyethylenes. **Polymer**, v. 36, n. 22, p. 4239–4244, 1 jan. 1995.

MBAYACHI, V. B.; NDAYIRAGIJE, E.; SAMMANI, T.; TAJ, S.; MBUTA, E. R.; KHAN, A. ullah. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. **Results in Chemistry**, v. 3, p. 100163, jan. 2021.

MERMOUX, M.; CHABRE, Y.; ROUSSEAU, A. FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide. **Carbon**, v. 29, n. 3, p. 469–474, 1991.

MITTAL, V. Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 8, p. 906–931, ago. 2014.

MITTAL, V.; CHAUDHRY, A. U. Polyethylene-thermally reduced graphene nanocomposites: comparison of masterbatch and direct melt mixing approaches on mechanical, thermal, rheological, and morphological properties. **Colloid and Polymer Science**, v. 294, n. 10, p. 1659–1670, 11 out. 2016.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.

NOVOSELOV, K. S.; FAL'KO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 10 out. 2012.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217–224, 29 abr. 2009.

PATEL, K.; CHIKKALI, S. H.; SIVARAM, S. Ultrahigh molecular weight polyethylene: Catalysis, structure, properties, processing and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 109, p. 101290, out. 2020.

PATON, K. R.; VARRLA, E.; BACKES, C.; SMITH, R. J.; KHAN, U.; O'NEILL, A.; BOLAND, C.; LOTYA, M.; ISTRATE, O. M.; KING, P.; HIGGINS, T.; BARWICH, S.; MAY, P.; PUCZKARSKI, P.; AHMED, I.; MOEBIUS, M.; PETTERSSON, H.; LONG, E.; COELHO, J.; O'BRIEN, S. E.; MCGUIRE, E. K.; SANCHEZ, B. M.; DUESBERG, G. S.; MCEVOY, N.; PENNYCOOK, T. J.; DOWNING, C.; CROSSLEY, A.; NICOLSI, V.; COLEMAN, J. N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. **Nature Materials**, v. 13, n. 6, p. 624–630, 2014.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed., [S.l.]: Cengage Learning, 2010.

PINTO, T. C. S.; SOUZA, A. S.; BATISTA, J. N. M. M.; SARKIS, A. M.; LEAL FILHO, L. S.; PÁDUA, T. F.; BÉTTEGA, R. Characterization and drying kinetics of iron ore pellet feed and sinter feed. **Drying Technology**, v. 39, n. 10, p. 1359–1370, 30 jun. 2021.

PUÉRTOLAS, J. A.; PASCUAL, F. J.; MARTÍNEZ-MORLANES, M. J. Impact resistance and fractography in ultra high molecular weight polyethylenes. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 30, p. 111–122, fev. 2014.

REIS, Taiza Maria Cardoso Dos; ASSIS, Ana Luiza Silvestre; CASTRO, Vinícius Gomide De; SILVA, Glaura Goulart. **Processo de obtenção de óxido de grafeno e produto**. INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial BR1020200209787. 2020.

SENGUPTA, I.; CHAKRABORTY, S. S.; TALUKDAR, M.; PAL, S. K.; CHAKRABORTY, S. S. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 23, p. 4113–4122, 2018.

SHEHZAD, F.; THOMAS, S. P.; AL-HARTHI, M. A. Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/graphene nanocomposites prepared by in-situ polymerization. **Thermochimica Acta**, v. 589, p. 226–234, 2014.

SHEHZAD, F.; DAUD, M.; AL-HARTHI, M. A. Synthesis, characterization and crystallization kinetics of nanocomposites prepared by in situ polymerization of ethylene and graphene. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1501–1511, 2016.

SILVA, A. A.; PINHEIRO, R. A.; RODRIGUES, A. C.; BALDAN, M. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Graphene sheets produced by carbon nanotubes unzipping and their performance as supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 446, p. 201–208, 15 jul. 2018.

SOARES, P. H. V.; DE OLIVEIRA, P. N.; VIÁFARA, C. C.; SILVA, G. G.; AMURIN, L. G.; DA SILVA, A. B. Effect of the reduced graphene oxide on the tribological behavior of UHMWPE/rGO nanocomposites under sliding contact conditions. **Polymer Engineering and Science**, v. 62, n. 8, p. 2641–2656, 2022.

SRIVASTAVA, A. K.; DWIVEDI, N.; DHAND, C.; KHAN, R.; SATHISH, N.; GUPTA, M. K.; KUMAR, R.; KUMAR, S. Potential of graphene-based materials to combat COVID-19: properties, perspectives, and prospects. **Materials Today Chemistry**, v. 18, p. 100385, 1 dez. 2020.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. B. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 28 maio. 1898.

STÜRZEL, M.; KEMPE, F.; THOMANN, Y.; MARK, S.; ENDERS, M.; MÜLHAUPT, R. Novel graphene UHMWPE nanocomposites prepared by polymerization filling using single-site catalysts supported on functionalized graphene nanosheet dispersions. **Macromolecules**, v. 45, n. 17, p. 6878–6887, 11 set. 2012.

SUN, X.; HUANG, C.; WANG, L.; LIANG, L.; CHENG, Y.; FEI, W.; LI, Y. Recent Progress in Graphene/Polymer Nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 33, n. 6, p.

2001105, 6 fev. 2021.

SUÑER, S.; JOFFE, R.; TIPPER, J. L. L.; EMAMI, N. Ultra high molecular weight polyethylene/graphene oxide nanocomposites: Thermal, mechanical and wettability characterisation. **Composites Part B: Engineering**, v. 78, p. 185–191, set. 2015.

SWINDERMAN, R. T.; MARTI, A. D.; GOLDBECK, L. J.; MARSHALL, D.; STREBEL, M. G. **Foundations - Guia Prático para um Controle mais Limpo, Seguro e Produtivo de Pó e Material a Granel**. 4. ed., Neponset: Martin Engineering Company, 2009. 562 p.

SZKOPEK, T.; MARTEL, E. Suspended graphene electromechanical switches for energy efficient electronics. **Progress in Quantum Electronics**, v. 76, p. 100315, 1 mar. 2021.

TETLOW, H.; POSTHUMA DE BOER, J.; FORD, I. J.; VVEDENSKY, D. D.; CORAUX, J.; KANTOROVICH, L. Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment. *Physics Reports*, v. 542, n. 3, p. 195–295, 20 set. 2014.

TRIPATHI, S. N.; RAO, G. S. S.; MATHUR, A. B.; JASRA, R. Polyolefin/graphene nanocomposites: A review. **RSC Advances**, v. 7, n. 38, p. 23615–23632, 2017.

VALERO, J. R. L. Tests on Plastics. **Plastics Injection Molding**, p. 88–112, 2020.

VELTHOEN, M. E. Z.; MUÑOZ-MURILLO, A.; BOUHMADI, A.; CECIUS, M.; DIEFENBACH, S.; WECKHUYSEN, B. M. The Multifaceted Role of Methylaluminoxane in Metallocene-Based Olefin Polymerization Catalysis. **Macromolecules**, v. 51, n. 2, p. 343–355, 23 jan. 2018.

WAHYUDI, M.; PUTRA, Y. E.; ARROHMAN, S.; JAMARI, J.; ISMAIL, R. A comparison between mechanical properties of UHMWPE from ram extrusion process and UHMWPE from compression molding process for a hip joint liner. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 432, n. 1, , 2018.

WEGRZYN, M.; GALINDO, B.; BENEDITO, A.; GIMENEZ, E. Morphology, thermal, and electrical properties of polypropylene hybrid composites co-filled with multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 46, p. 1–8, 2015.

WICHE, S. J.; KEYS, S.; ROBERTS, A. W. Abrasion wear tester for bulk solids handling applications. **WEAR**, 2005, v. 258, p. 251–257.

WICK, P.; LOUW-GAUME, A. E.; KUCKI, M.; KRUG, H. F.; KOSTARELOS, K.; FADEEL, B.; DAWSON, K. A.; SALVATI, A.; VÁZQUEZ, E.; BALLERINI, L.; TRETIACH, M.; BENFENATI, F.; FLAHAUT, E.; GAUTHIER, L.; PRATO, M.; BIANCO, A. Classification Framework for Graphene-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 30, p. 7714–7718, 21 jul. 2014.

XIE, X.; ZHOU, Y.; HUANG, K. Advances in microwave-assisted production of reduced graphene oxide. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. JUN, p. 1–11, 2019.

YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 2015.

YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A.; GONG, L.; NOVOSELOV, K. S. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 12, p. 1459–1476, 2012.

ZHANG, H.; LIANG, Y. Extrusion Processing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. **Extrusion of Metals, Polymers and Food Products**, 2018.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LU, C.; CHENG, S. Interfacial adhesion study on UHMWPE fiber-Reinforced composites. **Polymer Bulletin**, v. 67, n. 3, p. 527–540, 2011.

ZHANG, W.; CUI, J.; TAO, C. A.; WU, Y.; LI, Z.; MA, L.; WEN, Y.; LI, G. A strategy for producing pure single-layer graphene sheets based on a confined self-assembly approach. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 32, p. 5864–5868, 27 jul. 2009.