

SÍNTESE DE NANOMATERIAIS DE GRAFENO PARA UTILIZAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

¹NATHÁLIA MARIA BARBOSA NOGUEIRA

²Marcos Gomes Ghislandi

RESUMO

O grafeno e seus derivados, devido a uma gama de propriedades físicas e químicas sem precedentes, tem atraído a atenção de pesquisadores que procuram a produção de materiais compósitos com propriedades singulares. Desta forma, tem sido estudada a incorporação de cargas de óxido de grafeno em polímeros e a sua influência sobre o comportamento mecânico, elétrico e térmico dos compósitos resultantes. Neste trabalho, apresentou-se a preparação e a influência da incorporação de óxido de grafeno (OG) em poli (álcool vinílico) (PVOH). Foram produzidos filmes de PVOH com a incorporação de 0,1% m/m, 0,5% m/m e 1% m/m de óxido de grafeno e estudado sua atuação como reforço mecânico. A estratégia envolveu a obtenção do óxido de grafite, a partir do pó de grafite, através do método de Hummers modificado. O método deu-se pela adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4), permanganato de potássio ($KMnO_4$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), seguido pela esfoliação, através de ultrassom, do óxido de grafite em folhas de óxido de grafeno, e finalmente, a preparação dos nanocompósitos OG/PVOH por um método simples de mistura de solução. Os produtos sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia Raman, e termogravimetria. Para análise dos filmes de OG/PVOH foram feitos testes de tração e UV-vis. A termogravimetria mostrou que a solução de óxido de grafite sintetizada apresenta uma concentração homogênea. A difratometria de raios-X (DRX) evidenciou que o processo oxidativo do grafite precursor em óxido de grafite é bastante eficiente. A análise de tensão-deformação confirmou o aumento de resistência mecânica do filme polimérico com a incorporação de carga de óxido de grafeno; para a deformação não foi possível obter dados conclusivos. Na análise óptica foi observado um esbranquiçamento do filme durante o ensaio de tração, indicando um alinhamento das cadeias poliméricas e cristalização dos filmes. Os espectros de UV-vis, mostraram que o filme de PVOH puro apresentou, como esperado, uma alta transparência na região do visível, porém, para os filmes com 0,1% m/m, 0,5% m/m e 1% m/m de OG essa transparência diminuiu consideravelmente.

Palavras-chave: Óxido de grafeno. Propriedades mecânicas. Compósito.

ABSTRACT

Because of its unprecedented physical and chemical properties, graphene has attracted the attention of researchers searching to produce composite materials with unique properties. In this way, it has been studied the incorporation of graphene oxide loads into polymers and analyzed their influence on the mechanical, electrical and thermal behavior of the resulting composites. In this work, we present the preparation and the influence of the incorporation of graphene oxide (GO) on polyvinyl alcohol (PVOH). The mechanical reinforcement, by the incorporation of 0.5 wt%, 0.1 wt% and 1 wt% of graphene oxide into the polymer matrix, was estimated. The strategy involved the production of graphite oxide from graphite, using the modified Hummers method. The method was carried out by the addition of sulfuric acid (H_2SO_4), potassium permanganate

¹Bachalerando em Engenharia de Materiais - Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho – Cabo de Santo Agostinho (PE) – Brasil

²Orientador do Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais – Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (PE) – Brasil.

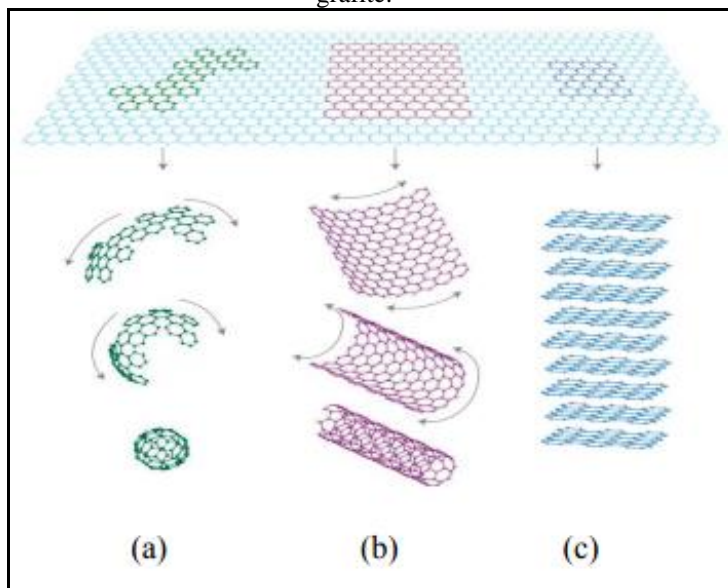
(KMnO₄) and hydrogen peroxide (H₂O₂), followed by the exfoliation of graphite oxide into sheets of graphene oxide by the use of ultrasound, and finally the preparation of the GO / PVOH nanocomposites by a simple solution mixing method. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and gravimetry. The analysis of the GO / PVOH films were carried out via tensile and UV-vis tests. Gravimetry showed that the solution of graphite oxide synthesized had a homogeneous concentration. X-ray diffraction (XRD) showed that the oxidative process of graphite precursor into graphite oxide was efficient. The stress-strain analysis confirmed the increase in mechanical strength of the polymeric film with the incorporation of graphene oxide load, while for the strain it was not possible to obtain conclusive data. The optical analysis showed a whitening of the film during the tensile test, indicating an alignment of the polymer chains and crystallization of the films. The UV-vis spectra showed that the pure PVOH film exhibited a high transparency, however, for the films with 0.1wt%, 0.5wt% and 1.0wt% GO this transparency decreased considerably.

Keywords: Graphene oxide. Mechanical properties. Composite.

1 INTRODUÇÃO

O grafeno é um material bidimensional, composto por uma monocamada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal, com hibridização sp^2 (ZHAO et al, 2010), sendo ela a unidade fundamental para a formação das estruturas: do grafite, dos nanotubos de carbono e dos fulerenos, onde podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Forma primária de todas as formas do grafite. (a) Fulerenos, (b) Nanotubos, (c) Empilhados formam o grafite.



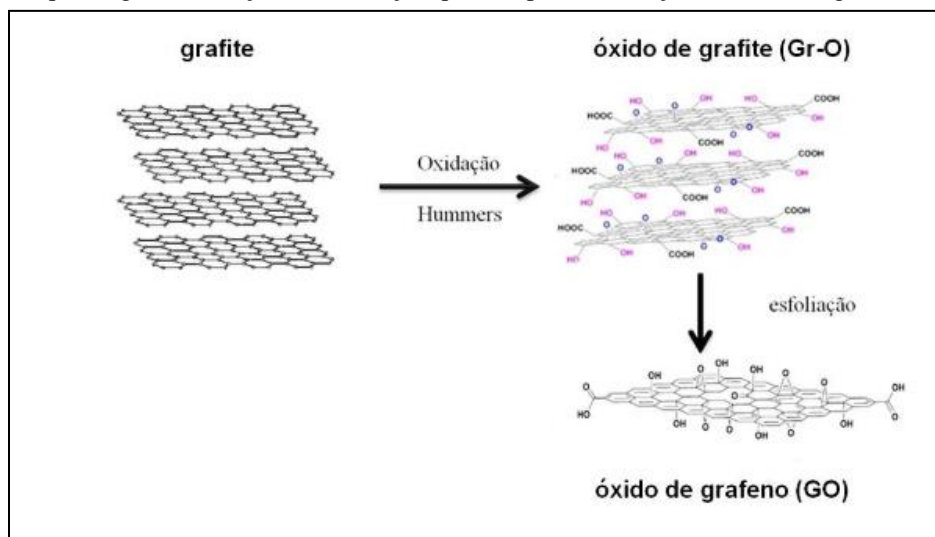
Fonte: ZICA, 2013

Desde que foi experimentalmente descoberto no ano 2004, suas propriedades únicas o tornaram um dos materiais mais fascinantes atualmente (NOVOSELOV et al, 2004). Os resultados teóricos e os obtidos experimentalmente mostram que as nanofolhas de grafeno mostram valores altíssimos de módulo de Young (~ 1000 GPa), resistência à fratura (~ 125 GPa) (LEE et al, 2008), módulo de elasticidade ($\sim 0,25$ TPa) (GÓMEZ et al, 2008), condutividade térmica (~ 5000 W m⁻¹ K⁻¹) (BALANDIN et al, 2008), mobilidade de portadores de carga (~ 200000 cm² V⁻¹ s⁻¹) (BOLOTIN et al, 2008) e área superficial específica (valor calculado, ~ 2630 m² g⁻¹) (STOLLER et al, 2008). Desta forma, a incorporação de grafeno em matrizes poliméricas (YU et al, 2006) melhora notavelmente as propriedades dos materiais, mesmo em baixas quantidades, como por exemplo 0,1, 0,5 e 1% m/m, quando utilizado como reforço.

O óxido de grafeno é comumente obtido através do método de Hummers modificado (YU et al, 2016), a partir do grafite, alótropo de carbono que possui uma estrutura cristalina formada por camadas mantidas por forças intermoleculares fracas (DE OLIVEIRA, 2016). Este método é bastante utilizado por ser considerado eficiente e simples (CHEN et al, 2009) além de, apresentar um tempo de reação relativamente baixo (SHAHRIARY; ATHAWLE, 2014). A oxidação do grafite ocorre pelo tratamento de grafite em pó em uma solução de H₂SO₄ concentrada, contendo KMnO₄. Nesta reação o KMnO₄, é facilmente convertido em Mn₂O₇ que é um dos oxidantes mais eficientes utilizados para a obtenção do OG (HUMMERS; OFFEMAN, 1958).

A Figura 2, mostra as etapas características do método Hummers Modificado.

Figura 2 - Esquema geral da reação de esfoliação química para a obtenção do óxido de grafeno (GO).



Fonte: DOMINGUES, 2013 (modificada).

Desta forma, o óxido de grafite pode ser esfoliado visando produzir suspensões coloidais aquosas de folhas de óxido de grafeno, via sonicação, ou por intensa agitação da mistura por um longo período (PARK; RUOFF, 2009). Óxido de grafeno (OG), que é quimicamente semelhante ao grafite oxidado, é considerado uma forma oxidada de grafeno, que possui uma gama de grupos funcionais oxigenados reativos, tais como epóxi, hidroxilo, cetonas e grupos carboxila (MARASCHIN, 2016). Estes grupos funcionais conferem a ele um caráter hidrofílico, proporcionando assim, uma dispersão mais fácil das folhas em água (ARANTES, 2018), e possibilidade de funcionalização da superfície, que tem apresentado muitas oportunidades para uso em materiais nanocompósitos na produção, por exemplo, de nanocompósito de OG/PVOH.

O poli (álcool vinílico) (PVOH) é um polímero biocompatível, biodegradável, inodoro e atóxico, é destinado para produções de embalagens alimentícias, devido às suas altas propriedades de barreira ao oxigênio e ao dióxido de carbono (FINCH, 1992; IMAM et al, 2005). Por ser solúvel em água, este polímero é frequentemente combinado com outros polímeros em estruturas multicamadas. Uma outra possibilidade para evitar o uso de vários polímeros seria a reticulação de PVOH. Para este polímero, os principais reticuladores são os dialdeídos, como o glioxal (CONTE et al, 2007) ou o glutaraldeído (HASIMI, 2008; MANSUR et al, 2008)) e os ácidos policarboxílicos. O ácido cítrico (CTR) (SHI et al, 2008; WANG et al, 2014), o ácido succínico (AJJI, 2004), e o ácido tartárico (SALT et al, 2005), apresentam como vantagem, além de serem agentes de reticulação, a capacidade de serem utilizados como aditivos para embalagens alimentares. Dentre estes, o ácido cítrico destaca-se devido ao seu baixo preço.

O óxido de grafeno mostra-se eficaz no reforço de nanocompósitos poliméricos devido à presença de grupos funcionais em sua superfície, como hidroxila ($-OH$), epóxi ($C - O - C$), carbonila ($-C = O$) e carboxila ($-COOH$), que abrem a possibilidade de interações específicas com o PVOH, pela formação de ligação de hidrogênio. A forte interação desenvolvida entre PVOH e OG se deve principalmente à abundância de grupos OH na molécula de PVOH que podem interagir com a superfície da folha OG. Essas interações melhoram efetivamente propriedades mecânicas, elétricas e reológicas do nanocompósito (LI et al, 2017). A melhoria significativa da interação no compósito OG/PVOH sugere seu uso em diferentes aplicações, como membranas (DAVE;NATH, 2016), tratamento de efluentes (ZHOU et al, 2015), sensores de umidade (XU et al, 2016) e sensores de gás (MALLAKPOUR et al, 2015).

O presente artigo visa desenvolver filmes finos transparentes de polivinil álcool (PVOH) reforçados com óxido grafeno, analisando as melhorias de suas propriedades mecânicas e ópticas.

2 MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÃO

2.1. Materiais

Foram utilizados: grafite com tamanho médio de partícula de 20 μm e pureza 99,5%, Sigma Aldrich 282863), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) com pureza 95,0 - 98,0% fornecido pela Química Moderna, permanganato de potássio (KMnO_4) 100%, adquirido da Merck, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 30%, da Vetec e o ácido clorídrico (HCl) 37%, da Química Moderna. O Poli (álcool vinílico) (PVOH) com $M_w \sim 61000$ foi obtido da Sigma Aldrich. O óxido de grafite foi lavado utilizando uma centrífuga DTR-16000. A solução de óxido de grafite foi colocada no ultrassom (SONICS sonicador VCX 500-VCX 700), para esfoliação. Os materiais foram usados sem purificação adicional.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparo de Soluções

Preparação de uma solução de ácido clorídrico (HCl) - 3%.

2.2.2. Síntese de óxido de grafeno: Método Hummers modificado

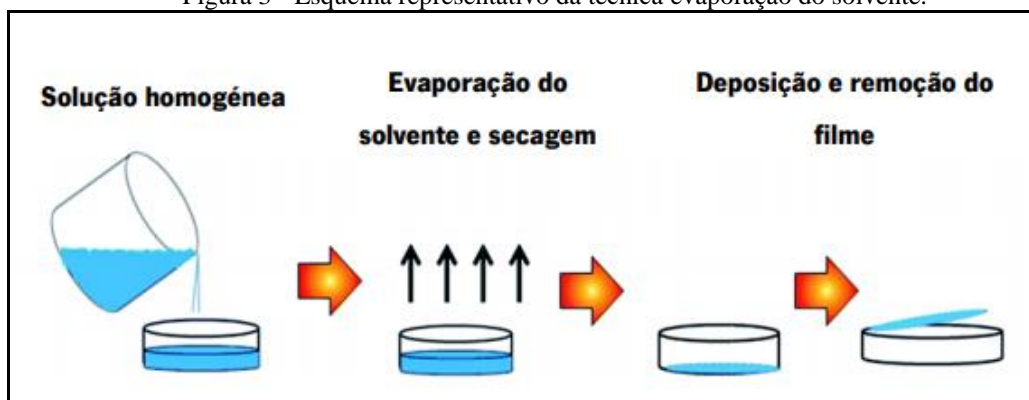
Em um béquer de 500 mL adicionou-se 1,0 g de grafite, seguido de 25,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Colocou-se o béquer em banho de gelo e deixou-se sob agitação constante até que a mistura alcançasse uma temperatura de $\sim 10^\circ\text{C}$. A partir de então iniciou-se lentamente a adição 3,0 g de permanganato de potássio. Após toda adição do KMnO_4 retirou-se o banho de gelo e manteve-se a mistura sob agitação constante à temperatura ambiente por 6 h. Após esse tempo adicionou-se vagarosamente 46 mL de água destilada, em seguida fez-se adição rápida de 140 mL água destilada e de 10 mL de peróxido de hidrogênio. Observou-se que a suspensão se tornou amarelada, com um material marrom escuro decantado no fundo. Adicionou-se 30 mL de HCl à suspensão, para remoção de impurezas. Em seguida, o material foi lavado com água destilada sucessivas vezes, utilizando centrífuga. As amostras foram colocadas na centrífuga durante um período de 15 minutos a uma velocidade de rotação de 10.000 rpm. Essa etapa foi repetida entre 9 e 10 vezes para cada amostra até atingir-se pH 5,0.

2.2.3. Preparação dos filmes

Para a produção de filmes foi utilizada a técnica de evaporação de solvente (*drop casting*), Figura 3, que consiste em produzir uma solução homogênea, verter esta solução sobre uma

superfície e evaporar o solvente (água deionizada). Após a evaporação é formado um filme depositado no substrato utilizado.

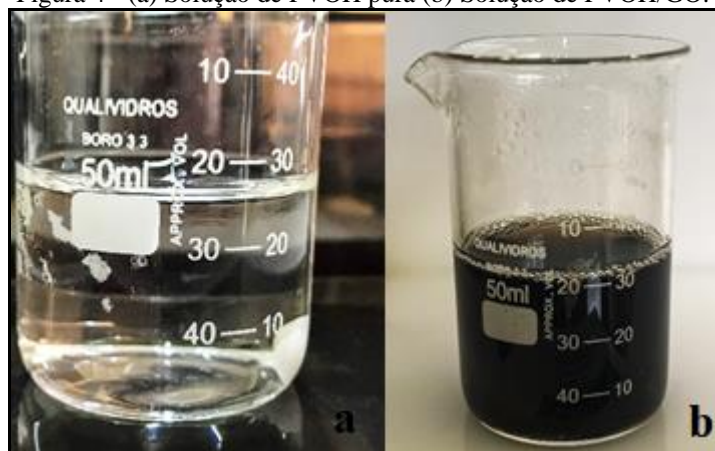
Figura 3 - Esquema representativo da técnica evaporação do solvente.



Fonte: ARANTES, 2018.

Para produzir filmes finos de PVOH (puro), preparou-se solução de PVOH (Figura 4a) com a proporção de 1g de PVOH para 10 mL de água. Esta solução foi colocada sob agitação magnética, submetida a temperaturas entre 85°C e 95°C durante um período de 1h. Por fim, verteu-se a solução de PVOH preparada em lâminas de vidro; as amostras foram deixadas à temperatura ambiente até a evaporação total do solvente (água deionizada).

Figura 4 - (a) Solução de PVOH pura (b) Solução de PVOH/GO.



Fonte: AUTOR.

Para a obtenção dos filmes de GO/PVOH, fez-se primeiramente a análise gravimétrica para obter a concentração da solução, descrita na seção 3.3.1. Através da Equação 1, foram calculados os valores de solução de GO para produzir filmes GO/PVOH com concentrações de 0,1 % m/m, 0,5 % m/m e 1 % m/m.

$$V_{sol} = \frac{M_{pvoh} \times \% OG}{\% PVOH \times C_{og}}$$

(1)

Onde:

V_{sol} = volume da solução

M_{pvoh} = massa do PVOH

% OG = porcentagem do GO

%PVOH = porcentagem do PVOH

C_{go} = concentração da solução de óxido de grafeno

As alíquotas da solução de óxido de grafeno foram colocadas no ultrassom de ponta (6 mm), com potência de 30% durante 5 min para esfoliar o material e facilitar sua dispersão no PVOH. A massa do polímero utilizado manteve-se fixa em 3 g de PVOH e o volume de solvente (água deionizada) utilizado variou de acordo com o volume da solução de óxido de grafeno, a fim de obter-se um volume total de 30mL. As misturas ficaram sob agitação magnética, com temperaturas entre 85°C e 95°C durante um período de 1 h, até se obter uma solução homogênea (Figura 4b).

Por fim, verteu-se a mistura em lâminas de ensaio (Figura 5) e foram deixadas à temperatura ambiente até à evaporação completa do solvente e obtenção dos filmes poliméricos.

Figura 5 - Filme de PVOH puro.



Fonte: AUTOR.

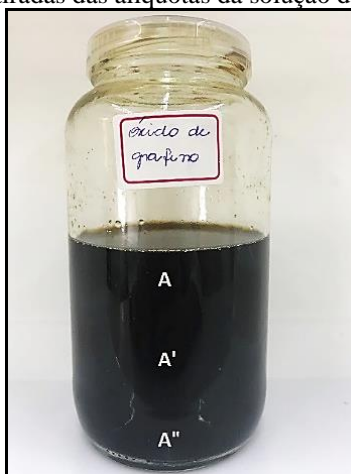
2.3. Caracterização

As amostras de óxido de grafeno foram caracterizadas pelas técnicas de termogravimetria, difratometria de raios – X (DRX), e espectroscopia Raman. Nos filmes compósitos foram realizados ensaios mecânicos de tração, na máquina universal, para avaliar a variação nas propriedades mecânicas com a adição da carga de OG.

2.3.1. Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica foi executada de forma simples, onde foram retiradas alíquotas (10 mL) em duplicatas de três alturas diferentes (A, A' e A''), como mostra a Figura 6, do recipiente onde o óxido de grafeno estava armazenado. As amostras foram colocadas na estufa por 24 h a uma temperatura de 105°C. O material seco foi pesado, e calculada a sua concentração.

Figura 6 - Pontos de retiradas das alíquotas da solução de óxido de grafeno.



Fonte: AUTOR.

2.3.2. Difratometria de Raios – X

Para esse estudo, a técnica foi utilizada com o objetivo de identificar as fases cristalinas do material, bem como, identificar a eficiência do processo de oxidação do grafite precursor. Para isto, utilizou – se o difratômetro de raios – X da Bruker (D8 advance) do CETENE (Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste). As análises foram submetidas a radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 5 a 50°. A fase cristalina foi identificada por comparação com os padrões do Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), para o grafite. As amostras foram feitas retirando-se uma alíquota de 10ml, que foram secas em estufa a uma temperatura de 105°C durante 24 h. O material seco foi recolhido na forma de filme, devidamente embalado e levado para análise.

2.3.3. Espectroscopia Raman

As medições de espectroscopia Raman foram realizadas no CETENE, usando para excitação elétrons o comprimento de onda de 532 nm de um laser de estado sólido e potência menor que 0,5 mW. Foram realizadas medidas de três espectros individuais em pontos aleatórios para cada amostra. Cada espectro foi obtido com acumulações de 30s usando uma lente de 100 e uma grade de 600 linhas mm^{-1} . Foi usada a potência do laser baixa em todas as medidas.

2.3.4. Ensaio de Tração

O ensaio foi realizado no laboratório de ensaios mecânicos da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho – UACSA em uma máquina universal para ensaios mecânicos do tipo Time Group INC - WDW-50E, com capacidade de carga de 50kN, a temperatura ambiente de 22 °C. O ensaio foi executado, primeiramente, fixando-se o corpo-de-prova nas garras, e, em seguida, o filme foi submetido a tração com uma velocidade de 12.5 mm/min, seguindo a norma ASTM D882 - 00. Foram ensaiados 6 corpos-de-prova para cada amostra, PVOH puro, PVOH 0,1 % m/m, PVOH 0,5 % m/m e PVOH 1,0 % m/m. As medidas da área útil dos corpos-de-prova foram obtidas com o auxílio do paquímetro; definindo-se um comprimento útil de 30mm. As curvas de tensão *versus* deformação foram obtidas de uma média representativa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do óxido de grafeno

3.1.1. Gravimetria

Os resultados obtidos na análise gravimétrica estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da análise termogravimétrica.
Fonte: AUTOR.

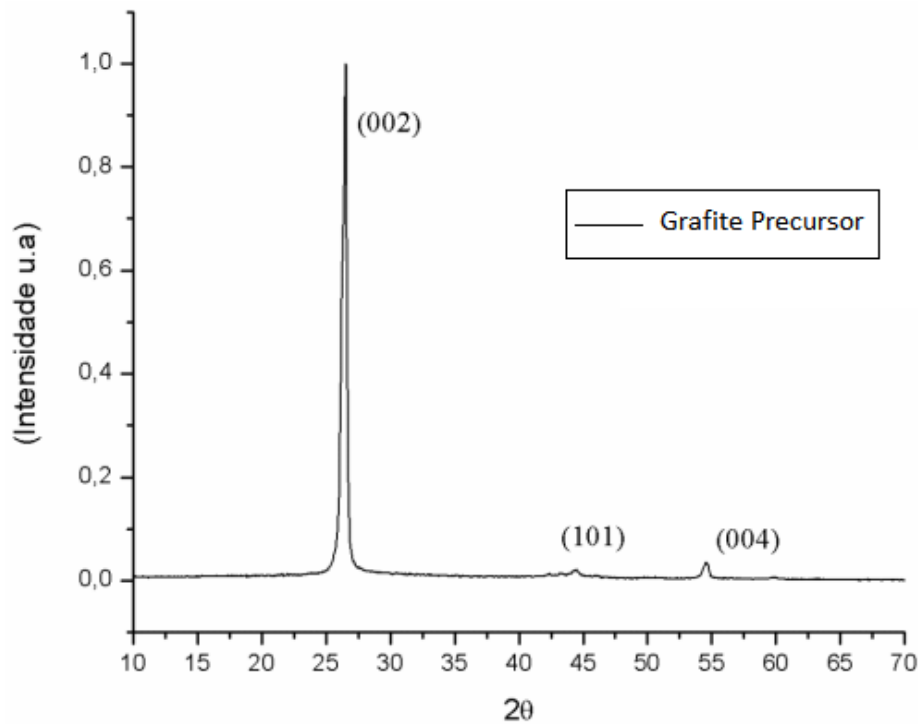
	VIDRARIA (g)	VIDRARIA + MATERIAL(g)	MASSA _{AMOS.} (g)	CONC. (g/L)
A1	12,7720	12,7993	0,0274	2,74
A2	13,1181	13,1457	0,0276	2,76
A'1	11,6559	11,6834	0,0275	2,75
A'2	13,0809	13,1085	0,0276	2,76
A''1	13,3117	13,3394	0,0277	2,77
A''2	11,6490	11,6769	0,0275	2,75

A gravimetria mostrou que a solução de óxido de grafite sintetizada apresenta uma concentração homogênea, sendo possível produzir os filmes compósitos a partir da solução de GO, utilizando a equação descrita na seção 3.2.3, sem ser necessária secagem adicional para produção dos compósitos poliméricos.

3.1.2. Difratomia de Raios – X

Na análise de DRX comparou-se o óxido de grafite com o padrão do grafite (JCPDS 75-2078, 3.354 \AA). No difratograma do grafite precursor (Figura 7), observa-se a existência de picos em 2θ $26,5^\circ$ e $54,6^\circ$, que correspondem aos planos de difração (002) e (004), relativos aos planos basais do grafeno (planos perpendiculares ao eixo c), além disso, verifica-se a presença do plano (101) em 2θ $44,5^\circ$. Estes picos são característicos do grafite cristalino tridimensional (YU et al, 2016).

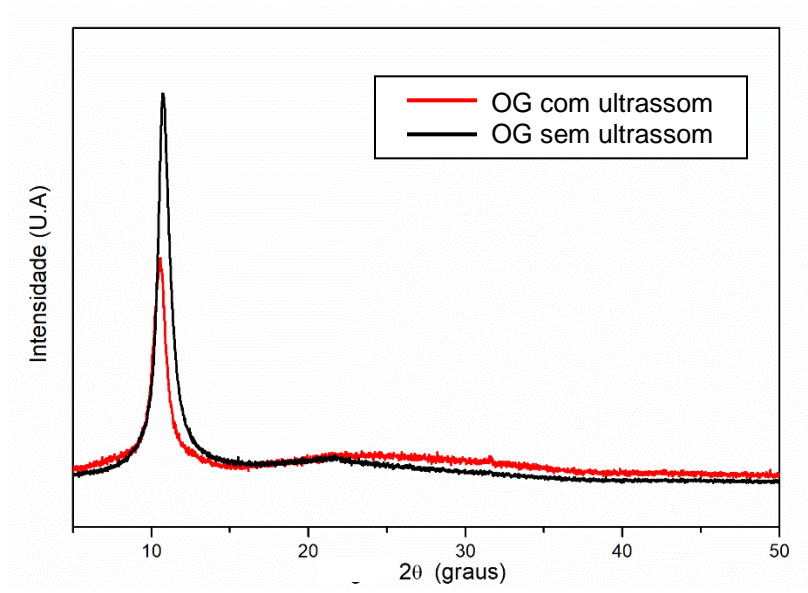
Figura 7 - Difrátograma de raios – X do grafite precursor



Fonte: AUTOR.

A Figura 8 mostra o difratograma de raios X, com as curvas normalizadas em referência a banda localizada no material sem ultrassom em 22° , do óxido de grafeno que foi submetido ao processo de ultrassom e o óxido de grafeno que não passou por este processo.

Figura 8 - Difratoograma de raios – X da amostra de óxido de grafeno com ultrassom e de óxido de grafeno sem ultrassom.



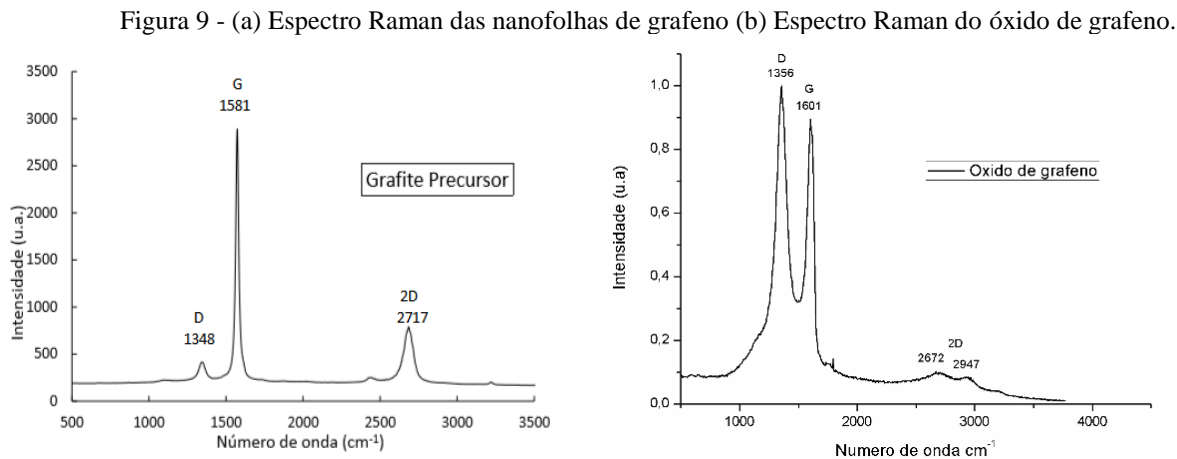
Fonte: AUTOR.

Nota – se que o pico em $26,5^\circ$ não está presente, sugerindo que o processo de tratamento ácido foi suficiente para oxidar 100% da estrutura gráfitica. Observa – se o deslocamento do plano (002) para ângulos menores, uma característica do processo de intercalação de grupos funcionais nas folhas do grafeno. Esse deslocamento mostra que existe um incremento na distância interplanar do grafite. O pico do plano (002) referente a 2Θ 11° , apresenta como característica distâncias interplanares em torno de 0,8 nm. Essa distância é consideravelmente superior a separação característica das camadas de grafeno em um material gráfitico que é de 0,344 nm. Isso ocorre, porque, no processo oxidativo há formação de grupos oxigenados como, ácido carboxílico, grupos fenólicos e hidroxila, entre as camadas do material (MARASCHIN, 2016). O DRX do óxido de grafite sem o processo de ultrassom apresenta um pico intenso em 2Θ 11° , enquanto o material que passou pelo processo de ultrassom apresenta um pico com uma diminuição significativa dessa intensidade, essa redução ocorre, possivelmente, devido a esfoliação do óxido de grafite em poucas camadas, resultando em uma nova estrutura de banda amorfa entre 20° e 35° .

3.1.3. Espectroscopia Raman

Na Figura 9(a) é possível observar as principais características dos espectros Raman de carbonos são os chamados picos G e D, que estão em torno de 1560 e 1360 cm^{-1} , respectivamente para excitação visível (DAS et al, 2008) e outros poucos harmônicos de segunda

ordem (FERRARI et al, 2006). A banda G e D remetem ao espalhamento de primeira ordem do modo vibracional E_{2g} das folhas de grafite (YANG et al, 2013) e os defeitos estruturais (modos de desordem), respectivamente. Essas desordens do pico D caracterizam o espalhamento induzido por fônons na região de descontinuidade, que compreendem os defeitos, as arestas, os limites de cristais (FERRARI et al, 2006). O pico mais acentuado da harmônica de segunda ordem está em torno de 2700 cm^{-1} conhecido como pico 2D. Esse pico apresenta a estrutura de empilhamento das folhas de grafeno na extensão do eixo c (perpendicular), e essa estrutura, incorpora o número de camadas e o grau de cristalinidade (DAS et al, 2008). Quando há um aumento no número de camadas, para valores de 10 ou mais camadas, as curvas do pico 2D apresentam alargamento no pico (abaulamento), além de um deslocamento do pico para comprimentos de ondas maiores.



Fonte: AUTOR.

Na Figura 9(b), o espectro Raman evidencia uma diferença na intensidade de pico e na largura da meia altura das bandas D e G quando comparado ao espectro do grafite precursor. Com o incremento de grupos oxigenados na estrutura do material tem-se, conseqüentemente, o aumento do grau de desordem estrutural, uma vez que a presença de defeitos gerados no processo de esfoliação química introduz descontinuidades em sua estrutura cristalina, que altera as vibrações do espectro Raman. O pico G apresenta alta intensidade, devido a presença de vibrações de carbono sp^3 no plano gráfico basal (FERRARI et al, 2006). O pico D tem o aumento de intensidade causado pelas várias formas de defeitos gerados no processo de oxidação, que incluem, ácidos carboxílicos residuais, epóxios ou cetonas, indicando um material

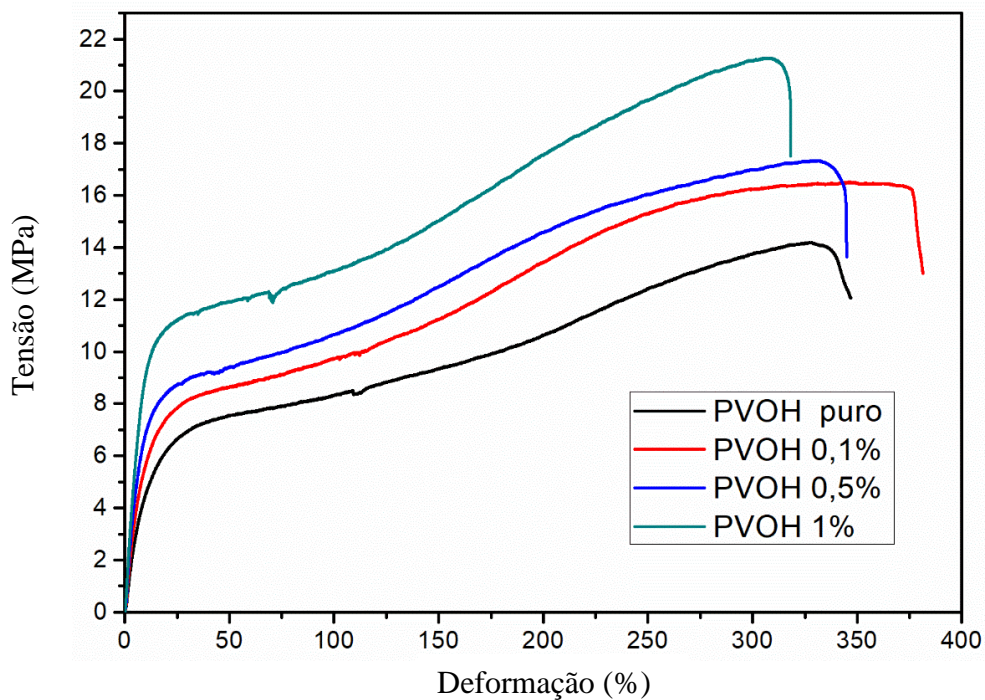
estruturalmente desorganizado. Para o pico 2D, tem-se uma baixa intensidade e amplitude, sendo possível visualizar apenas traços desse pico.

3.2. Caracterização do nanocompósito polimérico

3.2.1. Propriedades Mecânicas

A Figura 10 apresenta o gráfico de tensão-deformação do PVOH puro e seus respectivos compósitos com 0,1 % m/m, 0,5 % m/m e 1 % m/m de óxido de grafeno.

Figura 10 - Curvas de tensão-deformação do PVOH com diferentes cargas de grafeno.



Fonte: AUTOR.

O incremento do óxido de grafeno a matriz polimérica tem como objetivo melhorar propriedades mecânicas. No ensaio de tensão-deformação as curvas mostraram efeito na propriedade de resistência à tração dos compósitos. O PVOH puro apresentou, uma menor resistência à tração quando comparado com o compósito com 0,1 % m/m, 0,5 % m/m e 1,0 % m/m. As Tabelas 2 e 3, apresentam os respectivos valores das médias das tensões e deformações das amostras.

Tabela 2 - Valores das tensões dos filmes.
Fonte: AUTOR.

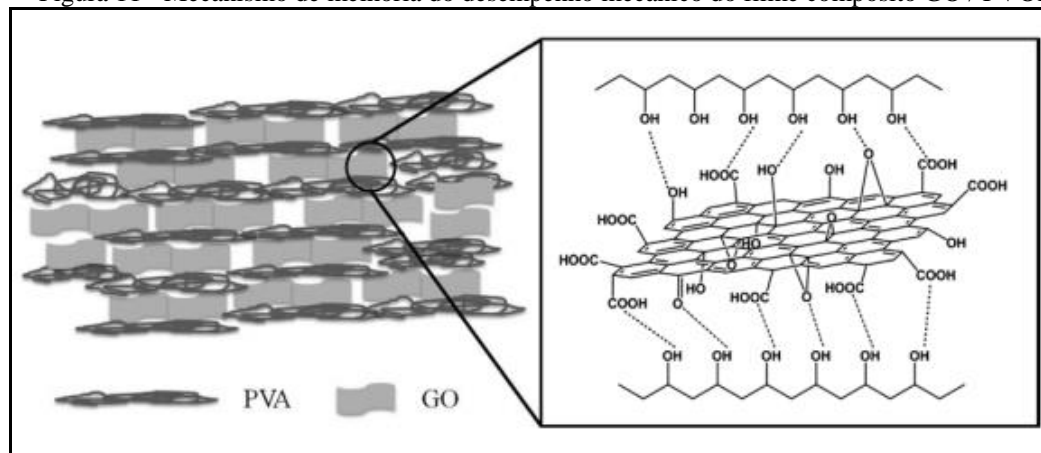
Material	Tensão Máxima (Média) MPa	Desvio Padrão
PVOH puro	14,19	1,35
PVOH 0,1 % OG	16,46	0,63
PVOH 0,5% OG	17,34	1,63
PVOH 1,0% OG	21,28	1,08

É evidente que ao incorporar o óxido de grafeno na matriz polimérica os compósitos exibem uma tendência de melhoria quanto a sua resistência à tração. A resistência à tração do compósito contendo 0,1 % m/m apresentou um aumento da resistência à tração em 16%. A tendência crescente do valor de resistência a tração é notada com o aumento da carga. Para o PVOH 0,5% GO e o PVOH 1,0% OG tem-se um aumento de 22,2% e 50%, respectivamente, na resistência à tração.

Nota-se no gráfico tensão-deformação, Figura 10, que com a adição de uma baixa carga de óxido de grafeno (0,1% e 0,5% de GO) há um aumento sutil na tensão máxima dos compósitos. Isso leva a inferir que se deve ter uma quantidade mínima (ZHAO et al, 2010) de carga, para que haja uma interação eficiente entre a carga e a matriz polimérica e, conseqüentemente, um aumento significativo nas suas propriedades mecânicas.

No compósito GO/PVOH as cadeias hidrofílicas de PVOH (Figura 11) servem para favorecer uma rede de ligação de hidrogênio extensa e integral. Os grupos hidroxila do PVOH formam ligações de hidrogênio. Quando o conteúdo da carga de GO for o mínimo suficiente, e as folhas GO forem completamente envoltas por cadeias de PVOH, a resistência à tração do compósito PVOH / GO correspondente aumenta (CHENG-AN et al, 2017).

Figura 11 - Mecanismo de melhoria do desempenho mecânico do filme compósito GO / PVOH.



Fonte: CHENG-AN et al, 2017.

Tabela 3 - Valores das deformações dos filmes.
Fonte: AUTOR.

Material	Deformação (%)	Desvio Padrão
PVOH puro	326,10	62,71
PVOH 0,1% GO	372,12	46,60
PVOH 0,5% GO	331,08	47,34
PVOH 1,0% GO	307,72	12,22

Todos os filmes apresentaram deformações superiores a 300% (Tabela 3), inclusive os compósitos com a maior porcentagem de óxido de grafeno (1,0 % m/m). No entanto, um alto desvio padrão da deformação dos compósitos inviabilizou qualquer conclusão sobre a influência do óxido de grafeno na ductilidade do material.

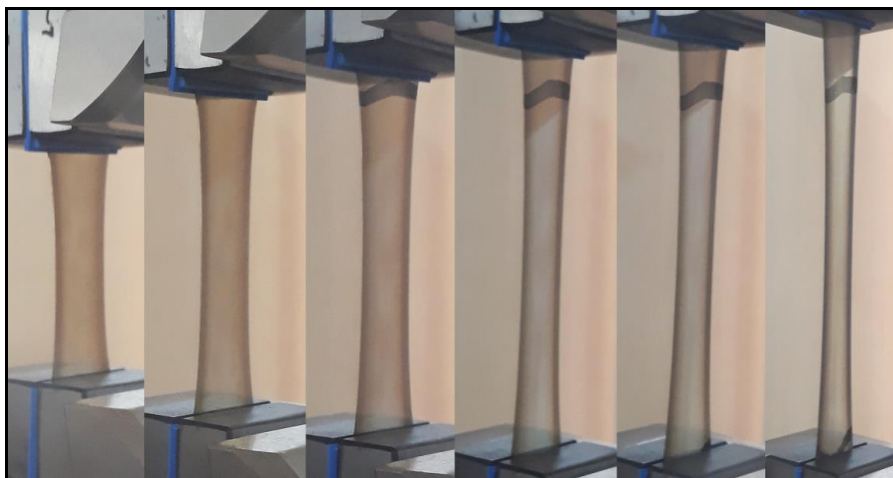
O tracionamento do material produz uma tensão que leva a mobilidade da cadeia. Após superação da tensão crítica inicia-se um fluxo que tende a ser constante, até que a fase amorfa comece a se orientar e se alinhar em direção à carga aplicada, apresentando o *strain-hardening*, indicado no gráfico tensão *versus* deformação (Figura 10), que aumenta a resistência do material devido a cristalização durante o processo de tração (MEIJER;GOVAERT, 2005).

3.2.1.1. Propriedades Ópticas – Ensaio de Tração

A Figura 12 mostra o comportamento do filme compósito OG/PVOH durante o ensaio de tração. Nota-se que durante o ensaio mecânico ocorre um esbranquiçamento do corpo-de-prova,

indicando rearranjos nas cadeias poliméricas ocorridos durante o processo de deformação, decorrente da energia proveniente do estímulo aplicado. As regiões amorfas do PVOH se orientam de modo que se tem o aumento da ordem e regularidade espacial da molécula facilitando o empacotamento. A linearidade gerada na cadeia favorece, assim, a cristalinidade. A estrutura cristalina dos polímeros está associada a uma organização das longas cadeias poliméricas em uma escala nanométrica.

Figura 12 - Aumento da cristalinidade no compósito polimérico.



Fonte: AUTOR.

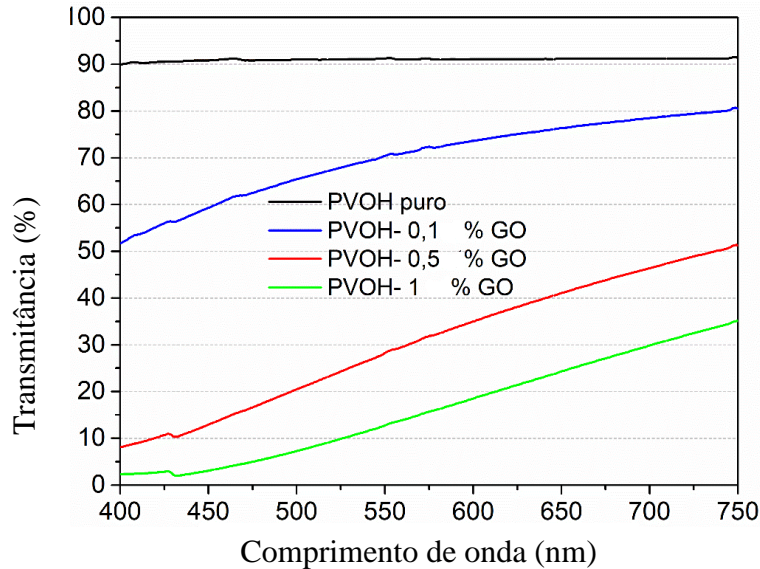
Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência a abrasão, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de utilização etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura e claridade óptica (CANEVAROLO, 2006).

3.2.2. Análise na região do UV-vis

A Figura 13 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis (transmissão) de filmes de PVOH puro, OG/PVOH com diferentes teores de OG (0,1 % m/m, 0,5 % m/m e 1 % m/m) foram estudados nas regiões do espectro visível, entre 400-750 nm. Os filmes usados para medições de propriedades ópticas foram preparados para ter espessura de 0,25 a 0,3 mm. Como esperado, o PVOH puro apresentou alta transparência nos comprimentos de onda de 400 a 750 nm. Como mostrado na figura 13, o filme de OG/PVOH 0,1 % m/m exibe alta transparência na região próxima ao infravermelho, enquanto a transmitância diminui gradualmente em direção à

região UV. Para os filmes com maiores teores de OG (0,5 % m/m e 1 % m/m) o comportamento é similar, no entanto, há uma redução significativa da transmitância dos filmes, chegando a um valor que 10% para o OG/PVOH 0,5%; quase não há transmitância para o filme de 1% m/m OG, próximo do UV. Essa maior transmitância próxima a região do infravermelho era esperada devido a presença dos grupos oxigenados incorporados ao material no processo de oxidação do grafite.

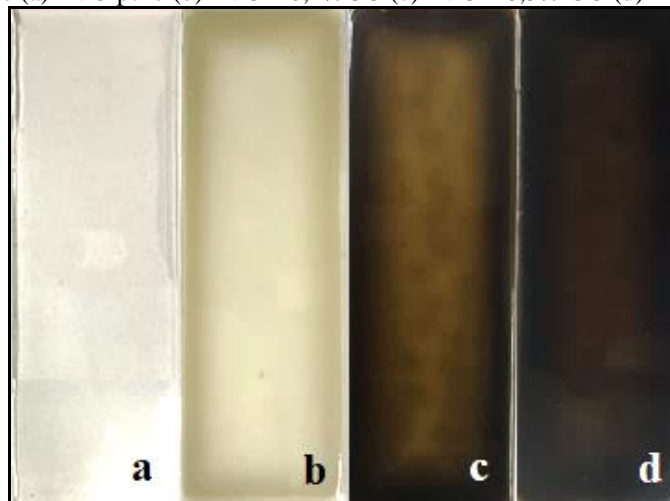
Figura 13 – Espectros de absorção do UV-vis do filme de PVOH puro e dos filmes compósitos.



Fonte: AUTOR.

As Figuras 14a, 14b, 14c e 14d apresentam a coloração dos filmes de PVOH puro, PVOH 0,1 % m/m GO, PVOH 0,5 % m/m GO e PVOH 1 % m/m, respectivamente.

Figura 14 - Filme de (a) PVO puro (b) PVOH 0,1%GO (c) PVOH 0,5% GO (d) PVOH 1,0% GO.



Fonte: AUTOR.

4 CONCLUSÃO

Foi demonstrada uma eficiente síntese do grafite em óxido de grafite, utilizando-se o método Hummers modificado, através de um processo acessível e de fácil replicabilidade. Os compósitos poliméricos de OG/PVOH foram produzidos com sucesso, demonstrando que os filmes de OG/PVOH podem ser facilmente fabricados por um método simples de processamento em solução aquosa. Os compósitos preparados exibiram interações entre o polímero e o reforço devido a presença dos grupos oxigenados do OG. Os materiais com cargas de 0,1 % m/m, 0,5 % m/m e 1,0 % m/m mostraram-se superiores ao polímero puro em suas propriedades mecânicas. O reforço com o óxido de grafeno resultou em aumentos de até 50% na resistência à tração, em relação ao PVOH puro. Este estudo abre uma nova rota para otimizar a estrutura de interface e melhorar, de modo abrangente, o desempenho de nanocompósitos de polímero/óxido de grafeno.

5 PERSPECTIVAS

O estudo apresentado encontra-se em fase inicial, pesquisas futuras estão sendo colocadas em pauta para o desenvolvimento e obtenção de um material com características mecânicas e morfológicas inovadoras.

A análise de difratometria de raios-X apresentou, como esperado, curvas com intensidades distintas para as amostras com ultrassom e sem ultrassom. Para estudos futuros, serão aprofundadas as análises de DRX, avaliando-se a influência da potência do ultrassom na alteração estrutural do óxido de grafeno.

Já se encontra em estudo a reticulação dos compósitos OG/PVOH com ácido cítrico para aplicações em filtros e membranas de dessalinização, uma vez que, esse compósito polimérico é hidrossolúvel.

Por fim, será desenvolvido estudo para obtenção de soluções de OG/PVOH que apresentem coloração mais transparente e esteticamente mais apresentáveis, para possível utilização deste compósito em embalagens alimentícias.

REFERÊNCIAS

AJJI, Z. Preparation of poly (vinyl alcohol) hydrogels containing citric or succinic acid using gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, 74 (1), p. 36–41 2005. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/229250435_Preparation_of_polyvinyl_alcohol_hydrogels_containing_citric_or_succinic_acid_using_gamma_radiation. Acesso em: 30 Jan 2019.

ARANTES, S. C. V. **Filmes baseados em PVOH e grafeno para aplicações biomédicas**. Dissertação de mestrado (Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros) – Universidade do Minho, 2018. Disponível em: https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/55235/3/68510_Sara%2BCristina%2BVintena%2BArantes_Dissertacao_2018.pdf. Acesso em: 07 Jan 2019.

BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/nl0731872>. Acesso em: 14 Fev 2019.

BOLOTIN, K. I. et al. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. **Solid State Communications**, v. 146, n. 9–10, p. 351–355, 2008. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/0802.2389>. Acesso em: 12 Fev 2019.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2º ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CHEN, T. et al. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 188, p. 12051, 2009. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/188/1/012051/pdf>. Acesso em: 19 Jan 2019.

CONTE, A. et al. Development of immobilized lysozyme based active film. **Journal of Food Engineering**, v.78, n.3, 741–745, 2007. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/222135433_Development_of_immobilized_lysozyme_based_active_film. Acesso em: 06 Jan 2019.

CHENG-AN, T. et al. Mechanical Properties of Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol Composite Film. **Polymers and Polymer Composites**, v.25, n.1, p. 11-15, 2017. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/096739111702500102#>. Acesso em: 03 Jan 2019.

DAS, A. et al. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. **Nature nanotechnology**, p. 210-215, 2008. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nnano.2008.67?draft=collection>. Acesso em: 09 Fev 2019.

DAVE, H. K.; NATH, K. Graphene oxide incorporated novel poly vinyl alcohol composite membrane for pervaporative recovery of acetic acid from vinegar wastewater. **Journal of Water Process Engineering**. p. 124–134, 2016. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-0a96a28b-9667-3e62-be21-09549f24de28>. Acesso em: 02 Fev 2019.

DE OLIVEIRA, E. H. C. **Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos**. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Recife, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/24734>. Acesso em: 08 Jan 2019.

DOMINGUES, S. H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/36578/R%20-%20T%20-%20SERGIO%20HUMBERTO%20DOMINGUES.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 23 Mar 2019.

FERRARI, A.C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, p. 187401, 2006. Disponível em: <http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/fullpub/37%20Phys%20Rev%20Lett%2097%20187401%202006.pdf>. Acesso em: 07 Mar 2019.

FINCH, C. A. **Polyvinyl alcohol development**. Wiley, New York, 1992.

GÓMEZ, N. C. et al. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets. **Nano Letters**, v. 8, n. 7, p. 2045–2049, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl801384y>. Acesso em: 29 Mar 2019.

HASIMI, A. et al. Transport of water in polyvinyl alcohol films: Effect of thermal treatment and chemical crosslinking. **European Polymer Journal**, v.44, n.12, p.4098– 4107, 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/244062906_Transport_of_water_in_polyvinyl_alcohol_films_Effect_of_thermal_treatment_and_chemical_crosslinking. Acesso em: 21 Abr 2019.

HUMMERS, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01539a017>. Acesso em 23 Jan 2019.

IMAM S, H. et al. Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of poly (vinyl alcohol), cornstarch, and lignocellulosic fiber. **Journal of Polymers and the Environment**, v.13, p. 47–55, 2005. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-004-1215-6>. Acesso em: 04 Abr 2019.

LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18635798>. Acesso em: 09 Abr 2019.

LI, J. et al. Ultrasonic-assisted synthesis of phosphorus graphene oxide/poly (vinyl alcohol) polymer and surface resistivity research of phosphorus graphene oxide/poly (vinyl alcohol) film. **Ultrason. Sonochemistry**, p. 277–285, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/311550488_Ultrasonic-assisted_synthesis_of_phosphorus_graphene_oxidepoly_vinyl_alcohol_polymer_and_surface_resistivity_research_of_phosphorus_graphene_oxidepoly_vinyl_alcohol_film. Acesso em: 23 Jan 2019.

MALLAKPOUR, S. et al. Surface functionalization of GO, preparation and characterization of PVA/TRIS-GO nanocomposites. **Polymer**, p.140-150, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238611530361X>. Acesso em: 22 Mar 2019.

MANSUR, H. S. et al. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering: C**, v.28, n.4, p.539–548, 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/248281405_FTIR_spectroscopy_characterization_of_poly_vinyl_alcohol_hydrogel_with_different_hydrolysis_degree_and_chemically_crosslinked_with_glutaraldehyde. Acesso em: 27 Fev 2019.

MARASCHIN, T.G. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/8749/432b4d48f42e213879745672d6bfc016176e.pdf>. Acesso em: 09 Mar 2019.

MEIJER, H.E.H.; GOVAERT, L. E. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. **Progress Polymer Science**, v. 30, n.8 p. 915-938, 2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/222697818_Meijer_H_E_H_Govaert_L_E_Mechanical_performance_of_polymer_systems_the_relation_between_structure_and_properties_Prog_Poly_m_Sci_30_915-938. Acesso em: 01 Abr 2019.

NOVOSELOV, K. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666–669, 2004. Disponível em: http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/pdf/mesoscopic/publications/graphene/Science_2004.pdf. Acesso em: 23 Jan 2019.

PARK, S.; RUOFF, RS. Chemical methods for the production of graphene. **Nat Nanotechnol**, v.4, n.4, p. 217-224, 2009. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19350030>. Acesso em: 07 Abr 2019.

SALT, Y. et al. Pervaporation separation of ethyl acetate– water mixtures through a crosslinked poly (vinyl alcohol) membrane. **Vacuum**, v.79, p.215–220, 2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/229300644_Pervaporation_separation_of_ethylacetate-water_mixtures_through_a_crosslinked_polyvinylalcohol_membrane. Acesso em 24 Mar 2019.

SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. A. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. **Int. J. Renew. Energy Environ. Eng**, v.2, n.01, p. 58-63, 2014. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/ce1c/998e6424e6080825b009d0aebba21d96d715.pdf>. Acesso em: 22 Mar 2019.

SHI, R. et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v.74, p.763–770, 2008. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.538.7219&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 24 Mar 2019.

STOLLER, M. D. et al. Graphene-Based Ultracapacitors. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl802558y>. Acesso em 11 Fev 2019.

WANG, S. et al. Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v.103, p.94–99, 2014. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24528705>. Acesso em: 05 Abr 2019.

XU, S. et al. Nanocellulose-assisted dispersion of graphene to fabricate poly (vinyl alcohol)/graphene nanocomposite for humidity sensing. **Composite Science Technology**, v.131, p. 67–76, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353816304122>. Acesso em: 22 Mar 2019.

YANG, X. et al. Adsorption of naphthalene and its derivatives on magnetic graphene composites and the mechanism investigation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 422, p. 118-125, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/236661230_Adsorption_of_naphthalene_and_its_derivatives_on_magnetic_graphene_composites_and_the_mechanism_investigation. Acesso em: 29 Jan 2019.

YU, A. et al. Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 30, p. 9902–9908, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja062041m>. Acesso em: 22 Mar 2019.

YU, C. et al. Facile Access to Graphene Oxide from Ferro-Induced Oxidation. **Scientific Reports** 6, n. 17071, 2016. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep17071>. Acesso em: 21 Fev 2019.

ZHAO, X. et al. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly (vinyl Alcohol) Composites. **Macromolecules**, v. 43, n. 5, p. 2357–2363, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma902862u>. Acesso em: 09 Abr 2019.

ZICA, A. S. **Esfoliação eletroquímica, deposição eletroforética e caracterização de nanofolhas de óxido de grafite**. (Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013. Disponível em: <http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/4265/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 07 Jan 2019.

ZHOU, G. et al. Graphene-oxide modified poly vinyl alcohol as microbial carrier to improve high salt wastewater treatment. **Materials Letters**, v.156, p. 205–208, 2015. Disponível em: <https://eprints.lanacs.ac.uk/id/eprint/75675/>. Acesso em: 02 Abr 2019.